

Université des Sciences et Technologies de Lille

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

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

dans la discipline : Science des Matériaux

préparée au Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux

et présentée par

Laurent Holliger

Modélisation à l'échelle atomique des transformations de phase dans le système H-Zr

Directeurs de thèse : Rémy Besson et Alexandre Legris

Soutenue le 22 juin 2010
devant un jury composé de :

Pr. Joseph Morillo
Dr. Stéphane Bernard
Pr. Marcel Sluiter
Dr. Rémy Besson
Pr. Alexandre Legris

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Rémy Besson, pour nos discussions quotidiennes, son énorme travail de programmation, et toute l'aide qu'il a pu m'apporter durant ces trois années de thèse. Sa grande disponibilité et son enthousiasme ont fait de ce premier travail de recherche une expérience agréable et enrichissante.

J'aimerais aussi remercier mon co-directeur de thèse, Alexandre Legris, pour son aide et ses idées judicieuses qui ont débloqué le travail à un moment crucial.

Je remercie Joseph Morillo et Hao Tang pour m'avoir transmis le goût de la recherche lors de deux stages sur la simulation numérique. Joseph Morillo m'a de plus permis de trouver un sujet de thèse intéressant et a eu la gentillesse d'être l'un des rapporteurs de cette thèse.

Je remercie Stéphane Bernard qui, malgré des délais très courts, a bien voulu être le deuxième rapporteur de cette thèse.

Je remercie Marcel Sluiter qui a fait le voyage depuis la Hollande pour faire partie de mon jury, et qui a apporté à ce travail son expertise reconnue.

J'aimerais aussi remercier Chris Wolverton, qui a très aimablement répondu à mes questions sur la méthode des développements en amas à base mixte.

Je remercie le groupe « scorpions », dont l'une des chansons m'a aidé à prendre la décision de poursuivre mes études à 18 000 kilomètres de chez moi, ce qui m'a conduit finalement à obtenir le grade de docteur.

Je remercie enfin chaleureusement mon père, ma mère et mon frère qui m'ont beaucoup soutenu pendant toutes mes études.

Table des matières

1	Le système hydrogène-zirconium : état des connaissances	9
1.1	Le zirconium et ses alliages	9
1.1.1	Généralités	9
1.1.2	Les alliages Zircaloy	11
1.2	Le système hydrogène-zirconium	12
1.2.1	La phase α	12
1.2.2	La phase β	15
1.2.3	L'hydrure γ	16
1.2.4	L'hydrure δ	17
1.2.5	L'hydrure ϵ	18
1.2.6	Séquence de précipitation	19
1.3	L'hydrure ζ	20
1.4	Conclusion	23
2	Premier développement en amas pour H-Zr : interactions localisées	25
2.1	Introduction	25
2.2	Méthodes d'amas dans l'espace direct	26
2.2.1	Principe	26
2.2.2	Ajustement des coefficients	27
2.2.3	Sélection des amas	29
2.2.4	Développements en amas invariants	30
2.2.5	Validation mutuelle	30
2.3	Application	31
2.3.1	Amas et développements invariants	31
2.3.2	Ensemble de structures	33
2.3.3	Développements en amas optimaux	35
2.4	Discussion	38
2.5	Conclusion	40
3	Etats fondamentaux du système H-Zr	43
3.1	Introduction	43
3.2	Méthodes	43
3.2.1	Approche de Monte Carlo Metropolis	43

3.2.2	Approximation des défauts ponctuels indépendants	46
3.2.3	Démixtion	47
3.3	Etats fondamentaux	48
3.3.1	Développement de paires : R_3^3	48
3.3.2	Influence des triplets : R_4^4	50
3.3.3	Développements complexes : R_5^4 et R_6^4	51
3.4	Optimisation de l'ensemble de structures	51
3.4.1	Procédure d'autocohérence	51
3.4.2	Première itération	53
3.4.3	Deuxième itération	54
3.4.4	Troisième itération	55
3.5	Discussion	56
3.6	Conclusion	59
4	Analyse critique de l'invariance	61
4.1	Position du problème	61
4.2	Méthodes de recherche heuristique	62
4.2.1	Algorithme de Monte Carlo Métropolis	62
4.2.2	Algorithmes génétiques	63
4.2.3	Approche bayésienne	64
4.3	Exploration heuristique des familles R_n^p	64
4.3.1	Recherche d'un développement en amas optimal non invariant	64
4.3.2	Etats fondamentaux	67
4.3.3	Recherche heuristique et procédure autocohérente	69
4.4	Développements en paires	71
4.5	Conclusion : pertinence de l'hypothèse d'invariance	71
5	Interactions à longue portée	75
5.1	Introduction	75
5.1.1	Contexte	75
5.1.2	Développement en amas à base mixte	76
5.2	Formalisme d'amas dans l'espace réciproque	80
5.2.1	Généralités	80
5.2.2	Prise en compte des symétries cristallines	81
5.2.3	Détermination des coefficients énergétiques	82
5.3	Mise en œuvre	82
5.3.1	Sélection des points \vec{k}	82
5.3.2	Premier ajustement	82
5.4	Affinement du modèle réciproque	85
5.4.1	Ajout de multiplets	85
5.4.2	Utilisation de poids	87
5.5	Discussion	88

5.6	Conclusion	91
6	Inhomogénéités structurales	93
6.1	Introduction	93
6.2	Structures multicouches et développements en amas	94
6.2.1	Mise en œuvre	94
6.2.2	Application aux modèles existants	95
6.3	Affinement du modèle réciproque	96
6.3.1	Procédure générale	96
6.3.2	Importance de la règle de somme sur les coefficients	97
6.3.3	Application	99
6.4	Multicouches et interfaces dans H-Zr	101
6.4.1	Rôle des interfaces	101
6.4.2	Interfaces dans le système H-Zr	104
6.5	Conclusion	104
7	Propriétés thermodynamiques du système H-Zr cohérent	107
7.1	Introduction	107
7.2	Aspects techniques	108
7.3	Propriétés thermodynamiques : modèle direct	109
7.3.1	Phases stables	109
7.3.2	Comportement thermique des composés stables	113
7.4	Propriétés thermodynamiques : modèle réciproque	114
7.4.1	Modèle initial	114
7.4.2	Effet de l'affinement des coefficients	118
7.4.3	Rôle des variants "chimiques" de multicouches	123
7.5	Conclusion	125
A	Coordonnées des amas du système H-Zr	129
B	Structures-amas	133
C	Complément sur les développements réciproques	135
C.0.1	Formulation de l'énergie de paires	135
C.1	Expression de l'énergie de déformation de cohérence dans le cas cubique	137
D	Annexe : Relations de symétrie	139
D.1	Symétrie dans le plan basal	139
D.1.1	Maillage 222	139
D.1.2	Maillage 442	139
D.2	Symétrie suivant \vec{c}	139
D.2.1	Maillage 224	139
D.3	Résumé	140
D.3.1	Maillage 222	140

D.3.2	Maillage 442	140
D.3.3	Maillage 224	140
E	Calcul de l'énergie élastique de volume d'un précipité	141

Introduction

Les besoins de la France en électricité n'ont cessé d'augmenter depuis la première apparition de l'électricité domestique à la fin des années 1880. De l'éclairage public à l'alimentation des machines industrielles et des ordinateurs, elle est indispensable à la technologie moderne. Alors que sa production a été triplée entre 1973 et 2007, la nécessité de produire de l'électricité plus propre et moins chère (la crise du pétrole faisant baisser la rentabilité des centrales thermiques classiques) a conduit la France à développer les centrales nucléaires, devenant le deuxième producteur mondial d'électricité "nucléaire".

Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) utilisent des alliages de zirconium afin de confiner l'oxyde d'uranium dans les gaines combustibles (Fig. 1). Le choix de ce matériau est motivé par sa résistance à l'irradiation et à la corrosion, même à haute température et sous pression, à sa bonne tenue mécanique, et enfin à sa faible absorption des neutrons thermiques (ce qui favorise la réaction de fission nucléaire). En fonctionnement, les gaines combustibles sont plongées dans de l'eau sous une pression d'environ 155 bars à une température comprise entre 300°C et 350°C. Les principaux alliages de zirconium utilisés sont le Zircaloy 4 (le plus utilisé), le Zr-1%Nb ($M5^{TM}$) et le Zr-Sn-Nb-Fe ($Zirlo^{TM}$). La gaine combustible est oxydée par l'eau, produisant de la zircone ZrO_2 et du dihydrogène dont une partie est absorbée dans le matériau. Des phases d'hydrures précipitent dans l'alliage lorsque la composition en hydrogène dépasse la limite de solubilité.

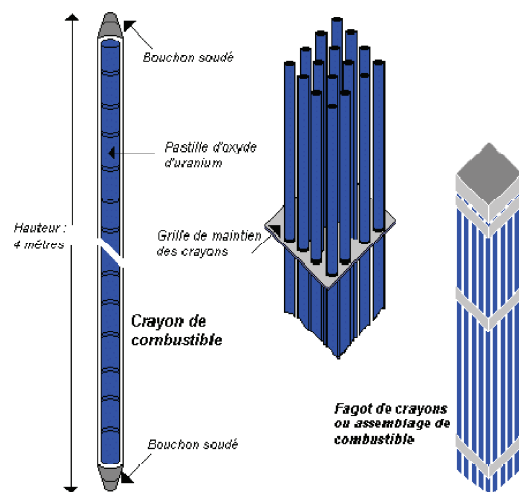


FIG. 1 – Schéma d'un assemblage de gaines combustibles.

Après utilisation, l' "assemblage combustible" (un ensemble de gaines combustibles) est

placé dans des piscines avant d'être soit retraité soit entreposé pour une longue durée. L'entreposage de longue durée pose le problème de la tenue mécanique des assemblages sur le long terme afin d'éviter toute contamination radioactive. Ce risque dépend de l'évolution des propriétés de l'alliage de zirconium dans les conditions de stockage. L'entreposage des assemblages est toutefois une solution provisoire et l'industrie du nucléaire tend à réutiliser au maximum l'oxyde d'uranium encore présent dans les assemblages.

Que ce soit en fonctionnement ou à l'entreposage, les alliages de zirconium doivent conserver de bonnes propriétés mécaniques malgré la précipitation des hydrures, afin que les assemblages de gaines combustibles puissent d'une part être exploités plus longtemps au sein des réacteurs nucléaires et d'autre part puissent être entreposés sans risque de fissure. La tenue des alliages de zirconium sous les divers environnements qu'ils vont rencontrer pendant leur utilisation et leur entreposage est donc un enjeu crucial pour la technologie nucléaire civile.

De nombreuses études expérimentales ont montré le rôle fragilisant des hydrures dans le zirconium, rôle qui varie en fonction de leur répartition, leur orientation et leur morphologie. La caractérisation de ces hydrures et la compréhension de leurs mécanismes de formation doit donc permettre un meilleur contrôle de la durabilité des gaines combustibles. Si les phases stables du système hydrogène-zirconium (H-Zr) sont maintenant bien connues, leurs mécanismes de précipitation et les hydrures métastables présents dans les alliages recèlent encore de nombreux points d'ombre. Ainsi, un nouvel hydrure métastable ayant la particularité d'être cohérent avec le cristal de zirconium a été découvert en 2008 [1]. Les changements de phase comportant souvent une étape intermédiaire cohérente, cette découverte laisse entrevoir l'espoir d'une percée dans la compréhension des mécanismes de précipitation dans H-Zr. La caractérisation expérimentale d'hydrures intermédiaires présentant de nombreuses difficultés (en raison de leur grande instabilité), la simulation numérique du système H-Zr cohérent constitue une méthode efficace pour l'étude des premières étapes de la précipitation des hydrures dans les alliages de zirconium.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail, dédié à l'élaboration de modèles énergétiques d'amas pour le système H-Zr cohérent. L'accent sera mis sur les divers aspects méthodologiques nécessaires pour garantir une rigueur suffisante à la démarche. Les modèles obtenus seront alors employés à la détermination des hydrures métastables, fournissant des indications sur les possibles séquences de précipitation dans les alliages de zirconium en présence d'hydrogène.

Chapitre 1

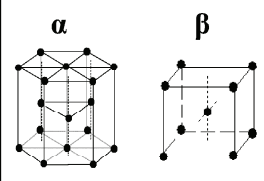
Le système hydrogène-zirconium : état des connaissances

1.1 Le zirconium et ses alliages

1.1.1 Généralités

Le zirconium a été identifié pour la première fois, sous forme d'oxyde, en 1789, par Martin Heinrich Klaproth, qui l'a extrait du zircon (ZrSiO_4). Sa forme métallique fut découverte en 1824 par Jöns Jacob Berzelius. Il appartient à la période IV et à la deuxième série des métaux de transition du tableau périodique des éléments. Ses propriétés en ont fait un matériau précieux pour l'industrie nucléaire (Tab. 1.1), grâce à sa résistance à la corrosion, à sa bonne tenue aux hautes températures (avec une température de fusion égale à 1850 °C), et à sa faible section de capture neutronique le rendant virtuellement transparent aux neutrons lents. Cette dernière propriété permet de ne pas gêner la réaction nucléaire, et les deux autres citées garantissent la tenue du matériau dans les conditions régnant à l'intérieur du réacteur, la gaine combustible en alliage de zirconium étant soumise à une température de 300 à 350 °C sous une pression de 155 bar.

Le zirconium métallique, dans les conditions standard, se présente sous une phase hexagonale compacte nommée α et se transforme en une phase cubique centrée β à 863°C (température admise dans [2] à pression atmosphérique). La phase α (Fig. 1.2) présente un rapport $\frac{c}{a}$ égal à 1.593, ce qui est légèrement inférieur au rapport idéal d'une structure hexagonale ($2\sqrt{\frac{2}{3}}$) $\simeq 1.633$. Le Zr α possède deux types de sites d'insertion possibles, tétraédrique (quatre sites par maille primitive) et octaédrique (deux sites par maille primitive). Les valeurs des rayons de l'hydrogène et de l'oxygène tendent à indiquer qu'ils ne peuvent respectivement occuper que les positions tétraédriques et octaédriques (Fig. 1.1). Des expériences ont d'ailleurs confirmé cette préférence de l'hydrogène pour les sites tétraédriques [3], ainsi que des calculs ab initio comparant les stabilités relatives de l'hydrogène dans les divers types de sites [4].

Numéro atomique	40		
Poids atomique	91,2 uma		
Paramètres de maille : phase hc (α) à 20°C	$a = b = 3,23 \text{ \AA}$ $c = 5,14 \text{ \AA}$ $c/a = 1,593$ $a = 3,61 \text{ \AA}$		
phase cc (β) à 864°C			
Température de transition α/β	1135 K		
Température de fusion	2123 K		
Masse volumique à 20°C	6,5 g/cm ³	[11 $\bar{2}$ 0]	[0001]
Coefficient de dilatation thermique	6,7 10 ⁻⁶ K ⁻¹	5,2 10 ⁻⁶ K ⁻¹	10,4 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique à 20°C	21,1 W m ⁻¹ K ⁻¹		
Section de capture des neutrons thermiques	0,2 barn (10 ⁻²⁸ m ²)		
Module d'Young	105 GPa	[11 $\bar{2}$ 0] 99 GPa	[0001] 125 GPa

Nature du site	Rayon du site (Å)
Tétraédrique	0,37
Octaédrique	0,68
Élément interstitiel	Rayon atomique (Å)
H	0,46
O	0,60

FIG. 1.1 – Données thermophysiques sur le zirconium et comparaison des rayons des sites tétraédriques et octaédriques par rapport aux rayons atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène [5, 6, 4].

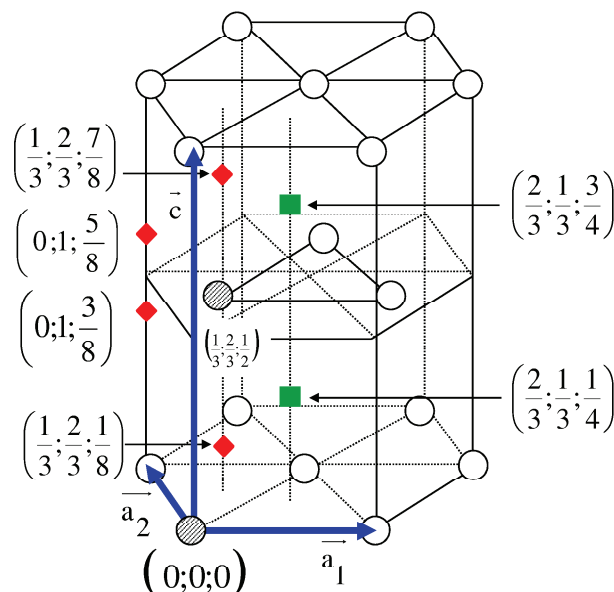


FIG. 1.2 – Structure cristallographique du zirconium dans la phase α (cercles vides), sites interstitiels tétraédriques (losanges) et octaédriques (carrés). Les cercles hachurés représentent deux atomes de zirconium appartenant à une même maille élémentaire primitive. $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = 3.23 \text{ \AA}$, $\|\vec{c}\| = 5.14 \text{ \AA}$.

1.1.2 Les alliages Zircaloy

En pratique, le zirconium n'est pas utilisé pur mais sous forme d'alliage, comme la plupart des métaux. L'alliage de zirconium le plus commun est sans doute le Zircaloy-4, présent dans les réacteurs nucléaires, dont la composition atomique est Zr-1,4%Sn-0,2%Fe-0,1%Cr (Tab. 1.3). Il est constitué d'une matrice de Zr α dans laquelle se trouvent des précipités de type $Zr(Fe, Cr)_2$, l'étain et l'oxygène étant présents sous forme de solution solide. Chaque élément joue un rôle dans les propriétés de l'alliage.

L'étain contribue à la résistance à la corrosion, permet d'augmenter la limite d'élasticité et stabilise les amas d'oxygène, ce qui augmente la résistance au fluage thermique. Une étude sur l'amélioration de la résistance à la corrosion grâce à l'ajout d'étain [7] a déterminé que la concentration idéale est de 0.5 at.%. Toutefois, afin de parvenir à une meilleure tenue au fluage, le Zircaloy-4 est réalisé avec 1.3 at.% d'étain. L'effet de l'étain sur l'absorption d'hydrogène est encore mal défini. D'après certaines expériences, l'étain réduit cette absorption [8, 9, 10], mais d'autres travaux indiquent que la fraction d'étain n'a aucun effet particulier sur ce phénomène [11, 12].

Le fer et le chrome ayant une très faible solubilité dans Zr α , ils forment des précipités intermétalliques dont la répartition et le nombre sont fonctions des traitements thermomécaniques auxquels est soumis le matériau pendant sa fabrication. Ces éléments servent à augmenter la résistance à la corrosion du Zircaloy-4 [13]. De plus, les précipités de fer-chrome influent sur la précipitation des hydrures à l'intérieur du Zircaloy-4, surtout sur à leur localisation [14, 15].

L'oxygène a un effet durcissant sur la matrice (Zr α), avec une limite de solubilité élevée (30 at.% à température ambiante). Il occupe les sites octaédriques du cristal hexagonal compact. En raison de l'importante solubilité de cet élément chimique dans le zirconium à température

Éléments	Zircaloy-4 standard (fort étain)
Sn	1,2 – 1,7
Fe	0,18 – 0,24
Cr	0,07 – 0,13
Fe + Cr	> 0,28
O	0,09 – 0,16

FIG. 1.3 – Composition chimique du Zircaloy-4 (fractions atomiques).

ambiante et de sa forte présence dans l’atmosphère terrestre, il est très difficile de réaliser un alliage de zirconium sans oxygène. Heureusement, cet élément a un effet positif sur l’alliage, notamment pour son comportement mécanique, sans compromettre sa résistance à la corrosion. En effet, l’ajout de 0.1 at.% d’oxygène permet d’accroître la limite d’élasticité de 130 MPa à température ambiante [16]. Cependant, lorsque la température augmente, ce phénomène s’atténue et semble même s’inverser. D’après Ruano [17], ceci proviendrait de la formation d’amas d’oxygène entravant le mouvement des dislocations. A plus haute température, les amas d’oxygène tendent à se dissoudre dans la matrice [18], et leur franchissement par les dislocations est thermiquement activé.

L’hydrogène, auquel ce travail s’intéresse particulièrement, n’est pas un élément d’addition mais une impureté introduite involontairement dans le matériau au cours de son élaboration. Le taux d’hydrogène dans le Zircaloy-4 est toutefois inférieur à 25 ppm massiques (soit 0.23 at.%) [19]. En plus de la concentration en hydrogène introduite à la fabrication, l’alliage en reçoit pendant le fonctionnement au contact de l’eau, selon la réaction :



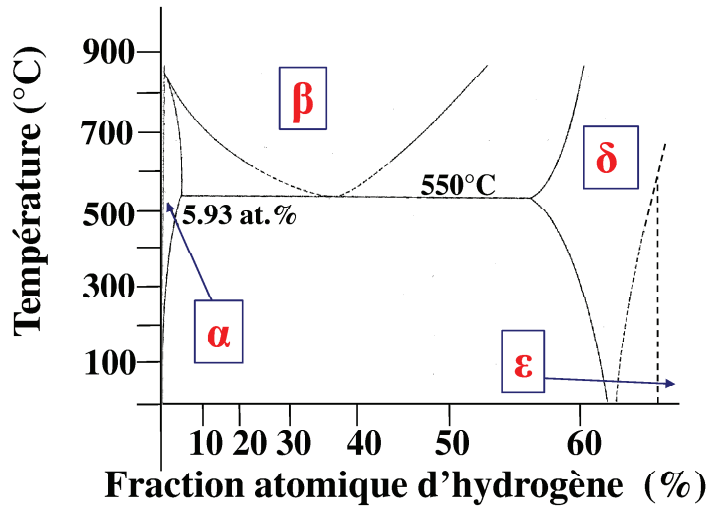
qui produit aussi l’oxyde ZrO_2 (zircone).

Une partie de l’hydrogène créé par l’oxydation du zirconium est ainsi introduit dans le matériau puis diffuse à l’intérieur. Lorsque la concentration d’hydrogène dépasse la limite de solubilité, l’hydrogène précipite et diverses phases d’hydrures de zirconium apparaissent. Nous allons maintenant présenter ces phases d’hydrures plus en détail.

1.2 Le système hydrogène-zirconium

1.2.1 La phase α

Dans la phase α , il a été montré, par des mesures de diffusion inélastique de neutrons (600°C, fraction atomique d’hydrogène $x_H=0.048$ [20]) que les atomes d’hydrogène se localisent très préférentiellement sur le réseau tétraédrique, ce qui est cohérent avec d’autres résultats obtenus par diffraction de neutrons [3]. Ceci permet une composition maximale de $x_H = \frac{2}{3}$ pour une matrice de Zr α chargée en hydrogène.

FIG. 1.4 – Diagramme de phases du système $H - Zr$ [2].

L'un des effets de l'hydruration du zirconium est de diminuer la température de transition vers la phase $Zr \beta$ (Fig. 1.4). En effet, l'ajout de 6 at.% d'hydrogène à $Zr \alpha$ abaisse la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ à 550°C alors que, sans hydrogène, elle a lieu à 863°C [2]. La température de fonctionnement du réacteur nucléaire, 350°C au maximum, reste toutefois loin de la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$.

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy-4 est très faible à température ambiante, comme le montrent les mesures expérimentales (Fig. 1.5 (a)). A la température de fonctionnement des réacteurs, elle est située entre 50 et 200 ppm massiques (0.4 at.% et 1.8 at.%). La limite de solubilité de l'hydrogène dans $Zr \alpha$ suit la loi d'Arrhenius [21] :

$$C_s = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1.2)$$

avec C_s la limite de solubilité, A un facteur indépendant de la température, ΔH l'écart entre les chaleurs molaires partielles de dissolution de l'hydrogène dans $Zr \alpha$ et dans l'hydrure. Kearns [21] a déterminé les paramètres de cette équation pour le cas du Zircaloy-4, à des températures en-dessous de 550°C :

$$C_s = 9,9 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{4152}{T}\right) \quad (1.3)$$

Cette équation permet de calculer la limite de solubilité à des températures plus basses que celles mesurées dans la figure 1.5.

Des mesures du coefficient de diffusion de l'hydrogène à 400°C dans le zirconium α montrent qu'il est peu influencé par l'alliage considéré ($60 \cdot 10^{-11} m^2/s$ dans $Zr \alpha$ [22], $41 \cdot 10^{-11} m^2/s$ dans le Zircaloy 2 [23] et $25 \cdot 10^{-11} m^2/s$ dans le Zircaloy 4 [24]) ou par la direction cristallographique, Kearns et al. [25] trouvant un coefficient de diffusion suivant l'axe \vec{c} de $25,8 \cdot 10^{-11} m^2/s$ et de $23,4 \cdot 10^{-11} m^2/s$ dans le plan basal. Toutefois, Zhang et al. [26] obtiennent les valeurs $2,68 \cdot 10^{-11} m^2/s$ et $22,6 \cdot 10^{-11} m^2/s$ pour les directions \vec{c} et basales dans le $Zr \alpha$.

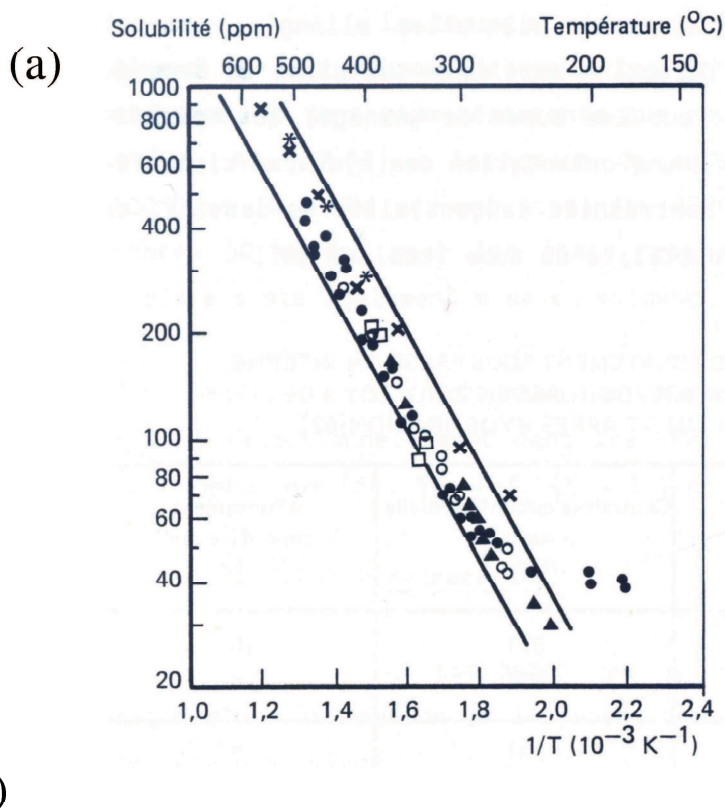


FIG. 1.5 – (a) Mesures expérimentales de la limite de solubilité (en ppm massique) de l'hydrogène dans le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4 suivant la température [27, 28] et (b) limite de solubilité de l'hydrogène calculée selon l'équation 1.3 [21] dans le Zircaloy-4 à différentes températures.




Composition	Phases stables		Phase métastable
	δ ($ZrH_{1,6 \leq x \leq 1,66}$)	ϵ ($ZrH_{1,71 \leq x \leq 2}$)	γ (ZrH)
Structure et paramètres cristallins des phases d'hydrures	 Cubique à faces centrées $a = 0,478$ nm	 Tétragonale centrée $a = 0,489$ nm $c = 0,458$ nm $c/a < 1$	 Tétragonale à faces centrées $a = 0,459$ nm $c = 0,497$ nm $c/a > 1$
Symbole de Pearson	cF12	tI6	tP6
Groupe d'espace	Fm-3m	I4/mmm	P4 ₂ /n
Condition de formation	$V < 10K/s$	Facteur limitant = teneur en hydrogène : $H > 60$ at. %	$2K/min \leq V_{ref} \leq 10K/min$
Morphologie	Plaquettes	Grains divisés en bandes	Fines aiguilles
Dilatation volumique	16,3% - 17,2%	16%	12,3% - 15,7%

FIG. 1.6 – Principales caractéristiques des hydrures γ , δ et ϵ [5, 29, 30, 31].

1.2.2 La phase β

Dans la phase β , de structure cubique centrée, les sites pouvant être occupés par des atomes d'hydrogène ne sont pas connus avec certitude. Les forces induites par la présence d'un atome d'hydrogène sur un site de type tétraédriques ou octaédriques sont moins élevées pour ces derniers [2], ce qui indiquerait une occupation préférentielle des sites octaédriques. En revanche, dans les hydrures et dans la phase α , les atomes d'hydrogène se placent toujours en position tétraédrique du réseau de zirconium, et il est donc possible que ce soit aussi le cas pour β .

Une différence notable avec α est que la phase β est stabilisée par la présence d'hydrogène et peut en contenir de fortes teneurs (jusqu'à $x_H = 0.5$ à $800^\circ C$, Fig. 1.4) sans apparition d'hydrures. Dans l'industrie nucléaire, toutefois, β n'apparaît jamais, la température étant trop basse.

Les phases α et β sont les deux structures cristallographiques stables du zirconium, l'hydrogène étant ici en solution solide dans l'alliage. Les autres phases du système H-Zr sont des composés ordonnés (hydrures) présentés ci-dessous par teneurs croissantes en hydrogène. Les seuls hydrures stables sont δ et ϵ (Fig. 1.4), mais il existe aussi un hydrure métastable γ dans le domaine de composition $\alpha + \delta$ dont le rôle, bien qu'encore sujet à débat, semble important pour les changements de phase au sein de l'alliage. Outre ces composés dont les mailles sont incohérentes avec la matrice de zirconium, nous décrirons aussi avec quelque détail un hydrure cohérent ζ découvert récemment, en raison de son intérêt potentiel en lien avec notre travail.

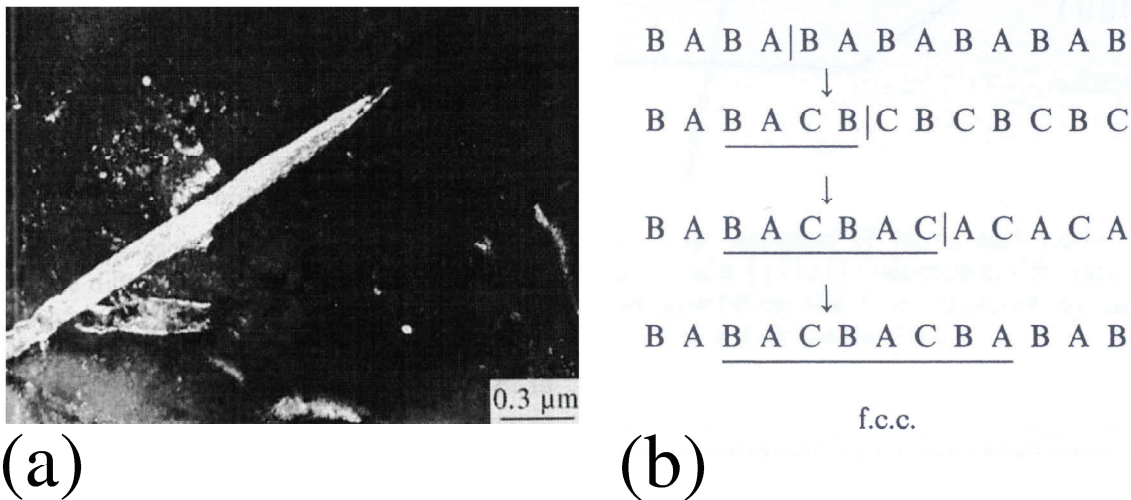


FIG. 1.7 – (a) Micrographie MET d'un hydrure γ dans un alliage Zr-1Nb [32] et (b) schéma explicatif de la transformation d'un empilement hexagonal compact en empilement cubique à faces centrées (b) [5].

1.2.3 L'hydrure γ

L'hydrure γ est métastable et apparaît dans la zone de composition $\alpha + \delta$ du diagramme de phases (Fig. 1.4), ce qui lui confère un intérêt particulier dans le cadre de notre étude. En effet, dans les conditions de fonctionnement en réacteur nucléaire, les alliages de zirconium se trouvent dans ce domaine biphasé et les hydrures γ y sont observés.

En 1930, Hägg [33] a proposé l'existence d'un hydrure de composition $x_H = 0.5$ et cohérent avec le cristal Zr α . Cet hydrure cohérent n'a jamais été confirmé expérimentalement, mais une phase incohérente de même composition (Tab. 1.6) a été observée par microscopie optique [34]. Devant le manque de preuves de l'existence de l'hydrure cohérent de Hägg, son étude a été abandonnée et l'hydrure incohérent de composition ZrH a été nommé γ .

L'hydrure γ est de structure tétragonale à faces centrées [35], avec $\frac{c}{a} = 1.081$ (Tab. 1.6). La composition de l'hydrure est proche de ZrH , les atomes d'hydrogène occupant la moitié des sites tétraédriques de la maille. Dans le matériau, γ se présente sous la forme d'aiguilles à l'intérieur des grains α (Fig. 1.7) et le volume de γ est supérieur à celui de la matrice α de 12.3% environ. Ces aiguilles sont orientées suivant les trois directions équivalentes $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du cristal de Zr α [30]. Un refroidissement rapide favorise la formation des hydrures γ , la vitesse de refroidissement propice à la précipitation du plus grand nombre d'hydrures γ étant comprise entre 2K/min et 10K/min [36, 37, 3].

Formation de l'hydrure γ

Un mécanisme de formation de γ a été proposé par Bradbrook et al. [36]. Dans un premier temps, la matrice de zirconium hexagonal compact se transformerait en phase cubique à faces centrées, après quoi les atomes d'hydrogène, diffusant rapidement, viendraient occuper les sites tétraédriques de la maille cubique.

Carpenter [38], en s'appuyant sur les résultats de Bradbrook [36], a proposé un autre mécanisme de formation des hydrures γ . Selon lui, des zones de la matrice de zirconium s'enrichiraient d'abord en hydrogène, puis le réseau hexagonal compact serait cisailé, provoquant l'émission de dislocations partielles induisant la transformation de la maille vers l'hydrure γ . Le cristal passerait ainsi d'un empilement hexagonal compact ABAB à une structure cubique à faces centrées d'empilement ABCABC (Fig. 1.7 (b)).

Le mécanisme proposé par Carpenter se distingue de celui de Bradbrook et al. [36] par le fait qu'il présuppose que l'hydrogène se condense "en amas" dans Zr α préalablement à la formation de l'hydrure. Cette suggestion tendrait à confirmer l'existence de l'hydrure cohérent découvert par Hägg [33], lequel correspondrait aux amas d'hydrogène décrits par Carpenter. La formation de l'hydrure γ passerait donc par un stade " γ cohérent", une phase métastable intermédiaire dans le mécanisme de formation de la phase γ incohérente.

1.2.4 L'hydrure δ

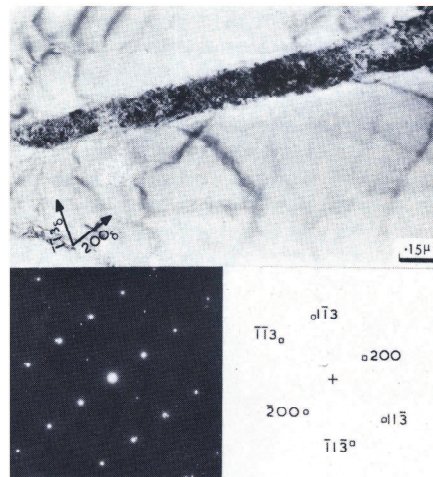


FIG. 1.8 – Micrographie MET d'un hydrure δ intragranulaire dans un alliage Zircaloy [30].

La phase δ est le principal hydrure stable du système H-Zr. Dans les conditions de fonctionnement des réacteurs nucléaires, δ est d'ailleurs le seul hydrure stable, la teneur en hydrogène n'étant pas suffisamment élevée pour permettre l'apparition de la phase ϵ .

L'hydrure δ possède une structure cubique à faces centrées de type fluorite CaF_2 (Tab. 1.6) avec des atomes d'hydrogène situés dans les sites interstitiels tétraédriques, comme l'indique la diffraction de rayons X et de neutrons [35]. δ est sous-stœchiométrique en hydrogène (ZrH_{2-x}), les lacunes étant ordonnées à basse température (à 4.2 K [39] et 80 K [40]) tandis qu'à 77 K, aucun ordre particulier n'est observé. L'organisation des lacunes est suggérée par des réflexions caractéristiques d'une surstructure dans la diffraction des neutrons [40]. Petrunin et al. [41] attribuent toutefois ces réflexions supplémentaires observées à basse température à la présence d'hydrures γ .

Le paramètre de maille de la structure δ est 0.478 nm [2] et la composition de l'hydrure varie de 60 at.% à 66 at.% à température ambiante, la valeur couramment admise étant de 62 at.%

d'hydrogène. Pour des températures plus élevées, la teneur en hydrogène est comprise entre 56.5 at.% et 63 at.% [42]. La formation de l'hydrure δ est favorisée quand le système est refroidi lentement (à une vitesse inférieure à 2 K/min) [36]. Sa précipitation entraîne une dilatation volumique de 17.2 % [29]. Les hydrures δ se présentent sous la forme de plaquettes massives se situant généralement aux joints de grains, mais pouvant également être intragranulaires [30, 43].

Formation de l'hydrure δ

Le mécanisme de formation de δ à partir de la solution solide Zr α n'est pas connu avec certitude, mais il existe des indices permettant de suggérer différents mécanismes. D'après Cann et al. [44], l'énergie élastique associée à la formation d'un hydrure γ dans le zirconium α est plus faible que celle de l'hydrure δ , la germination des hydrures γ étant par conséquent plus aisée que celle des hydrures δ (si l'on ne tient pas compte des contributions volumiques et interfaciales). Ces auteurs suggèrent donc que la phase γ doit apparaître en premier, puis se transforme en hydrure δ .

D'autres sources [45, 46, 35, 47] proposent la séquence inverse, avec la formation de l'hydrure γ à partir de la phase δ . Grâce à la diffraction de neutrons, Root et al. [45, 46] ont pu observer, lors du chauffage d'un échantillon contenant une majorité d'hydrures γ et quelques hydrures δ au-dessus de 180 °C, une diminution de la taille des hydrures γ , tandis que les hydrures δ croissent, ce qui suggère que la phase γ ne serait stable qu'à basse température. Lors du refroidissement d'un alliage à partir de hautes températures, elle ne pourrait donc précipiter qu'après la phase δ , qui est stable à plus haute température. Small et al. [47] semblent confirmer que les précipités de γ se forment à l'approche de la température ambiante : lorsque la température descend en dessous de 180 °C, ces auteurs observent en effet que les hydrures γ croissent au détriment de la phase δ . Il ne semble donc pas possible, en l'état, de trancher entre ces différents mécanismes de formation.

1.2.5 L'hydrure ϵ

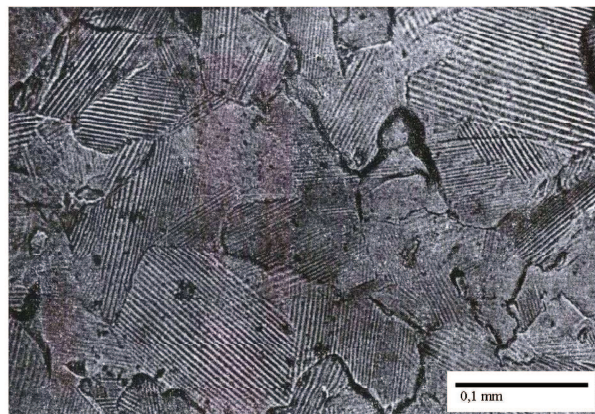


FIG. 1.9 – Micrographie optique d'hydrures ϵ dans un alliage de Zr à 64 at.% H après chauffage à 600°C et refroidissement lent [31].

La phase ϵ possède une structure tétragonale centrée de type ThH_2 , avec l'hydrogène placé dans les sites interstitiels tétraédriques (Tab. 1.6). La composition de l'hydrure ϵ peut varier entre 63 et 66.7 at. % et ses paramètres de maille varient entre ($a \simeq 0.498$ nm; $c \simeq 0.445$ nm) à basse température et ($a \simeq 0.480$ nm; $c \simeq 0.475$ nm) à haute température [48, 49, 50]. Lorsque la température augmente, le rapport $\frac{c}{a}$ croît, a diminuant et c augmentant [2], tandis que l'augmentation de la teneur en hydrogène a l'effet inverse, faisant augmenter a et diminuer c . Une étude métallographique des hydrures de zirconium [31] a permis d'estimer que la densité de la phase ϵ est de l'ordre de 5.62 contre 6.50 pour le zirconium pur, ce qui traduit une augmentation de volume de 16 %. La structure de la phase ϵ comporte des grains équiaxes, divisés en bandes parallèles (Fig. 1.9). Dans un même grain peuvent exister plusieurs orientations de bandes parallèles qui s'entrecroisent. Lorsque la température dépasse 700°C, la phase ϵ tend à disparaître. L'hydrure ϵ précipite dans des conditions qui ne sont pas rencontrées dans les réacteurs nucléaires (Fig. 1.4), puisqu'il apparaît à forte teneur en hydrogène et à basse température.

Les atomes d'hydrogène sont placés sur les sites interstitiels tétraédriques du réseau de zirconium dans la phase ϵ , comme l'a montré la diffraction des neutrons [51]. Cette structure a une composition maximale de ZrH_2 , lorsque tous les sites interstitiels sont occupés par des atomes d'hydrogène. Dans la structure admise de la phase ϵ , trois sites tétraédriques sur quatre sont occupés par un atome d'hydrogène (Zr_2H_3) mais, en pratique, les compositions trouvées varient entre $ZrH_{1.77}$ et ZrH_2 .

Formation de l'hydrure ϵ

Pour cet hydrure, il a été proposé [52, 43, 53] un mécanisme de formation de type martensitique à partir de la phase δ , accompagné par l'ajout d'atomes d'hydrogène à la maille cubique à face centrées de l'hydrure δ [31]. Pour aboutir à l'hydrure ϵ , il se produirait un léger enrichissement de δ en hydrogène, accompagné du raccourcissement d'un axe cubique et de la dilatation des deux autres axes, le tout produisant un surcroît de volume de 1%. D'après Sidhu et al. [54], cette transformation de phase serait du premier ordre, avec un changement discontinu de la maille et du volume.

1.2.6 Séquence de précipitation

Compte tenu de ces mécanismes de formation proposés dans la littérature, deux principales séquences de précipitation des hydrures dans le système H-Zr apparaissent donc envisageables. La première suppose les formations successives de l'hydrure γ puis des phases δ et ϵ , tandis que la seconde passe directement de α à δ , considérant γ comme étant un sous-produit de la dissolution de l'hydrure δ dans la phase α . Les arguments en faveur de l'un ou l'autre chemin de précipitation ne permettent pas de les départager. Cependant, la découverte récente de l'hydrure cohérent ζ laisse à penser que d'autres hydrures métastables pourraient jouer un rôle dans la séquence de précipitation.

1.3 L'hydrure ζ

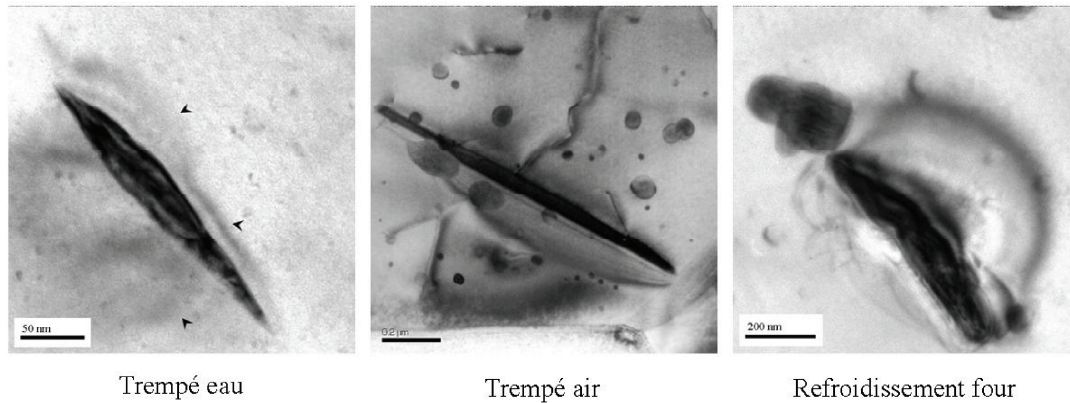


FIG. 1.10 – Micrographies MET d'hydrures intragranulaires ζ , obtenus pour différentes vitesses de refroidissement [5].

Une nouvelle phase d'hydrure, baptisée ζ , a été récemment identifiée dans le zirconium [1, 5], sous des conditions de température, pression et composition correspondant au domaine biphasé $\alpha + \delta$ (Fig. 1.4). Elle a été mise en évidence dans un échantillon de Zircaloy 4 recristallisé, "hydruré" à 200 ppm, chauffé à 703 K et refroidi au four (Fig. 1.10) grâce à l'utilisation combinée de microdiffraction électronique, spectroscopie par pertes d'énergie des électrons, calculs *ab initio* et simulations de clichés de diffraction.

En effet, l'observation au microscope électronique en transmission des clichés de microdiffraction de l'hydrure a révélé des taches supplémentaires par rapport au cliché d'une matrice Zr α , ce qui traduit la présence d'une phase cohérente appelée ζ (Fig. 1.11). La différence d'intensité entre les taches dénote une baisse de symétrie, qui d'hexagonale passe à trigonale. A partir des clichés de diffraction, le réseau réciproque a pu être reconstruit [1], permettant d'obtenir la maille élémentaire de ζ , dont les paramètres de maille vérifient :

$$a_{\zeta} \simeq a_{Zr\alpha}, c_{\zeta} \simeq 2 * c_{Zr\alpha} \quad (1.4)$$

La nouvelle phase possède une maille élémentaire hexagonale mais un groupe d'espace trigonal. De plus, la relation entre les vecteurs de maille de la nouvelle phase et ceux du zirconium α montre que la maille élémentaire de ζ contient 4 atomes de zirconium et 8 sites tétraédriques.

La diffraction des rayons X ne permettant pas de détecter les précipités d'hydrure ζ , la détermination de la composition de cette phase a été réalisée par la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (Fig. 1.12), en s'appuyant sur les résultats de Woo et Carpenter [55] et sur la relation établie dans le cas des hydrures de titane [56] qui repose sur un développement limité de la densité électronique autour de la valeur correspondant au métal pur :

$$E_p(ZrH_x) = E_p(Zr\alpha) + kx \quad (1.5)$$

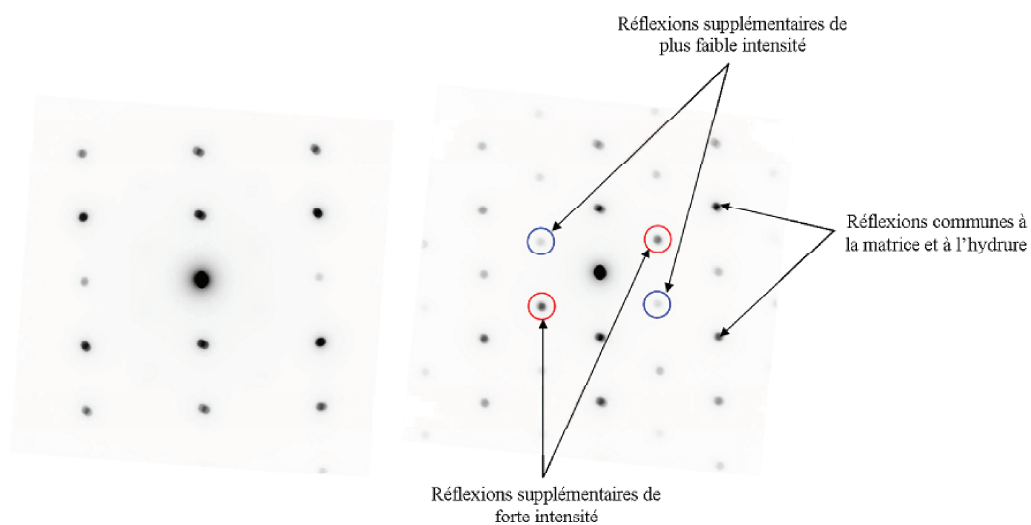


FIG. 1.11 – Clichés de microdiffraction électronique en mode "précession" suivant un axe de zone de la matrice Zr α (cliché de gauche) et de l'hydrure ζ (cliché de droite) [5].

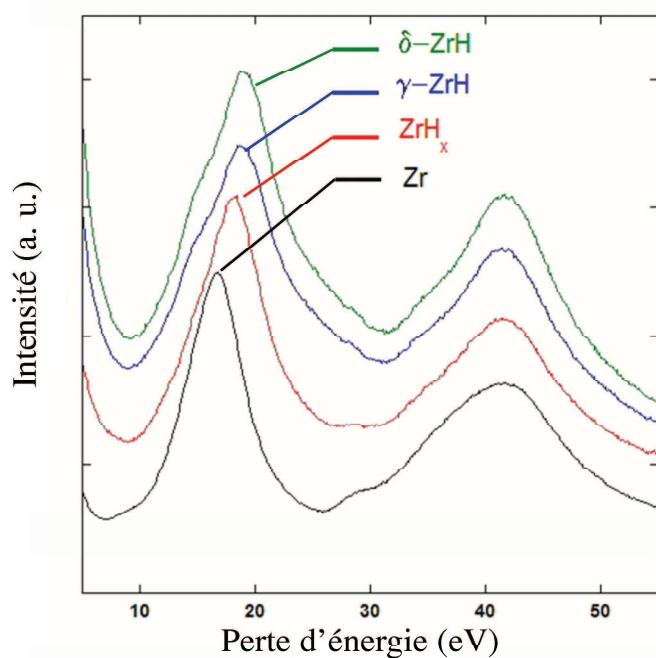


FIG. 1.12 – Spectres de pertes d'énergie de plasmons pour les trois phases d'hydrures δ / γ / ζ et la matrice Zr α [5].

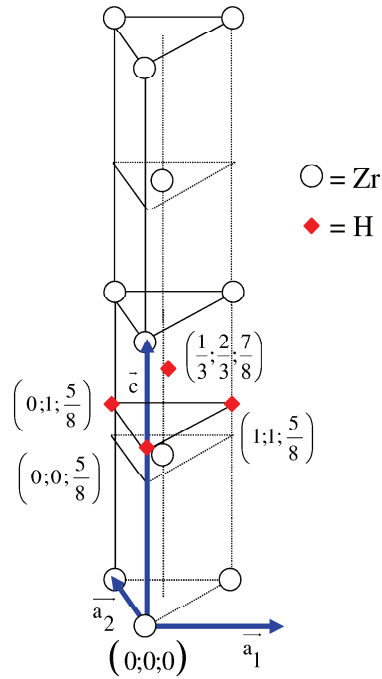


FIG. 1.13 – Maille élémentaire de l'hydrure ζ , telle que proposée par Zhao et al. [1].

avec E_p la valeur de perte d'énergie au sommet du pic, x étant le rapport $\frac{N_H}{N_{Zr}}$ et k une constante obtenue en utilisant les résultats de spectroscopie par pertes d'énergie sur les phases δ et γ de teneurs en hydrogène connues. Ceci a permis de déterminer que la formule de la phase ζ doit être comprise entre Zr_4H et Zr_2H , soit $\frac{1}{5} < x_H < \frac{1}{3}$. Cette forte incertitude sur la composition peut signifier que ζ accepte de forts écarts à la stœchiométric.

Afin de préciser la structure de l'hydrure ζ , Zhao [1] a ensuite effectué des calculs ab initio pour toutes les structures de mailles et compositions compatibles avec les données expérimentales disponibles. Les atomes d'hydrogène ayant une forte tendance à occuper les sites tétraédriques dans le zirconium α (ainsi que de nombreuses études le prouvent [57, 58, 59, 60, 3]), il a semblé logique qu'il en soit de même pour la phase ζ . Dans la gamme des compositions accessibles, ceci permet deux stœchiométries : Zr_4H ou Zr_2H . Pour Zr_4H , il n'existe qu'une seule structure possible, les sites tétraédriques étant équivalents. Zr_2H , en revanche, permet $C_8^2=28$ possibilités qui, en tenant compte des symétries, se réduisent à 7 structures différentes. A partir de l'énergie totale de toutes ces structures, la structure la plus stable à 0 K (énergie la plus basse) a été sélectionnée et appelée ζ [1] (Fig. 1.13). La structure de cet hydrure ζ a ensuite été confirmée par la simulation du cliché de diffraction (logiciel JEMS [61], fig. 1.14) en comparant les images de diffraction simulées à celles des clichés expérimentaux.

Par sa nature cohérente, il est vraisemblable que ζ constitue une étape dans la séquence de précipitation des hydrures dans le zirconium α . Cela n'est pas surprenant car la métallurgie abonde en exemples de précipitations où les premiers stades sont cohérents alors que le précipité macroscopique possède une structure cristallographique différente de la matrice. L'énergie ab initio par atome calculée pour chaque hydrure permet de juger de la métastabilité relative de la phase ζ par rapport aux autres phases présentes dans son domaine d'existence. Les pentes

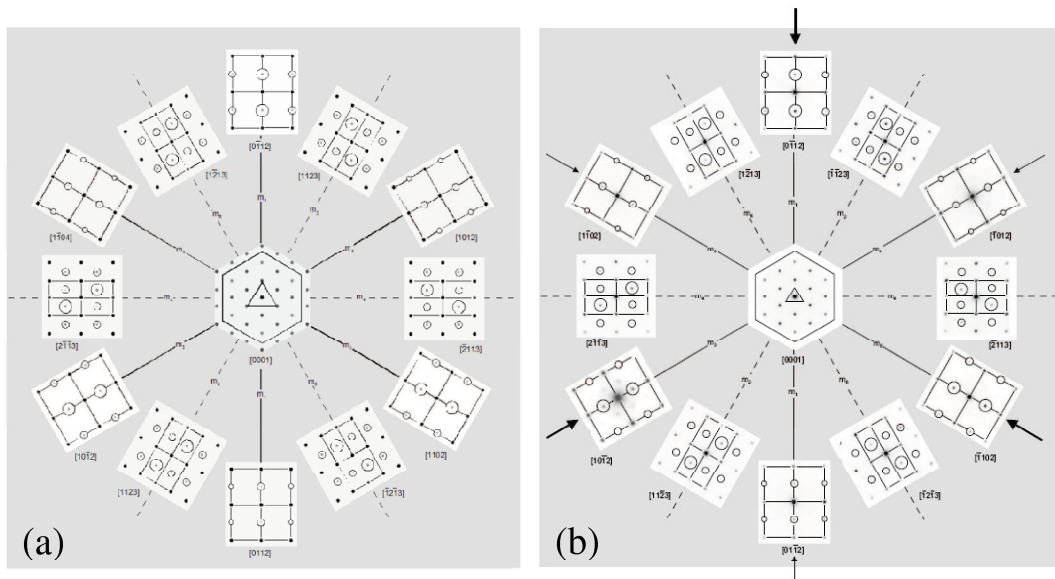


FIG. 1.14 – (a) Clichés de microdiffraction en mode "précession" obtenus par simulation (logiciel JEMS) pour la structure ζ trouvée ab initio et (b) clichés de microdiffraction en mode précession expérimentaux réalisés suivant les axes de zone $\langle 01\bar{1}2 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ [1].

des droites reliant les valeurs des hydrures à celle du zirconium α permettent d'estimer leurs stabilités relatives (Fig. 1.15).

Les valeurs des pentes sont de 3,756 pour la phase δ et respectivement de 4,152 et 4,359 pour les hydrures γ et ζ . L'hydrure γ apparaît donc plus stable que l'hydrure ζ , d'après ces calculs.

1.4 Conclusion

Le système hydrogène-zirconium comporte de nombreuses phases, dont certaines sont stables et d'autres métastables. Les séquences de précipitation permettant de passer de l'hydrogène en solution solide aux phases d'hydrures d'équilibre δ ou ϵ sont encore mal connues. Dans le cas des alliages de zirconium utilisés dans l'industrie nucléaire, la transformation qui présente le plus d'importance est celle permettant de former les hydrures δ à partir du zirconium α . En effet, la température de ces alliages en fonctionnement ne dépassant pas 550°C et les teneurs en hydrogène restant bien en dessous de $\frac{2}{3}$, le système se trouve dans le domaine biphasé $\alpha + \delta$. Pendant longtemps, la phase métastable γ est restée la seule connue dans ce domaine, et son rôle dans la transformation de phases n'est pas établi. La récente découverte de ζ accrédite l'hypothèse de l'existence d'hydrures cohérents comme premiers stades de la précipitation. Les phases métastables cohérents jouent en effet souvent un rôle dans les transformations de phase, même lorsque le produit de la transformation est incohérent [62].

Une question qui se pose à propos du mécanisme de formation des hydrures dans le zirconium est de savoir s'il y a d'abord un enrichissement local en hydrogène puis un changement de structure ou si c'est l'inverse qui se produit. L'étude des hydrures cohérents avec la matrice de Zr α devrait permettre de répondre à ce problème et donc de mieux comprendre les

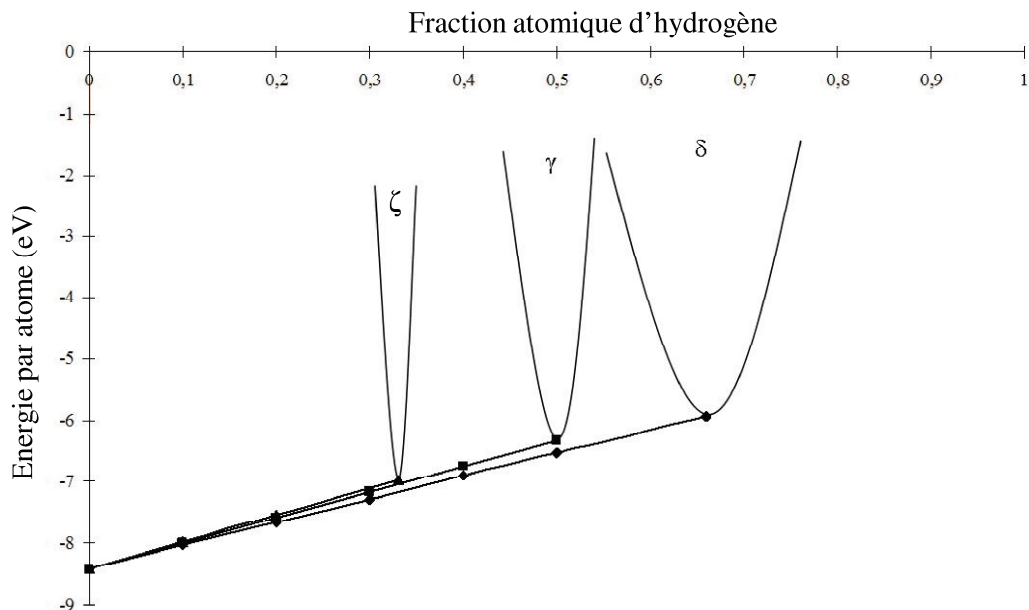


FIG. 1.15 – Energies ab initio des phases ζ , γ et δ [1]. Seule l'énergie de chaque phase est calculée ab initio, les paraboles étant tracées à titre indicatif.

mécanismes de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \delta$. De plus, l'observation expérimentale d'hydrures métastables ou instables cohérents étant difficile (par leur nature d'intermédiaires vers un composé stable), l'étude des phases cohérentes par simulation numérique apparaît comme un moyen utile d'identifier la séquence de précipitation des hydrures dans le zirconium. L'approche retenue dans ce travail est la méthode des "développements en amas", qui permet de calculer l'énergie de systèmes pouvant contenir des milliers d'atomes, en extrapolant à partir de données ab initio. En restant à l'échelle atomique, notre objectif est d'atteindre une description satisfaisante des propriétés thermodynamiques du système H-Zr cohérent à l'équilibre. La meilleure connaissance des composés métastables cohérents susceptibles d'intervenir dans ce système fournira des informations complémentaires sur la précipitation. De plus, notre travail constituera ainsi une première étape vers des travaux à plus long terme destinés à la simulation "cinétique" (Monte Carlo cinétique ou champ de phases) des hydrures dans le zirconium.

Chapitre 2

Premier développement en amas pour H-Zr : interactions localisées

2.1 Introduction

Le chapitre 1 a montré que la connaissance des phénomènes liés à l'apparition d'hydrures dans le zirconium est encore insuffisante, mais la découverte récente du composé ζ laisse supposer que les premières étapes de la séquence de précipitation impliquent des hydrures cohérents avec la matrice Zr α . Les moyens expérimentaux disponibles pour l'investigation des phases cohérentes du système H-Zr α sont mal adaptés, du fait de l'importante métastabilité présumée de tels hydrures. Leur étude par simulation numérique à l'échelle atomique permet de surmonter cette difficulté.

Les développements en amas sont actuellement l'un des meilleurs outils pour la modélisation des propriétés thermodynamiques à l'échelle atomique [63, 64, 62]. Leur utilisation est devenue courante, notamment avec l'apparition d'un logiciel, ATAT [65]. Toutefois, ce logiciel n'a pas été employé dans ce travail car son utilisation est, par certains aspects, trop contraignante, entre autres parce qu'elle interdit de choisir la méthode de sélection des amas. A l'inverse, développer un outil personnalisé permet une meilleure maîtrise de la construction du modèle, une plus grande souplesse d'utilisation et des possibilités d'extensions.

Dans la méthode des développements en amas, on peut identifier deux difficultés principales : (i) mettre au point une démarche fiable pour sélectionner les amas pertinents du système étudié, et (ii) établir une base de données énergétiques appropriée pour la détermination des coefficients correspondants. Ces difficultés ont été en partie surmontées au cours des dernières années, par le biais de procédures statistiques permettant une optimisation du choix des amas ainsi que l'emploi de calculs *ab initio* à l'échelle atomique pour ajuster les coefficients, ce qui permet aujourd'hui d'utiliser les modèles d'amas pour prédire les propriétés thermodynamiques [63] de multiples systèmes cristallins (intermétalliques, semi-conducteurs, oxydes, minéraux...) ou même pour décrire les processus cinétiques dans les alliages [66]. Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est de présenter et de mettre en œuvre les éléments nécessaires à l'obtention d'un développement en amas adapté au système H-Zr. Il s'agit ici d'une première approche, laquelle devra ensuite être examinée avec attention, voire amendée dans

les chapitres suivants.

2.2 Méthodes d'amas dans l'espace direct

2.2.1 Principe

Les méthodes d'amas sont une méthode efficace d'interpolation de l'énergie d'un système à partir des énergies de structures connues. En général, l'énergie d'un alliage dépend de la configuration c (la donnée de l'occupation de tous les sites du cristal, que ce soit par des éléments chimiques ou par des lacunes), des états de vibrations, et des états électroniques. Bien que les méthodes d'amas traitent spécifiquement l'énergie relative à la configuration d'un cristal, elles prennent aussi en compte indirectement l'énergie électronique, qui pour chaque configuration atomique sera supposée celle de l'état fondamental. Elles se prêtent également à des extensions permettant d'inclure les contributions de phonons.

Le formalisme des développements en amas exploite le fait que l'énergie de configuration fait partie de l'espace vectoriel de l'ensemble des fonctions de la configuration. Il est possible de trouver une base de cet espace vectoriel sur laquelle toutes les fonctions de la configuration, donc l'énergie, pourront être développées. Les fonctions d'indicatrices de types chimiques d'amas forment une telle base. Ces fonctions, notées $p_{I_\alpha}^\alpha(c)$, valent 1 si les sites de l'amas α possèdent la chimie I_α et 0 sinon. On entend par "chimie I_α " la donnée de l'occupation chimique de chaque site de l'amas α (par exemple $I_\alpha = [\text{H sur site 1, lacune sur site 2}]$). Elles sont obtenues à partir des fonctions indicatrices de types chimiques de sites, $p_I^n(c)$ (valant 1 si le site n est occupé par le type chimique I , 0 sinon) de la façon suivante :

$$p_{I_\alpha}^\alpha(c) = \prod_{n \in \alpha} p_{I_n}^n(c) \quad (2.1)$$

Il est possible de démontrer que, à condition que la $N^{\text{ième}}$ espèce chimique ne soit pas prise en compte dans les indicatrices, l'ensemble $\{p_{I_\alpha}^\alpha(c)\}$ forme une base de l'espace vectoriel des fonctions de la configuration (ceci se comprend intuitivement puisque, si les occupations des sites sont connues pour toutes les espèces chimiques $I < N$, les sites occupés par la $N^{\text{ième}}$ espèce peuvent en être déduits). Cette démonstration est rarement exposée dans la littérature, et seulement pour des indicatrices de type chimique multivaleurs - une indicatrice par site - alors que nous considérons ici le cas d'indicatrices - une par espèce chimique et par site - qui ne peuvent prendre que deux valeurs (0 ou 1). Il nous semble donc intéressant de présenter brièvement cette démonstration. Elle repose sur le fait que, pour qu'une famille de fonctions soit base d'un espace vectoriel de dimension d , il suffit que cette famille soit libre et génératrice, ou encore qu'elle soit libre et possède d éléments. La détermination de la dimension de l'espace des fonctions de la configuration peut se faire grâce à des fonctions "indicatrices de la configuration" $1_{c_0}(c)$ qui valent 1 si la configuration du système est c_0 et 0 sinon. Cette famille de fonctions est génératrice car toute fonction de la configuration peut alors s'écrire :

$$f(c) = \sum_{c_0 \in \mathcal{C}} 1_{c_0}(c) f(c_0) \quad (2.2)$$

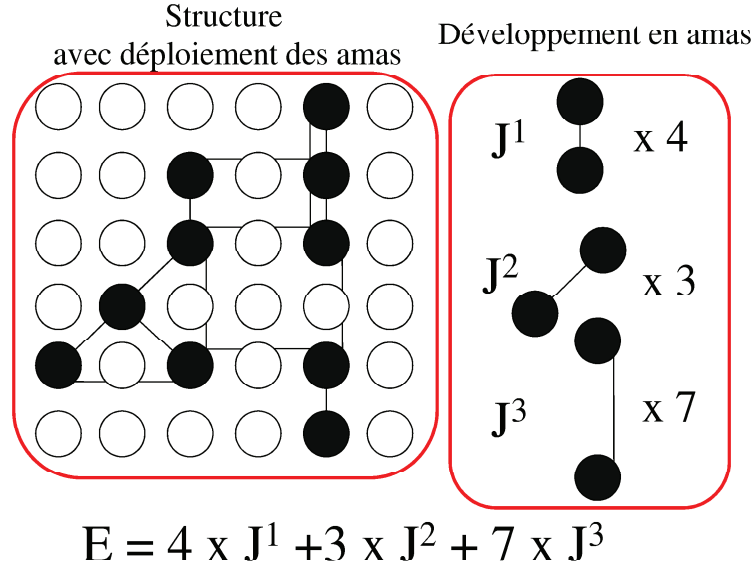


FIG. 2.1 – Exemple de calcul de l'énergie d'une structure pour un système pseudo-binaire élément-lacune par un développement en amas (constitué de trois paires) selon l'équation 2.3. Le nombre d'amas de chaque type est compté et l'énergie en est déduite. Les cercles vides et pleins indiquent les sites occupés par les lacunes ou l'élément chimique.

et elle est libre car $\forall c_0$ et $\forall c \neq c_0$, $1_{c_0}(c_0) = 1 \neq 1_c(c_0)$. Cette famille est donc une base de l'ensemble des fonctions de la configuration et le nombre d'éléments qu'elle possède donne la dimension de l'espace. Il y a autant de fonctions que de configurations, d'où une dimension de $(N + 1)^P$, avec P le nombre de sites et N le nombre d'espèces chimiques (le nombre d'espèces est $N + 1$ lorsque l'on tient compte des lacunes). L'ensemble des fonctions indicatrices d'amas a pour cardinal $\sum_{p=1}^P C_p^P * N^p = (N + 1)^P$, et contient donc le nombre d'éléments requis pour former une base. Par ailleurs, cette famille est libre car, pour deux amas α et α' de chimies I_α et $I_{\alpha'}$, il est toujours possible de trouver une configuration telle que $p_{I_\alpha}^\alpha = 1$ et $p_{I_{\alpha'}}^{\alpha'} = 0$. Pour " $I_\alpha < N$ " (notation indiquant un multiplet de sites tous occupés par des espèces chimiques $I < N$), l'ensemble des fonctions indicatrices de types chimiques d'amas est donc bien une base de l'espace vectoriel de l'ensemble des fonctions de la configuration.

Dans ces conditions, l'énergie de la configuration c peut s'écrire :

$$E(c) = \sum_{\alpha, I_\alpha < N} J_{I_\alpha}^\alpha p_{I_\alpha}^\alpha(c) \quad (2.3)$$

où $\{J_{I_\alpha}^\alpha\}$ sont des coefficients énergétiques associés aux fonctions indicatrices de types chimiques d'amas $p_{I_\alpha}^\alpha(c)$. Ces coefficients $\{J_{I_\alpha}^\alpha\}$, inconnus pour l'instant, déterminent entièrement l'énergétique du modèle d'amas. Une illustration de cette équation est présentée à la figure 2.1.

2.2.2 Ajustement des coefficients

Les paramètres énergétiques $\{J_{I_\alpha}^\alpha\}$ doivent être ajustés sur des données connues, qui peuvent provenir d'expériences [67] ("méthode directe") ou de calculs ab initio ("méthode indirecte").

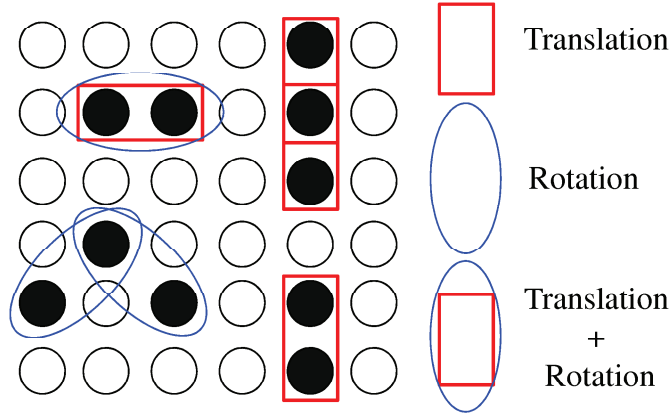


FIG. 2.2 – Utilisation de la symétrie pour réduire le nombre de coefficients énergétiques à calculer. Les amas images l'un de l'autre par translation, rotation ou une combinaison des deux ont des coefficients $J_{I_\alpha}^\alpha$ égaux.

Les méthodes directes ont toutefois des applications limitées, les techniques idoines ne s'appliquant qu'à certains composés particuliers [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. Le système H-Zr ne possédant pas les propriétés nécessaires aux méthodes directes, les coefficients doivent être déterminés par la méthode indirecte. Dans cette étude, les coefficients $\{J_{I_\alpha}^\alpha\}$ seront donc ajustés sur les énergies d'un ensemble de structures calculées ab initio. En posant N_{str} le nombre de structures et N_J le nombre de coefficients énergétiques, le problème se réduit alors à un système linéaire de N_{str} équations à N_J inconnues. Afin de favoriser l'ajustement de certaines énergies, il est possible d'affecter un poids à chaque structure.

Pour calculer les valeurs des coefficients permettant de mieux reproduire les énergies désirées, la somme des erreurs commises pour chaque structure doit être minimisée. Elle s'écrit, en tenant compte du poids $\omega(s)$, de la manière suivante :

$$\Delta = \sum_s \omega(s) [E(s) - E_0(s)]^2 \quad (2.4)$$

avec $E(s) = \sum_\beta p^\beta(s) J^\beta$ (p étant les fonctions indicatrices d'amas et β désignant à la fois l'amas et la chimie) et $E_0(s)$ étant l'énergie de la structure s calculée ab initio. En dérivant, on obtient :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial J^\alpha} = \sum_s 2 * \omega(s) [E(s) - E_0(s)] * \frac{\partial E(s)}{\partial J^\alpha} \quad (2.5)$$

La dérivée est ensuite annulée pour obtenir le minimum de la fonction, ce qui donne le système d'équations suivant :

$$\sum_\beta [\sum_s \omega(s) p^\alpha(s) p^\beta(s)] J^\beta = \sum_s \omega(s) E_0(s) p^\alpha(s) \quad (2.6)$$

qui possède autant d'équations que de coefficients J^β . Le système est dès lors linéaire et peut se résoudre par une simple inversion de matrice. Pour calculer les coefficients $J_{I_\alpha}^\alpha$, N_{str}

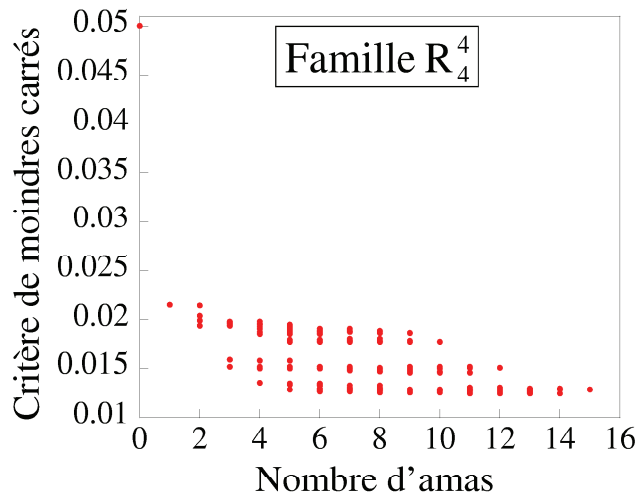


FIG. 2.3 – Critère de moindres carrés (eV/atome) calculé pour chaque développement en amas invariant de la famille R_4^4 .

doit être supérieur ou égal à N_J . Dans le cas contraire, la solution n'est pas unique et la matrice est non inversible. Il s'agit de la méthode dite "d'inversion structurale" proposée initialement par Connolly et Williams en 1982 [75].

Si l'on considère un système avec P sites et N éléments chimiques, alors $N_J = N^P$, un nombre gigantesque. Afin de réduire le nombre d'inconnues à calculer, la symétrie du système étudié est exploitée pour en déduire des relations entre les coefficients $J_{I_\alpha}^\alpha$. Pour cela, la propriété suivante est admise : si un amas de sites est image, par la symétrie du cristal, d'un autre amas de sites, avec la même chimie, alors leurs coefficients sont égaux (Fig. 2.2).

2.2.3 Sélection des amas

Bien que l'utilisation de la symétrie réduisent significativement le nombre de coefficients, elle ne suffit pas à la résolution du système d'équations, le nombre d'amas restant rédhibitoire, et une troncature du développement en amas est indispensable en pratique. Le calcul de l'énergie n'est alors plus exact, et il faut déterminer une troncature suffisante pour réduire l'erreur commise par cette approximation. Excepté dans le cas d'un système avec des interactions à longue portée importantes, plus les sites d'un amas sont éloignés, moins le coefficient énergétique de cet amas doit être élevé. L'hypothèse suivante est donc formulée : les coefficients $J_{I_\alpha}^\alpha$ correspondant à des amas ayant une distance entre deux sites supérieure à une valeur donnée sont affectés d'une valeur nulle. La validité de cette approximation sera discutée plus en détail dans le chapitre 5.

Une procédure [76] permet de classer les amas selon une complexité croissante et nous l'avons adoptée dans ce travail. Elle se fonde sur deux critères traduits par un couple d'entiers n et p . Le premier critère permet de classer les amas suivant leur portée, avec R_n défini comme la distance maximale entre deux sites d'un amas, n désignant la distance au $n^{\text{ième}}$ voisin de la structure considérée. Le deuxième critère limite le nombre de sites d'un amas à une valeur maximale p . Les amas sont donc classés en familles R_n^p , définies ainsi : un amas est inclus dans

la famille R_n^p si la distance maximale entre deux de ses sites est inférieure à R_n et si le nombre de sites qu'il contient est inférieur à p . Pour n et p suffisamment grands, le développement tend vers l'expression exacte, bien qu'inutilisable, de l'énergie de configuration. Limiter ainsi les développements en amas suivant la distance entre deux sites peut être problématique pour reproduire des interactions à longue portée (nous y reviendrons dans le chapitre 5). Avec cette réserve, les développements en amas de courte portée constituent néanmoins un moyen couramment employé pour les grands systèmes. En effet, le calcul de la différence d'énergie entre deux configurations qui ne diffèrent que par l'occupation chimique d'un ou quelques sites s'effectue aisément, puisque le changement n'affecte que les amas situés autour des sites transformés. Cela permet d'évaluer des différences d'énergie en un temps indépendant de la taille du système considéré, ce qui est avantageux dans l'optique de calculs sur de grands systèmes, par exemple avec la méthode de Monte Carlo (chapitre 3).

2.2.4 Développements en amas invariants

Au sein de ces familles R_n^p , qui imposent une première limitation de portée et de nombre de sites, les amas les mieux adaptés à la reproduction des énergies de l'ensemble de structures sont recherchés, afin d'obtenir une troncature optimale de la base d'amas. Il a été indiqué [76], et ce sera confirmé dans la suite de ce travail, qu'intégrer le plus grand nombre d'amas possible d'une famille R_n^p dans un développement ne permet pas de garantir l'obtention d'un modèle prédictif. Le nombre de développements que l'on peut créer à partir de n amas est égal à 2^n , ce qui rend rapidement impraticable l'exploration exhaustive de tous les développements candidats. Pour surmonter cette difficulté, il existe deux approches : (i) une exploration heuristique sur l'ensemble des développements possibles, (ii) une exploration exhaustive sur un ensemble restreint. Les recherches par recuit simulé ou algorithmes génétiques [77] constituent les principales méthodes d'exploration heuristique. Dans ce chapitre, nous avons choisi de travailler sur un ensemble restreint permettant une recherche exhaustive, grâce à l'approche invariante [78]. Un développement en amas est invariant si pour chaque amas qu'il contient, tous ses sous-amas sont eux aussi inclus (un amas A est sous-amas d'un amas B si et seulement si tous les sites de A appartiennent aussi à l'amas B). La validité de cette hypothèse sera analysée dans le chapitre 4.

2.2.5 Validation mutuelle

Une fois déterminé le mode de sélection des développements en amas à mettre à l'épreuve, un critère de qualité doit être choisi. A première vue, le premier critère envisageable serait le résultat d'une minimisation aux moindres carrés. Ce critère montre toutefois rapidement ses limites puisqu'il ne traduit aucunement la qualité prédictive d'un développement mais seulement son aptitude à s'ajuster sur des énergies prédéterminées. En conséquence, ce critère choisit systématiquement le développement contenant le plus grand nombre d'amas (Fig. 2.3). Il est donc nécessaire d'adopter un critère qui rende compte de la précision des prédictions d'un développement en amas. Le critère de validation mutuelle, sous ses diverses formes, correspond à ces exigences et est largement utilisé dans le cadre des modèles d'amas [79].

La mise en œuvre de la validation mutuelle amène à définir deux ensembles : l'un dit "de prédiction" et l'autre dit "d'ajustement". Le développement en amas est ajusté sur l'ensemble d'ajustement, puis l'erreur moyenne de prédiction est calculée sur les structures de l'ensemble de prédiction. Ensuite, une ou plusieurs structures de l'ensemble d'ajustement sont échangées avec celles de l'ensemble de prédiction et l'erreur est calculée à nouveau, puis ajoutée à la précédente. Les échanges se poursuivent jusqu'à ce que toutes les combinaisons possibles de structures soient passées dans l'ensemble de prédiction, après quoi le critère de validation mutuelle est obtenu comme moyenne de toutes les erreurs.

Dans ce travail, le critère de validation mutuelle a été calculé avec un ensemble de prédiction limité à une seule structure, chaque structure de l'ensemble devenant donc à tour de rôle structure de prédiction. Cette validation mutuelle simple ("leave one out" = une laissée de côté) a parfois été critiquée pour la propension qu'elle aurait à privilégier des développements en amas complexes [80], contrairement au cas où l'ensemble de prédiction peut contenir plusieurs structures ("leave many out"). En dépit de cette réserve, dont la portée reste matière à débat, elle fournit une indication raisonnable de la qualité prédictive d'un développement en amas. Elle reste d'ailleurs largement utilisée dans la communauté des méthodes d'amas [76, 79, 81, 82, 83, 84], ce qui permet de comparer plus facilement les critères qui seront obtenus dans ce travail à ceux qui sont rencontrés dans d'autres systèmes.

Le calcul du critère de validation mutuelle C_{vm} se fera donc comme suit :

$$C_{vm} = \sqrt{\frac{1}{n_{pred}} \sum_{i=1, n_{pred}} (E_{amas}^i - E_{ab\ initio}^i)^2} \quad (2.7)$$

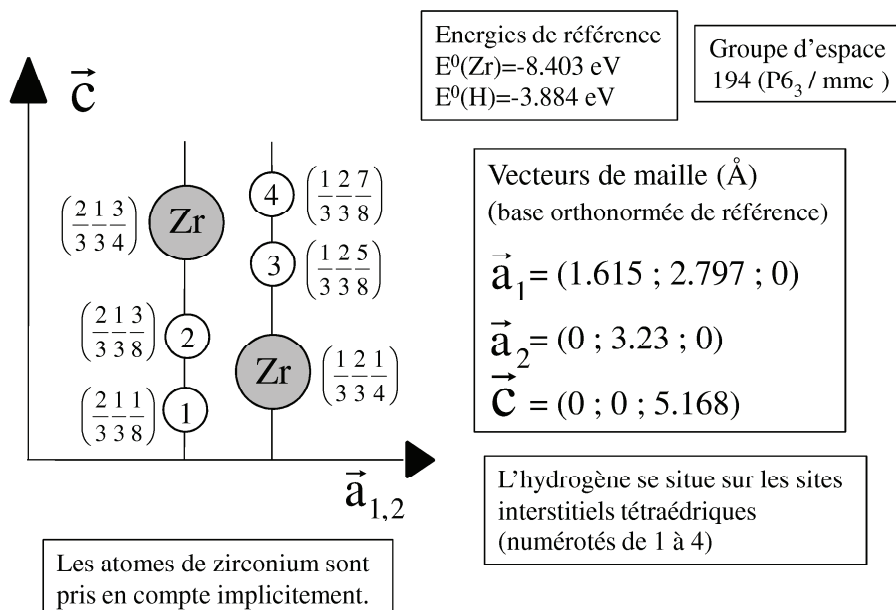
avec n_{pred} le nombre de structures de prédiction, E_{amas}^i étant l'énergie d'amas prédite pour la structure i en ajustant les coefficients sur l'ensemble des structures sauf la i^e , et $E_{ab\ initio}^i$ étant l'énergie ab initio de la i^e structure. Nous abordons maintenant la mise en œuvre de ces notions dans le cadre du système H-Zr.

2.3 Application

2.3.1 Amas et développements invariants

S'agissant de construire un modèle d'amas adapté au système hexagonal H-Zr, le cristal de zirconium est supposé parfait (l'énergie d'une lacune étant élevée (~ 2 eV) [85, 86, 87], leur rôle peut raisonnablement être négligé), et les atomes d'hydrogène sont localisés sur les sites interstitiels tétraédriques. Le développement en amas ne prend donc en compte que le sous-réseau tétraédrique du système cristallographique hexagonal compact, appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194), et dont chaque site est occupé par un atome d'hydrogène ou une lacune. Si le sous-réseau tétraédrique est entièrement occupé par des lacunes, le système est du zirconium pur, et s'il est entièrement rempli d'hydrogène, la composition est ZrH_2 (Fig. 2.4).

Les amas d'une famille R_n^p sont construits à partir de la cristallographie du sous-réseau tétraédrique et de la donnée du groupe d'espace. Dans la suite, une classe d'amas désignera

FIG. 2.4 – Données utilisées pour la simulation par méthodes d'amas du système H-Zr en phase α .

l'ensemble des amas images par symétrie les uns des autres, ensemble représenté par l'un d'eux. Le tableau 2.1 répertorie le nombre de classes d'amas suivant la portée n (jusqu'au sixième voisin) et le nombre de sites p (jusqu'aux octuplets). Tous les sites interstitiels de la maille de zirconium α sont équivalents cristallographiquement. Pour le modèle d'amas, cela se traduit par le fait qu'il n'existe qu'une seule classe d'amas à un seul site ("point"), car il est toujours possible de trouver des opérations de symétrie du réseau interstitiel tétraédrique hexagonal compact telles qu'un site quelconque i ait successivement pour image tous les sites du cristal. De même, il n'existe qu'une seule classe d'amas de paire pour chaque portée. Il n'y a apparition de triplets qu'à partir de la distance de troisième voisin. Des quadruplets et des quintuplets apparaissent dès la distance au quatrième voisin. Le nombre d'amas augmente rapidement avec la taille des familles R_n^p , ce qui montre l'utilité de l'application de la règle de l'invariance ou des méthodes de recherche non exhaustives (paragraphe 2.2.4 et Tab. 2.3). Chaque amas est repéré selon la nomenclature suivante : la première lettre indique s'il s'agit d'une paire (P), d'un triplet (T) ou d'un quadruplet (Q); viennent ensuite R_x , indiquant la portée (par exemple PR1 indique la paire au premier voisin); le dernier indice distinguant les amas de même portée et de même nombre de sites (les coordonnées des amas sont disponibles dans l'annexe A).

Pour déterminer tous les développements en amas invariants pouvant être construits à partir des familles R_n^p , il est nécessaire de connaître les inclusions des amas les uns dans les autres. La détermination des développements se fait ensuite par une procédure récursive (qui en cours d'exécution s'appelle elle-même). Le tableau 2.2 indique le nombre de développements en amas invariants suivant les familles R_n^p . L'évolution du nombre de développements invariants est rapide. On constate, en se reportant au tableau 2.3, que leur nombre est bien inférieur au nombre total de développements en amas avec, notamment pour la famille R_6^4 , dix-sept milliards de développements en amas possibles contre seulement trois cent cinquante mille

TAB. 2.1 – Nombres de classes d'amas pour les différentes familles R_n^p . NB : l'amas vide n'est pas compté ici.

n \ p	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	2						
2	1	3						
3	1	4	5					
4	1	5	11	15	16			
5	1	6	16	29	36	40	41	
6	1	7	18	34	44	51	53	54

TAB. 2.2 – Nombre de développements en amas invariants pour chaque famille R_n^p .

n \ p	1	2	3	4	5	6	7	8
2	1	5						
3	1	9	10					
4	1	17	162	328	334			
5	1	33	1790	46076	70219	84966	85026	
6	1	65	4964	346747	701180	912181	914401	914461

invariants. Entre R_6^4 et R_6^5 , le nombre de développements invariants est doublé pour arriver à sept cent mille, ce qui dépasse nos possibilités de calcul. Les conditions de calcul sont donc limitées à la famille R_6^4 au maximum.

2.3.2 Ensemble de structures

Une fois les amas construits, il ne manque plus qu'à déterminer leurs coefficients associés en ajustant le modèle sur un ensemble de structures dont l'énergie est connue. Dans ce travail, les énergies des structures d'ajustement/prédiction ont été calculées à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec le logiciel VASP [88, 89] (Vienna Ab Initio Simulation Package). Il est nécessaire d'utiliser la fonctionnelle GGA de la référence [90] pour reproduire les hydrures observés expérimentalement [58].

Chaque structure est entièrement relaxée (vecteurs de supercellule aussi bien que positions atomiques), ce qui implique que les interactions élastiques sont prises en compte partiellement par le développement en amas (en raison de la possible importance de ces interactions dans un système interstitiel comme H-Zr, cette question sera examinée plus en détail dans le chapitre 5). Chaque structure est construite dans une "supercellule", celle-ci étant un ensemble de positions atomiques d'éléments chimiques dans une "boîte" répétée par les conditions aux limites périodiques. Pour des raisons pratiques, nous nous sommes limités à des supercellules constituées de nombres entiers de mailles élémentaires du cristal de zirconium α . Par exemple, on notera "1x2x3" une supercellule comportant une maille suivant la direction \vec{a}_1 , deux mailles suivant la direction \vec{a}_2 et trois mailles suivant \vec{c} .

L'énergie de coupure et le maillage en points \vec{k} de la première zone de Brillouin ont été choisis égaux respectivement à 350 eV et 12x12x12 (pour une maille simple, supercellule 1x1x1), paramètres assurant une précision de 1 meV. Les structures et énergies de formation ab initio

TAB. 2.3 – Nombre de développements en amas avec ou sans condition d'invariance pour chaque famille R_n^p .

Famille R_n^p	Invariant	Non invariant
R_3^3	10	32
R_4^4	334	32 768
R_5^4	46076	536 870 912
R_6^4	346747	17 179 869 184

associées sont présentées dans le tableau 2.4.

Le choix de ces structures pouvant ajouter une part d'arbitraire dans l'ajustement et dans le critère de validation mutuelle, il faut sélectionner des structures aussi générales que possible. Une autre difficulté, jamais évoquée dans la littérature (peut-être à cause des indicatrices multivaleurs qui y figurent couramment au lieu de leurs homologues à deux valeurs (0,1) utilisées ici), tient à ce que le maniement d'un grand nombre de coefficients à ajuster rend la résolution du système d'équations difficile. Une démarche courante pour les méthodes d'amas consiste à déterminer quelle famille il est possible de traiter suivant ce que permet l'ensemble de structures d'ajustement [65]. Dans ce travail, au contraire, nous avons voulu disposer d'emblée d'un ensemble de structures suffisant pour étudier R_6^4 , ce qui nous a conduit à développer une méthode permettant la détermination des coefficients d'une famille d'amas par l'ajout de structures adaptées. A cette fin, nous avons donc commencé par obtenir l'énergie de toutes les possibilités d'arrangement de H pour la maille élémentaire et pour une supercellule (1x1x2), puis de structures associées à des compositions et supercellules de tailles croissantes. L'ensemble de structures résultant n'étant pas suffisamment riche pour permettre le calcul des coefficients d'amas de R_6^4 , celui-ci a été complété finalement à l'aide de quelques structures adaptées ("structures-amas" décrites dans l'annexe B).

Lorsque le nombre de structures est égal au nombre de coefficients, les énergies des structures calculées par le développement en amas sont exactement égales aux énergies des structures obtenues ab initio, mais la prédiction est mauvaise. Pour prédire correctement les énergies, le cardinal de l'ensemble de structures doit être largement supérieur au nombre de coefficients à calculer, c'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter aux "structures-amas" des structures variées en composition, configuration et taille de supercellule, grâce auxquelles le critère de validation mutuelle sera déterminé.

L'énergie de formation d'une structure s s'exprime comme suit :

$$E_f(s) = E(s) - N_{Zr} \times E^0(Zr) - N_H \times E^0(H) \quad (2.8)$$

avec $E_f(s)$ l'énergie de formation, $E(s)$ l'énergie totale, N_{Zr} le nombre d'atomes de zirconium, $E^0(Zr)$ l'énergie de formation de référence du zirconium, N_H le nombre d'atomes d'hydrogène, et $E^0(H)$ l'énergie de formation de référence de l'hydrogène.

L'énergie de référence du zirconium est celle du métal en phase α et est égale à -8.403 eV, celle de l'hydrogène correspondant à celle d'un atome isolé sur un site interstitiel d'un cristal de zirconium α , valant -3.884 eV (Fig. 2.4).

TAB. 2.4 – Ensemble des structures utilisées pour l’ajustement et le calcul du critère de validation mutuelle, et énergies de formation associées (en eV pour la supercellule), obtenues par méthode ab initio.

Structure	Energie	Structure	Energie	Structure	Energie
1 (111) Zr_2H_0 S1	00.00	26 (112) Zr_4H_4 S8	-0.740	51 (122) Zr_8H_{15} S1	-2.346
2 (111) Zr_2H_1 S1	-0.045	27 (112) Zr_4H_4 S9	-0.635	52 (221) Zr_8H_1 S1	0.058
3 (111) Zr_2H_2 S1	-0.074	28 (112) Zr_4H_4 S10	-0.385	53 (221) Zr_8H_3 S1	0.233
4 (111) Zr_2H_2 S2	-0.361	29 (112) Zr_4H_4 S11	-0.443	54 (222) $Zr_{16}H_1$ S1	0.058
5 (111) Zr_2H_2 S3	-0.150	30 (112) Zr_4H_4 S12	-0.635	55 (223) $Zr_{24}H_1$ S1	0.070
6 (111) Zr_2H_3 S1	-0.431	31 (112) Zr_4H_4 S13	-0.513	56 (223) $Zr_{24}H_3$ S1	0.312
7 (111) Zr_2H_4 S1	-0.632	32 (112) Zr_4H_4 S14	-0.465	57 (223) $Zr_{24}H_5$ S1	0.368
8 (112) Zr_4H_1 S1	-0.632	33 (112) Zr_4H_4 S15	-0.476	58 (222) $Zr_{16}H_{29}$ S1	-4.445
9 (112) Zr_4H_2 S1	-0.196	34 (112) Zr_4H_4 S16	-0.319	59 (321) Zr_8H_{13} S1	-3.244
10 (112) Zr_4H_2 S2	-0.330	35 (112) Zr_4H_4 S17	-0.817	60 (321) Zr_8H_{13} S2	-3.171
11 (112) Zr_4H_2 S3	-0.099	36 (112) Zr_4H_5 S1	-0.602	61 (321) Zr_8H_{12} S1	-2.741
12 (112) Zr_4H_2 S4	-0.156	37 (112) Zr_4H_5 S2	-0.486	62 (221) Zr_8H_{12} S1	-1.462
13 (112) Zr_4H_2 S5	-0.099	38 (112) Zr_4H_5 S3	-0.831	63 (122) Zr_8H_{12} S1	-1.515
14 (112) Zr_4H_2 S6	0.070	39 (112) Zr_4H_7 S1	-1.061	64 (222) $Zr_{16}H_{28}$ S1	-4.051
15 (112) Zr_4H_2 S7	-0.105	40 (211) Zr_4H_1 S1	-0.037	65 (222) $Zr_{16}H_{28}$ S2	-4.157
16 (112) Zr_2H_3 S1	-0.257	41 (211) Zr_4H_3 S1	-0.031	66 (221) Zr_8H_{12} S1	-1.488
17 (112) Zr_2H_3 S2	-0.108	42 (211) Zr_4H_5 S1	-0.643	67 (222) $Zr_{16}H_{28}$ S1	-4.142
18 (112) Zr_2H_3 S3	-0.485	43 (211) Zr_4H_7 S1	-1.067	68 (222) $Zr_{16}H_{28}$ S2	-4.289
19 (112) Zr_2H_4 S1	-0.476	44 (122) Zr_8H_1 S1	0.127	69 (132) Zr_8H_{13} S1	-2.623
20 (112) Zr_2H_4 S2	-0.465	45 (122) Zr_8H_3 S1	0.128	70 (222) $Zr_{16}H_{28}$ S1	-4.099
21 (112) Zr_2H_4 S3	-0.513	46 (122) Zr_8H_5 S1	0.099	71 (122) Zr_8H_{12} S1	-0.007
22 (112) Zr_2H_4 S4	-0.319	47 (122) Zr_8H_7 S1	0.011	72 (321) Zr_8H_{12} S1	-2.788
23 (112) Zr_2H_4 S5	-0.632	48 (122) Zr_8H_9 S1	-1.075	73 (221) Zr_8H_{12} S1	-1.337
24 (112) Zr_2H_4 S6	-0.635	49 (122) Zr_8H_{11} S1	-1.420	74 (222) $Zr_{16}H_{16}$ GS1	-1.848
25 (112) Zr_2H_4 S7	-0.740	50 (122) Zr_8H_{13} S1	-1.809	75 (222) $Zr_{16}H_5$ GS2	-0.336
				76 (222) $Zr_{16}H_6$ GS3	-0.645
				77 (222) $Zr_{16}H_9$ GS4	-1.434

2.3.3 Développements en amas optimaux

A ce stade, une recherche du développement optimal (de plus faible critère de validation mutuelle) peut être effectuée pour toutes les familles R_n^p (Fig. 2.5, 2.6 et 2.7). Par définition, la famille $R_{n_1}^{p_1}$ est incluse dans la famille $R_{n_2}^{p_2}$ si $n_1 \leq n_2$ et $p_1 \leq p_2$. Il en résulte que la famille R_6^4 contient tous les développements en amas invariants que nous pouvons envisager. Afin d’estimer l’influence de la complexité croissante des amas sur les résultats, nous n’étudierons toutefois pas uniquement cette dernière, .

- Familles R_3^p

Les premières familles d’amas considérées sont R_3^2 et R_3^3 (Fig. 2.5(a)). R_1^2 et R_2^2 sont incluses dans R_3^2 , et puisqu’elles ne contiennent qu’un nombre très faible d’amas, l’étude de cette seule famille suffit à résumer la situation pour les trois. R_3^3 contient (outre l’amas vide et le point, présents dans tous les développements en amas invariants et toujours sous-entendus dans la suite) trois paires et un triplet, ce qui donne dix développements en amas invariants

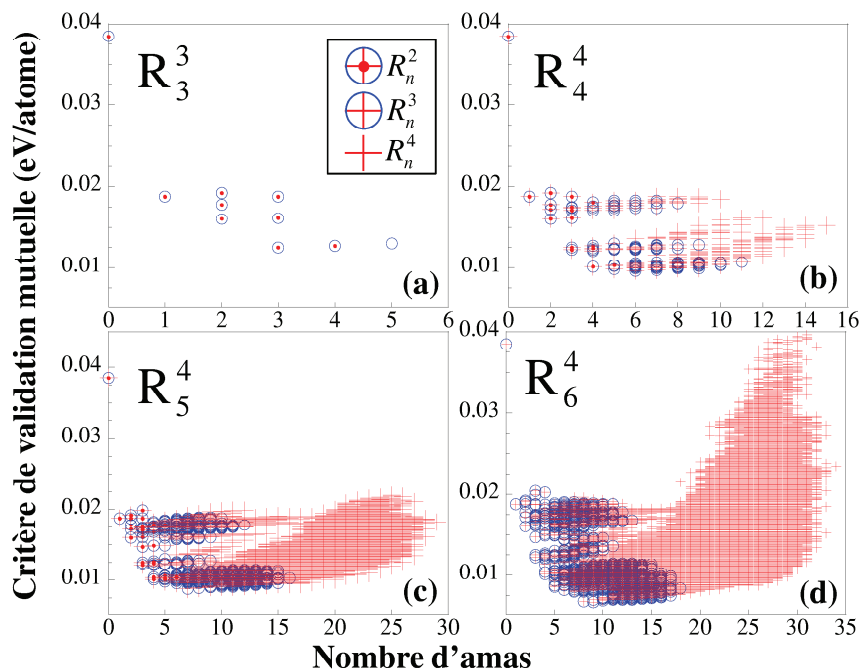


FIG. 2.5 – Critère de validation mutuelle pour chaque développement en amas invariant des familles (a) R_3^3 , (b) R_4^4 , (c) R_5^4 et (d) R_6^4 .

possibles. Le critère de validation mutuelle optimal est de 12.5 meV/atome, obtenu pour un développement contenant seulement trois amas et aucun triplet. Trois développements semblent meilleurs que les autres, contenant trois, quatre et cinq amas chacun. Le développement en amas invariant contenant la famille complète R_3^3 se révèle d'ores et déjà comme n'ayant pas la meilleure capacité de prédiction.

- Familles R_4^p

En augmentant la portée des amas et le nombre de sites jusqu'à la famille R_4^4 , des développements contenant maintenant quatre paires, six triplets et quatre quadruplets peuvent être associés pour former 328 développements invariants. La forme du nuage de points est très évasée autour de l'optimum (Fig. 2.5(b)), ce qui indique plusieurs développements de capacités prédictives semblables. Dans R_4^4 , la méthode qui consisterait à inclure le plus d'amas possibles se révélerait être un échec puisque la famille complète conduit à une erreur moyenne de validation mutuelle de 6 meV/atome plus élevée que celle obtenue par un développement invariant ne contenant que six amas au lieu de quinze. Ce développement optimal contient un triplet et quatre paires, pour un critère de validation mutuelle de 9.6 meV/atome. Par rapport à l'optimum de la famille R_3^3 , trois amas ont été ajoutés à ceux sélectionnés précédemment. En examinant le minimum du nuage de points (Fig. 2.6(b)), on note que le meilleur développement invariant contenant un quadruplet (symbole +) est de qualité bien inférieure à divers développements invariants contenant au plus des triplets (symbole \oplus), et même à ceux contenant au plus des paires. Il est possible que l'hypothèse d'invariance soit défavorable à l'inclusion d'amas à grand nombre de sites, car elle impose alors une forte contrainte sur le développement, par l'inclusion systématique de tous les sous-amas, qui peuvent alors se révéler nuisibles à la prédiction [77].

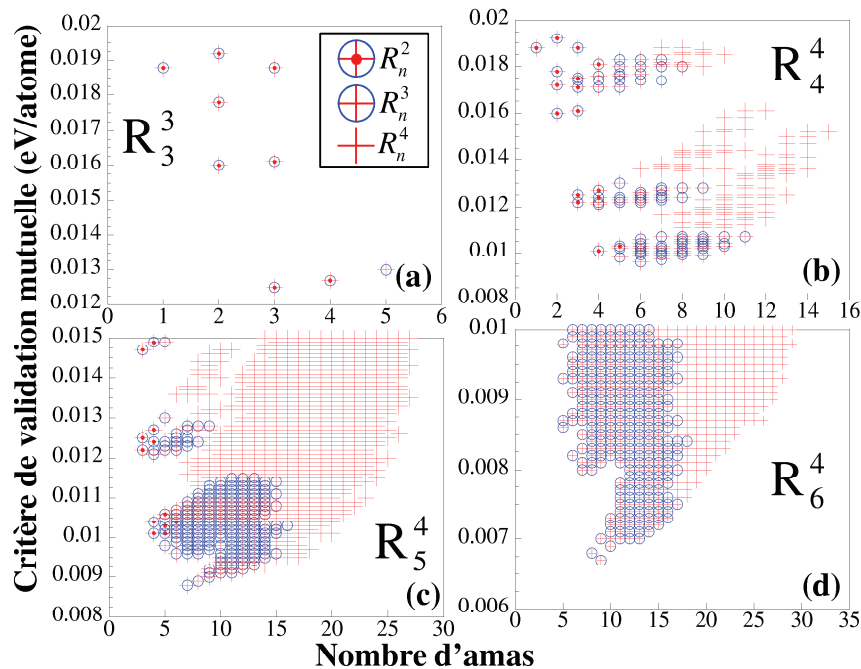


FIG. 2.6 – Agrandissement du minimum de chaque graphe de la figure 2.5.

- Familles R_5^p

Dans le cas des familles R_5^p (30 amas et 70 219 développements invariants pour $p=4$, Fig. 2.5(c)), on note autour de l'optimum la même forme évasée que pour les familles R_4^p , avec là aussi des quadruplets clairement défavorables à la capacité prédictive. Le meilleur développement de cette famille, avec un critère de 8.8 meV/atome, contient quatre paires et deux triplets, mais les deux triplets diffèrent de ceux choisis pour R_4^4 . Le passage de R_4^4 à R_5^4 amène ainsi la validation mutuelle à rejeter deux amas précédemment sélectionnés et à les remplacer par trois nouveaux amas. Il est intéressant de noter qu'une telle souplesse de modification a été possible grâce à l'utilisation d'outils personnalisés (ce qui ne serait pas le cas avec un logiciel comme ATAT [65] qui ne permet que l'ajout de nouveaux amas dans le développement). Le triplet TR3 a notamment été ajouté, alors qu'il était considéré comme défavorable dans les familles R_3^3 et R_4^4 , les deux autres amas ajoutés appartiennent en propre à R_5 . Cette fois, le développement contenant au moins un quadruplet avec le meilleur critère de validation mutuelle est plus précis que l'optimum contenant au plus des paires. Pour cette famille, la stratégie consistant à inclure le plus grand nombre d'amas possible se révèle très défavorable (environ 10 meV/atome d'écart par rapport à l'optimum).

- Familles R_6^p

Enfin, considérant les familles d'amas les plus vastes R_6^p (44 amas et 346 747 développements en amas invariants), la forme du nuage de points change notablement par rapport aux familles précédentes (Fig. 2.5(d)). En particulier, on pourra noter que des développements invariants contenant environ 30 amas ont des critères de validation mutuelle plus élevés que le développement ne contenant que l'amas vide. Ainsi, malgré un ajustement des coefficients d'amas sur l'ensemble de structures, il est possible d'obtenir un modèle moins précis qu'une simple approximation de l'énergie par une constante! En s'intéressant maintenant au minimum de

la famille R_6^4 , il apparaît une fois encore que les meilleurs critères de validation mutuelle sont obtenus pour des développements invariants contenant au maximum des triplets. Le meilleur d'entre eux possède cinq paires et trois triplets pour un critère de validation mutuelle de 6.7 meV/atome. Par rapport au meilleur développement de la famille R_5^4 , ont été alors ajoutés une paire et un triplet. L'optimum contenant des quadruplets est, comme pour la famille R_5^4 , meilleur que celui incluant des paires. Il existe un développement contenant un amas de moins (donc plus maniable) qui présente seulement 0.1 meV/atome de plus que l'optimum.

Les limites du critère de validation mutuelle se révèlent alors, celui-ci ne pouvant réellement départager les différents modèles d'amas. En effet, cela n'a pas vraiment de sens de déclarer un développement en amas invariant meilleur qu'un autre si son critère n'est inférieur que de 0.1 meV/atome alors que la précision maximum des énergies ab initio est de 1 meV/atome. Un critère supplémentaire de qualité doit donc être mis en œuvre : il s'agit des propriétés des états fondamentaux du système, dont l'étude fera l'objet du chapitre suivant.

2.4 Discussion

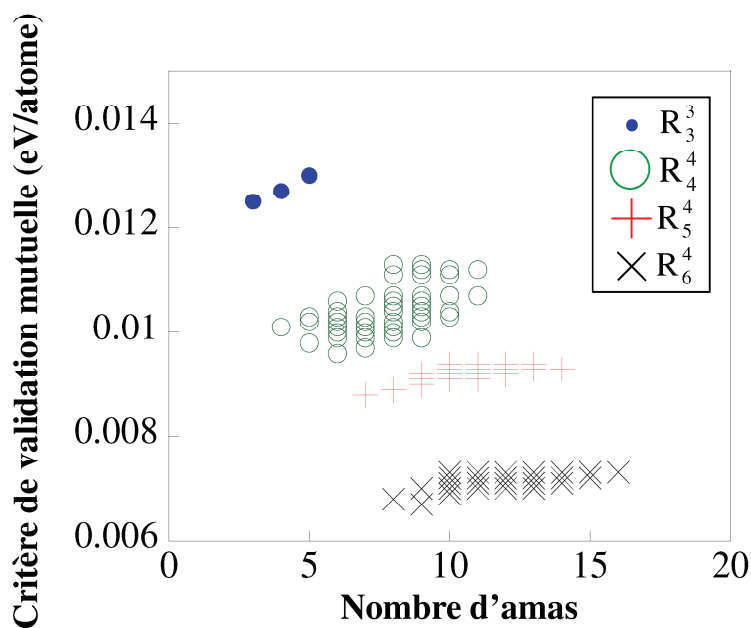


FIG. 2.7 – Comparaison des minimums des familles R_n^p .

L'étude précédente nous a permis d'acquérir une première idée des modèles d'amas adaptés au système H-Zr. La situation est bien résumée par la figure 2.7 et le tableau 2.5, qui présentent la progression des meilleurs développements en amas invariants. Le développement optimal de la famille R_3^3 est le plus simple, avec un nombre d'amas limité à quatre et ne contenant que des paires (le point et l'amas vide étant sous-entendus). Sa précision (12.5 meV/atome) semble toutefois insuffisante, les valeurs retenues dans la littérature pour la validation mutuelle étant généralement en dessous de 10 meV/atome. En effet, Sluiter et al. [76] obtiennent une valeur minimale de 4.8 meV/atome, Lavrentiev et al. [91] de 4 meV/atome, Laks et al. [92], en fonction du système chimique considéré, obtiennent des critères compris entre 20 et 3 meV/atome

(pour la partie "développement en amas direct" de leurs travaux, et une validation mutuelle "multiple"), et enfin Mueller et al. [84] trouvent un critère moyen de respectivement 3.5, 2.6 et 213 meV/atome pour les systèmes Ag-Au, Si-Ge et Pb-Ir. A part le cas particulier de Pb-Ir, où le critère de validation mutuelle $C_{VM} \simeq 100$ meV/atome, les valeurs obtenues pour les meilleurs développements sont généralement de l'ordre de 5 meV/atome. On peut noter enfin que le manuel d'utilisation du logiciel ATAT [65] considère un développement en amas comme satisfaisant s'il présente un critère de validation mutuelle en dessous de 25 meV/atome, mais une valeur satisfaisante de ce critère doit être considéré par rapport à l'ensemble de structures utilisé pour le déterminer.

TAB. 2.5 – Comparaison des meilleurs développements en amas issus des différentes familles R_n^p (C_{VM} en meV/atome).

Nombre de sites, p			
Famille	Nombre d'amas	Nombre maximum de sites	C_{VM}
R_3^3	4	2	12.5
R_4^4	7	3	9.6
R_5^4	8	3	8.8
R_6^4	10	3	6.7

La famille R_4^4 permet un gain substantiel de 3 meV/atome, mais au prix de trois amas supplémentaires et de l'introduction d'un triplet. R_5^4 améliore peu la précision (moins de 1 meV) pour une complexification significative, aussi semble-t-il pertinent de négliger R_5^4 pour passer directement à la famille R_6^4 , laquelle permet un gain de 3 meV/atome par rapport à R_4^4 . Il est toutefois difficile d'estimer ici quels développements se révéleront les meilleurs pour reproduire les propriétés thermodynamiques, puisque les modèles ne sont mis à l'épreuve que sur certaines structures non obligatoirement représentatives du comportement en température.

Afin de mieux visualiser la contribution de chaque structure au résultat de l'ajustement, les énergies ab initio et les énergies obtenues avec les meilleurs développements en amas de chaque famille R_n^p sont présentées à la Fig. 2.8, en fonction de la teneur en hydrogène. L'accord entre calculs ab initio et modèle d'amas est meilleur pour les basses énergies que pour les états excités. Parmi ces derniers, le cas de la structure à la composition de 60% d'hydrogène avec une énergie presque nulle est particulier. En effet, il s'agit d'une "structure-amas" indispensable au calcul des coefficients, ce qui implique qu'elle ne peut être utilisée comme structure de prédiction. Son ajustement insuffisant ne devrait toutefois pas être critique puisqu'il s'agit d'un état très énergétique, sans doute peu représentatif du système.

Les coefficients $J_{I_\alpha}^\alpha$ de chaque développement en amas invariant optimal sont présentés dans le tableau 2.6. Si les valeurs pour l'amas vide et le point sont relativement stables, le coefficient de la paire de premiers voisins (PR1) est divisé par dix entre R_3^3 et R_6^4 . En valeur absolue, cela se traduit par des variations entre quelques dizaines et une centaine de meV. De telles variations ne sont pas particulièrement inquiétantes, le formalisme des développements en amas n'impliquant pas que les coefficients doivent converger vers une valeur limite avec des portées si faibles et avec des changements d'amas d'un développement à un autre. Les valeurs absolues des coefficients de paires des familles R_3^3 et R_4^4 décroissent avec la portée, ce qui est le

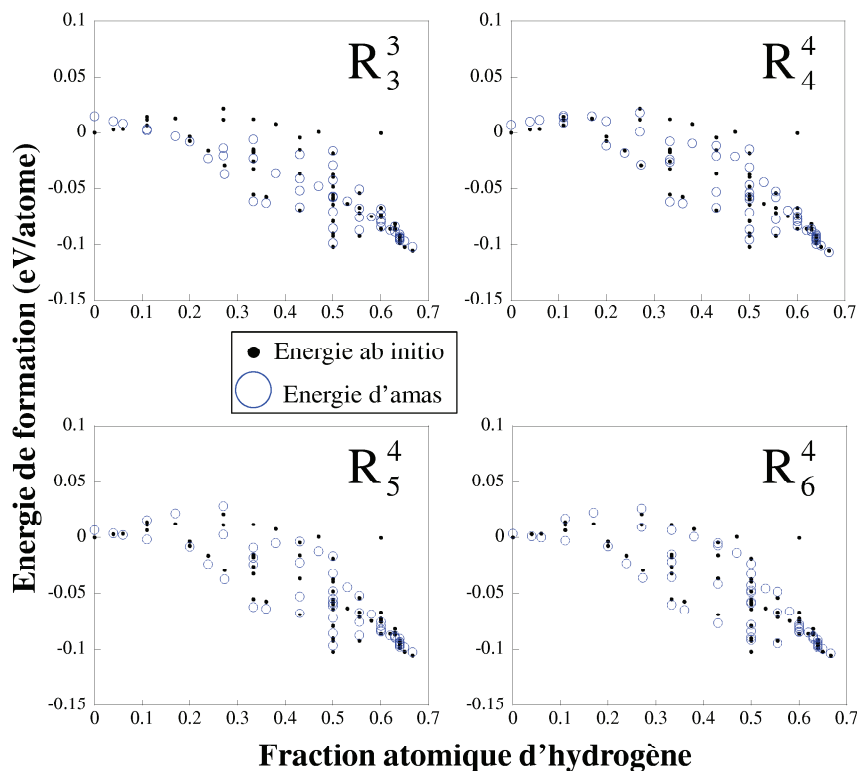


FIG. 2.8 – Comparaison des énergies ab initio et d’amas (pour les meilleurs développements de chaque famille) des structures de l’ensemble d’ajustement/prédiction en fonction de la composition en hydrogène.

comportement attendu, alors que ce n’est pas vrai pour R_5^4 et R_6^4 , où ces valeurs varient sans tendance marquée. Cela pourrait indiquer, pour ces deux dernières familles, une défaillance située au-delà du domaine de détection du critère de validation mutuelle.

2.5 Conclusion

L’objectif de ce chapitre était de présenter et mettre en œuvre les notions nécessaires à l’optimisation d’un développement en amas de courte portée pour le système H-Zr. Ce type de modèle nécessite la détermination d’un ensemble de structures d’ajustement/prédiction ab initio, ainsi qu’une méthode de choix des amas permettant au développement de répondre à un critère de qualité. L’ensemble de structures envisagé était suffisant pour sélectionner les amas du modèle parmi la famille R_6^4 , et nous avons choisi l’approche invariante associée à la validation mutuelle pour obtenir le développement optimal. Les recherches successives parmi les familles R_3^3 , R_4^4 , R_5^4 et R_6^4 ont abouti à quatre développements en amas invariants optimaux.

Dans cette première application des méthodes d’amas à un système interstitiel hexagonal, les développements optimaux présentent la propriété remarquable de ne pas contenir de quadruplets, privilégiant plutôt les paires, suggérant que, pour un tel système, les multiplets n’ont qu’une importance secondaire. De plus, le nombre d’amas sélectionnés est relativement faible (8 au maximum, sans compter le point et l’amas vide), pour des critères de validation mutuelle acceptables, ce qui aboutit à des développements en amas simples et réalistes.

Cette démarche met toutefois en évidence les limites du critère de validation mutuelle

TAB. 2.6 – Coefficients d’amas (énergie de formation, eV) des meilleurs développements invariants pour chaque famille R_n^p avec l’ensemble de 77 structures (Tab. 2.4).

Amas	R_3^3	R_4^4	R_5^4	R_6^4
\emptyset	-0.613	-0.641	-0.614	-0.620
•	0.222	0.244	0.194	0.196
PR1	0.104	0.097	-0.055	-0.010
PR2	-0.075	-0.075	-0.054	-0.047
PR3		0.049	0.005	0.009
PR4		-0.001		
PR5			0.036	0.033
PR6				-0.052
TR3			0.126	0.131
TR44		-0.053		
TR52			-0.072	-0.070
TR61				-0.012

puisque l’écart entre deux développements devient inférieur à la précision des calculs ab initio, ne permettant donc pas réellement de choisir entre les meilleurs candidats. Pour obtenir une réponse plus définitive quant à la qualité des développements en amas invariants retenus, il est donc nécessaire de raffiner le critère de choix. Dans cette optique, les états fondamentaux à diverses compositions doivent être recherchés avec les modèles d’amas et être comparés aux états fondamentaux trouvés ab initio, ce qui fait l’objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Etats fondamentaux du système H-Zr

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons posé les bases de la construction d'un modèle d'amas pour le système H-Zr. Bien qu'il ait réduit significativement le champ des possibilités, le critère de validation mutuelle est insuffisant et doit être complété par une autre source d'informations, la plus utilisée [93, 77, 83] reposant sur la recherche des états fondamentaux (structures d'énergie minimale) du système en fonction de la composition. Ces états fondamentaux sont alors comparés avec ceux obtenus par méthode *ab initio*, et leur concordance devient le nouveau critère de qualité. Cela permet aussi de réduire la part d'arbitraire lié au choix d'un ensemble de structures, en imposant d'y ajouter les structures fondamentales trouvées par le modèle d'amas.

Au-delà du critère de qualité, la détermination des états fondamentaux du système donne accès aux propriétés "thermodynamiques" du système à 0 K. En effet, il est possible d'en déduire les mélanges de phases stables grâce à la courbe énergie-composition.

3.2 Méthodes

Le moyen le plus simple de rechercher l'état fondamental pour une composition donnée consiste à calculer l'énergie de toutes les configurations possibles pour une supercellule donnée avec un nombre d'atomes de chaque espèce fixé, en tenant compte des symétries. C'est la méthode dite "d'énumération directe" [94]. De cette façon, le minimum est détecté avec certitude, mais l'énumération directe entraîne un grand nombre de calculs. Lorsque la supercellule atteint une certaine taille, l'exploration exhaustive de toutes les configurations devient inenvisageable, et il faut alors privilégier des méthodes heuristiques de recherche d'extremum [95, 96]. La méthode utilisée dans ce travail, sans doute la plus courante, repose sur l'algorithme de Monte Carlo Metropolis.

3.2.1 Approche de Monte Carlo Metropolis

L'algorithme d'optimisation heuristique de Monte Carlo Metropolis, utilisée ici pour trouver les états fondamentaux correspondant aux modèles énergétiques identifiés dans le chapitre

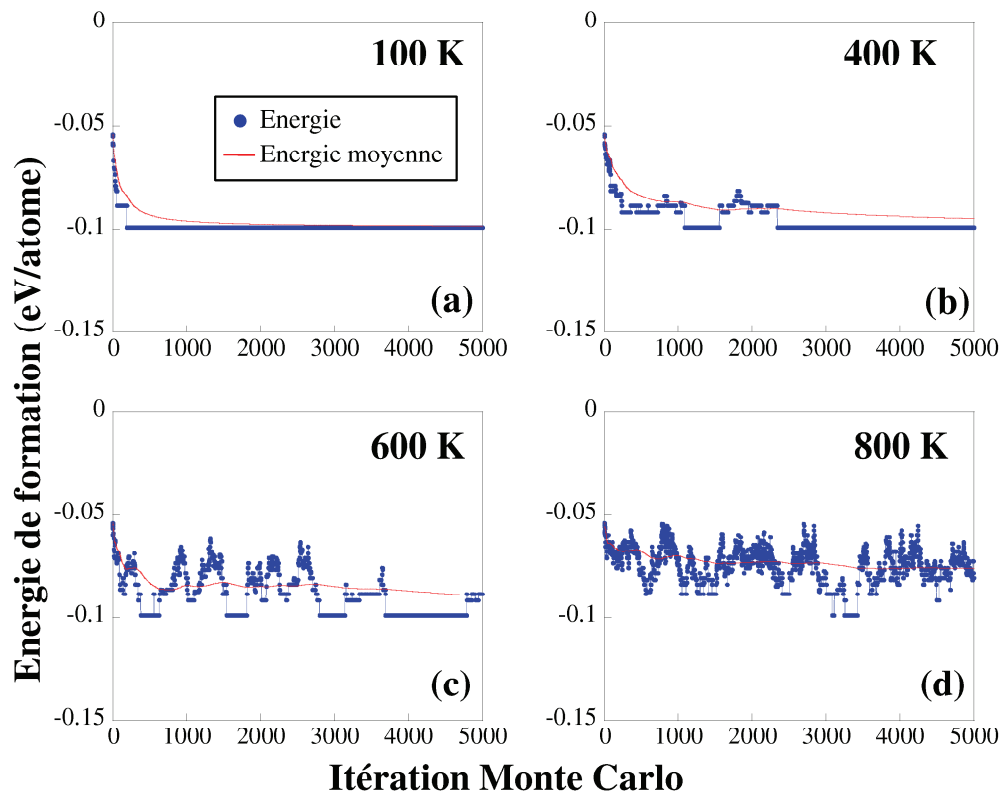


FIG. 3.1 – Recherche de la température initiale idéale pour la minimisation de l'énergie d'une supercellule $2 \times 2 \times 2$ (32 sites) à la composition $x_H = \frac{1}{2}$ (cas du développement en amas invariant optimal de la famille R_3^3). Les énergies sont en eV/atome.

précédent, permet de résoudre numériquement des problèmes de minimisation de fonctions grâce à une suite adaptée de sélections de nombres aléatoires. Le choix de cette technique a été préféré à une recherche exhaustive car, dans l'optique d'étudier des précipités d'hydrures, il deviendra nécessaire (cf. chapitre 7) de considérer de grandes supercellules où la deuxième option devient irréalisable. Pour l'instant, la méthode de Monte Carlo est utilisée dans des conditions canoniques, c'est-à-dire avec un nombre d'atomes constant, les modifications de la configuration du système se limitant à l'échange des types chimiques de deux sites (ici hydrogène et lacune sur le réseau interstitiel). La probabilité que le système accepte le changement s'écrit :

$$p_{1 \rightarrow 2} = e^{-\Delta E_{1 \rightarrow 2}/kT} \quad (3.1)$$

avec $\Delta E_{1 \rightarrow 2}$ la différence d'énergie entre l'état 2 et l'état 1 et T la température instantanée du système. La variable aléatoire étant choisie entre zéro et un, le changement d'état est validé si sa valeur est inférieure à $p_{1 \rightarrow 2}$. L'itération de la procédure fait évoluer le système à la température T , permettant ainsi la simulation d'un ensemble statistique. Dans une recherche de minimum la température est diminuée petit à petit pour que le système évolue vers sa configuration d'énergie minimale. La vitesse de trempe doit être faible afin d'éviter que le système ne soit piégé dans un minimum local métastable et, pour s'en assurer, il est parfois utile de procéder à des recuits simulés, c'est-à-dire de chauffer à nouveau le système puis de le refroidir ensuite pour vérifier qu'il retrouve le même état d'énergie minimale. Si le système possède un paysage énergétique évasé autour du minimum, il peut osciller entre plusieurs structures à basse température. L'état fondamental est alors obtenu (on le présume tout au moins) en conservant la structure d'énergie minimale en mémoire à chaque itération.

La méthode de Monte Carlo appliquée ici est donc contrôlée par deux paramètres (la température initiale et la vitesse de refroidissement) dont les valeurs doivent être déterminées de sorte que le calcul converge vers le minimum. La température initiale doit être suffisante pour garantir une exploration efficace de l'espace des états, mais pas trop élevée, afin que l'état initial influe sur le résultat final, condition nécessaire à un recuit simulé.

La détermination de la température initiale optimale pour un développement en amas est réalisée à partir de simulations à divers températures, comme illustré à la Fig. 3.1 pour le cas de l'optimum de R_3^3 , avec une supercellule $2 \times 2 \times 2$ et une composition de $x_H = 0.5$. La température initiale choisie dans ce cas est de 600 K car cette valeur évite que le système ne soit piégé (100 K et 400 K) ou que l'agitation thermique ne soit trop forte (800 K).

De même, le refroidissement doit être suffisamment lent pour que le système ne soit pas piégé dans un état métastable. Une faible vitesse de refroidissement et une température initiale élevée impliquant toutefois un grand nombre d'itérations Monte Carlo, le choix de ces paramètres résulte d'un compromis. La valeur déterminée dans ce travail est de 0.01 K par itération.

La température initiale choisie peut paraître élevée (la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ étant égale à 820 K environ) mais cela est dû aux limitations de la supercellule $2 \times 2 \times 2$. En effet, une telle supercellule limite les états intermédiaires que le système peut emprunter pour passer d'une configuration à une autre, induisant de ce fait des énergies de transition artificiellement

élevées. L'utilisation d'une "petite" supercellule permet toutefois une convergence plus rapide et plus sûre et donne surtout la possibilité de comparer les résultats des développements en amas avec des calculs ab initio, ce qui ne serait pas possible avec une "grande" supercellule.

3.2.2 Approximation des défauts ponctuels indépendants

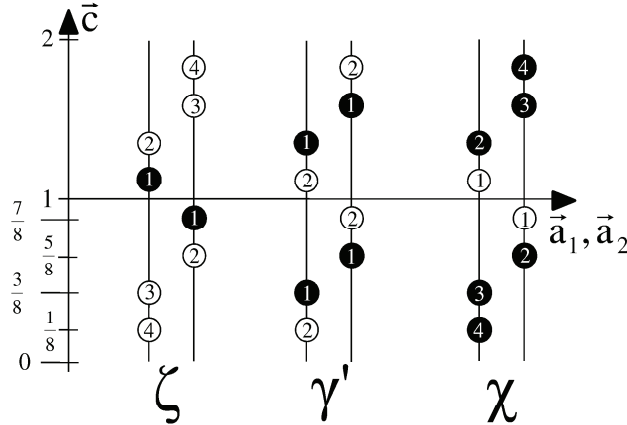


FIG. 3.2 – Structures ζ (Zr_2H), γ' (ZrH) et χ (Zr_2H_3) ($1 \times 1 \times 2$ mailles de Zr), les sites occupés par l'hydrogène étant représentés par des cercles pleins et ceux non occupés par des cercles vides.

Comme mentionné précédemment, l'identification et la comparaison des états fondamentaux, calculés d'une part ab initio et d'autre part à l'aide de développements en amas, offre une mesure de la qualité du modèle supérieure au seul critère de validation mutuelle du chapitre 2. Toutefois, même si les calculs ab initio permettent d'obtenir l'allure générale de l'énergie des états fondamentaux en fonction de la fraction d'hydrogène, ils sont malgré tout limités à des points de composition discrets car ils ne peuvent fournir de résultats que pour des systèmes avec un faible nombre d'atomes.

Une approche de défauts ponctuels indépendants (ADPI), qui permet de modéliser les tendances autour de structures particulières, permet donc de compléter les informations ab initio. Développé initialement pour les semi conducteurs par Wagner et Schottky [97], cet outil offre la possibilité de calculer l'énergie d'une structure ordonnée dans une étroite gamme de composition autour de la stœchiométrie, c'est-à-dire lorsqu'elle contient un faible nombre de défauts. Les deux démarches (méthode d'amas et ADPI) permettent d'obtenir des résultats comparables. En dépit de sa simplicité, l'ADPI est exacte dans la limite de faibles écarts à la stœchiométrie et $T \rightarrow 0$ K (éventuellement en incluant les défauts complexes s'ils ne donnent pas le même résultat que les défauts simples) et, dans ces conditions, peut donc servir de référence pour le comportement thermodynamique du système.

Le principe de l'ADPI consiste à exprimer l'énergie du système linéairement en fonction des nombres et types de défauts, qui sont donc considérés indépendants :

$$E = E^0 + \sum_d N_d \cdot E_d^{GC} \quad (3.2)$$

avec E^0 l'énergie de la structure sans défaut, N_d le nombre de défauts de type d et E_d^{GC} l'énergie dite "grand canonique" d'un défaut de type d [98].

Il est raisonnable de supposer que cette méthode est pertinente lorsque le nombre de défauts représente quelques pour cent du nombre de sites (un unique défaut représente 3% dans le cas d'une supercellule 2x2x2). Ainsi, sur un graphe représentant l'énergie libre en fonction de la composition, l'ADPI situe les tangentes à la courbe pour les structures stables au voisinage desquelles l'approximation est mise en œuvre. Ceci est particulièrement justifié à 0 K (états fondamentaux) car le degré d'exactitude de l'ADPI augmente lorsque la température décroît.

TAB. 3.1 – Energies grand canoniques des défauts ponctuels (calculs ab initio pour une supercellule 2x2x2) dans les principales phases ordonnées Zr_xH_y . Les lacunes et atomes d'hydrogène sur le réseau interstitiel sont abrégés respectivement L et H (voir Fig. 3.2).

Structure	Défaut	E_d^{GC} (eV)
α	H sur site 1	-3.826
ζ	L sur site 1	4.248
	H sur site 2	-3.675
	H sur site 3	-3.997
	H sur site 4	-3.855
γ'	L sur site 1	4.364
	H sur site 2	-3.742
χ	L sur site 1	4.277
	L sur site 2	4.147
	L sur site 3	4.089
	H sur site 4	-3.852
ϵ'	L sur site 1	4.074

La mise en pratique de cette méthode pour les principales phases ordonnées Zr_xH_y nécessite la connaissance des énergies de tous les types de défauts possibles. Les composés étudiés sont, premièrement les phases connues du système H-Zr cohérent, soit le zirconium α pur et l'hydrure ζ (Zr_2H), et deuxièmement (anticipant quelque peu sur la suite du travail - section 3.3) les structures découvertes par simulation (affectant d'un ' la variante cohérente d'un composé donné) : γ' (ZrH), χ (Zr_2H_3) et ϵ' (ZrH_2). C'est ce qui est présenté dans le tableau 3.1 (pour les structures de la Fig. 3.2).

3.2.3 Démixtion

La connaissance des états fondamentaux à 0 K permet de repérer les phénomènes de démixtion (de nature thermodynamique), qui donnent des indications sur la précipitation (bien qu'elle soit de nature cinétique). La démixtion est l'apparition, dans un alliage de composition x , de deux phases de compositions $x_1 < x$ et $x_2 > x$. En effet, si ces deux phases sont suffisamment stables, il est plus favorable énergétiquement pour le système d'être biphasé (Fig. 3.3 (a)) malgré la création d'interfaces. Dans un alliage binaire, pour déterminer la composition des deux phases lorsqu'il y a démixtion, il suffit d'appliquer la règle de la tangente commune de part et d'autre de la composition x sur la courbe énergie-composition (Fig. 3.3(a)). Lorsque

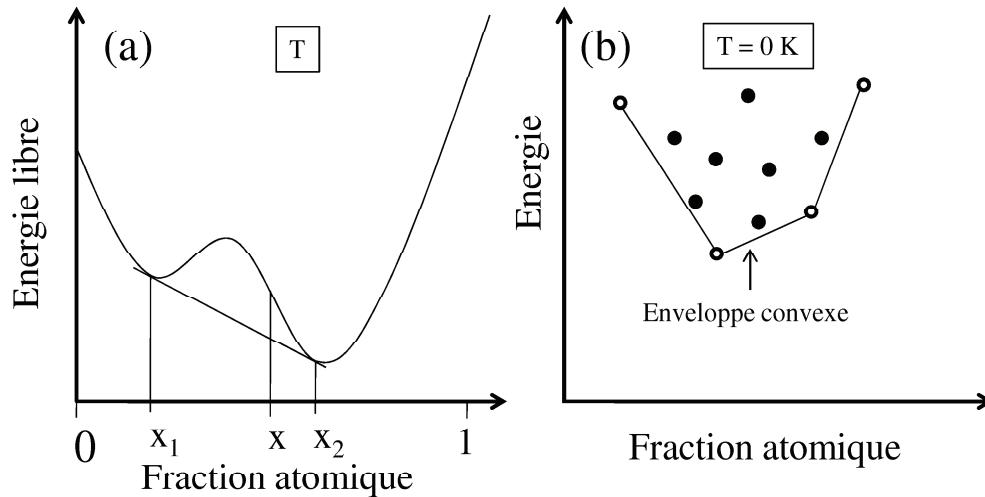


FIG. 3.3 – Illustration de (a) la démixtion : à la composition x , le système devient biphasé avec des structures de composition x_1 et x_2 , et (b) l'enveloppe convexe d'une courbe (trait plein), les phases stables à 0 K étant représentées par des cercles vides.

le système est en conditions grand canoniques (donc sa composition peut varier), les composés concernés par les phénomènes de démixtion sont stables à 0 K et peuvent donc apparaître dans le matériau, sous forme de phases stables ou métastables à 0 K. Les phases issues de la démixtion sont identifiées grâce à l'enveloppe convexe de la courbe énergie-composition des états fondamentaux, c'est-à-dire le plus petit ensemble convexe contenant tous les points de la courbe (Fig. 3.3 (b)), les points situés sur l'enveloppe convexe désignant alors les phases stables du système à 0 K.

Il est possible d'obtenir une telle courbe par les seuls calculs *ab initio*, mais lorsque la taille des supercellules considérées devient trop grande (dans notre cas, lorsqu'elle atteint $2 \times 2 \times 2$ mailles), ceci implique de calculer les énergies d'un nombre de structures trop important. Grâce aux développements en amas, toutefois, il est possible d'atteindre le même but beaucoup plus rapidement.

3.3 États fondamentaux

3.3.1 Développement de paires : R_3^3

Conformément à ce qui précède, les états fondamentaux de chacun des quatre modèles retenus dans le chapitre précédent doivent permettre de juger de leurs pertinences respectives. Ils ont été calculés pour toutes les compositions accessibles dans une supercellule $2 \times 2 \times 2$ (Fig. 3.4). La température initiale et la vitesse de trempe sont respectivement 600 K et 0.01 K/pas (donc 60 000 pas) pour R_3^3 , 900 K et 0.01 K/pas (donc 90 000 pas) pour les autres familles. Pour chaque état fondamental calculé par méthode d'amas, il existe quatre possibilités : (i) les énergies d'amas et *ab initio* concordent et les états fondamentaux sont identiques (cas le plus favorable), (ii) les énergies d'amas et *ab initio* diffèrent mais les états fondamentaux sont identiques, (iii) les énergies d'amas et *ab initio* concordent mais les états fondamentaux sont

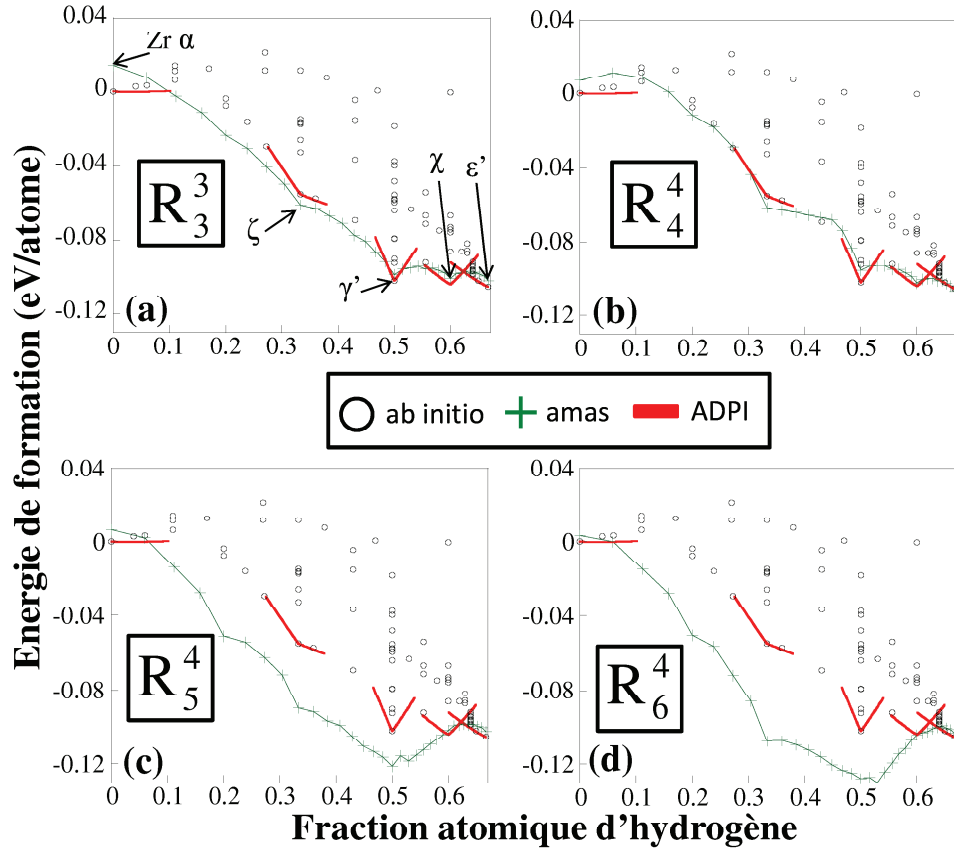


FIG. 3.4 – Etats fondamentaux en fonction de la composition (supercellule 2x2x2) : développement en amas avec l'ensemble de 77 structures (Tab. 2.4) pour les familles R_n^p .

différents, et enfin (iv) les énergies d'amas et ab initio et les états fondamentaux diffèrent.

Le cas de R_3^3 (Fig. 3.4(a)) est notable, car il indique la capacité d'un développement simple à modéliser l'énergie des états fondamentaux du système H-Zr. Malgré son ajustement insuffisant de l'énergie du zirconium pur et un piètre résultat pour les états excités (Fig. 2.8), les écarts aux données ab initio sont faibles. De plus, les tendances obtenues par l'approximation des défauts ponctuels indépendants (traits pleins dans la Fig. 3.4(a)) sont cohérentes avec ce modèle d'amas.

L'objectif de cette étude étant la modélisation de la précipitation d'hydrures dans le zirconium, les composés dont l'énergie est située sur l'enveloppe convexe revêtent une importance particulière puisqu'ils peuvent apparaître par démixtion et jouer un rôle dans les mécanismes de formation des hydrures stables. Une démixtion se produit pour $x_H = \frac{1}{3}$, avec un changement de comportement significatif autour de cette composition, qui correspond à ζ . La suivante se produit pour une composition $x_H = 0.5$, avec un changement de signe de la pente qui suggère une forte tendance à la démixtion. Enfin, la structure présente à 60% d'hydrogène montre elle aussi une forte tendance à la démixtion. D'après la figure 3.4(a), les phases susceptibles d'apparaître seraient donc successivement le Zr pur, la structure ζ ($x_H = \frac{1}{3}$), la structure γ' ($x_H = 0.5$), la structure χ ($x_H = \frac{2}{3}$) et la structure ϵ' ($x_H = \frac{2}{3}$). Nous avons appelé γ' et ϵ' les états fondamentaux aux compositions $x_H = 0.5$ et $\frac{2}{3}$ à cause des phases connues non cohérentes γ et ϵ qui possèdent les mêmes compositions, bien qu'elles aient des structures cristallographiques

différentes. Ces deux phases cohérentes pourraient effectivement être des intermédiaires jouant un rôle dans la formation de leurs homonymes incohérents. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 7. χ n'est pas présent dans l'ensemble de structures d'ajustement, mais le calcul ab initio confirme qu'il s'agit d'un état fondamental (Tab. 3.2).

En résumé, ce premier développement en amas invariant est globalement satisfaisant, ayant pour principal défaut de mal reproduire les propriétés à forte dilution.

TAB. 3.2 – Energies (en eV par maille de la structure) des états fondamentaux sélectionnés pour la procédure d'autocohérence. Les structures sont repérées par la donnée de leur composition et du développement qui les a prédites. Par exemple, Zr16H24 R_4^4 77 signifie que cette structure est un état fondamental à la composition $x_H = 24/(16+24)$ pour le meilleur développement de la famille R_4^4 et que l'ensemble d'ajustement/prédiction contient 77 structures.

Structure	Energie prédite	Energie ab initio
Zr16H24 R_4^4 77	-4.093	-4.161
Zr16H4 R_6^4 77	-1.014	-0.161
Zr16H8 R_6^4 77	-2.581	-0.761
Zr16H18 R_6^4 77	-4.422	-2.903
Zr16H2 R_3^3 81	-0.042	0.019
Zr16H3 R_3^3 81	-0.217	-0.101
Zr16H4 R_3^3 81	-0.467	-0.238
Zr16H5 R_3^3 81	-0.641	-0.378
Zr16H7 R_6^4 81	-1.051	-0.957
Zr16H10 R_6^4 81	-1.708	-1.655
Zr16H15 R_6^4 81	-2.646	-2.628
Zr16H3 R_5^4 88	-0.471	0.026
Zr16H4 R_5^4 88	-0.733	-0.099
Zr16H8 R_5^4 88	-1.798	-0.990
Zr16H16 R_5^4 88	-3.095	-1.794
Zr16H2 R_6^4 88	0.001	0.033
Zr16H16 R_6^4 88	-2.905	-2.860
Zr16H24 R_6^4 88	-4.869	-4.023

3.3.2 Influence des triplets : R_4^4

Le développement en amas invariant sélectionné pour R_4^4 (Fig. 3.4(b)) est en meilleur accord avec les énergies ab initio que R_3^3 . A forte dilution, ce modèle surestime les énergies de formation de 5 meV/atome jusqu'à environ 10% d'hydrogène et présente des résultats proches de l'ADPI. Dans cette gamme de composition, c'est une amélioration significative par rapport au modèle précédent. Jusqu'à $x_H = \frac{1}{3}$, la courbe est bien ajustée sur les résultats ab initio, puis le modèle sous-estime les énergies d'environ 5 meV/atome. Il est à noter que, dans la zone $0.35 < x_H < 0.45$ le comportement soit linéaire, car ceci traduit plutôt un développement en amas de type "approximation de point", alors que l'optimum de R_4^4 contient plusieurs paires et un triplet. Bien qu'il ne soit pas facile de juger du réalisme de ce comportement car l'ensemble de structures est insuffisant à cette composition, celui-ci permet un "raccordement" assez

naturel avec la tendance ADPI du composé suivant, à savoir γ' . Enfin, pour les fortes teneurs en hydrogène, le modèle est en bon accord avec les données ab initio et ADPI, décrivant l'énergétique du système beaucoup plus précisément que le développement optimal de R_3^3 . Le modèle optimum de la famille R_4^4 se révèle donc supérieur à celui de R_3^3 pour les faibles et fortes teneurs en hydrogène. Il présente peut-être un défaut au centre de la gamme de composition, mais le manque d'énergies de référence dans cette zone ne permet pas de l'affirmer.

Ainsi, malgré le faible nombre d'amas qu'ils contiennent et leur courte portée, les modèles d'amas issus des deux premières familles R_3^3 et R_4^4 sont remarquablement cohérents avec les résultats ab initio et les tendances ADPI. Notamment, les deux optimums présentent une allure assez semblable, excepté pour les fortes dilutions. A l'inverse, les développements plus complexes issus de R_5^4 et R_6^4 affectent des comportements tout à fait différents.

3.3.3 Développements complexes : R_5^4 et R_6^4

Malgré sa plus grande complexité, le développement en amas invariant sélectionné pour la famille R_5^4 (Fig. 3.4(c)) révèle des faiblesses par rapport à R_3^3 et R_4^4 . En effet, alors que les propriétés du zirconium pur et de la solution solide diluée sont plutôt bien reproduites, les énergies des gammes de composition plus riches en hydrogène, importantes pour la précipitation, sont largement sous-estimées, avec un décalage de 20 à 40 meV par atome (alors que le critère de validation mutuelle présente une erreur moyenne de 8.8 meV - Fig. 2.5). Le modèle prédit une démixtion pour des structures de type Zr_4H et Zr_8H_9 , tandis que la structure χ perd toute particularité. Le comportement ADPI calculé autour de χ du côté des compositions plus diluées est en contradiction avec la prédiction du développement en amas. En particulier, on note l'apparition de nouveaux états fondamentaux, c'est-à-dire que les structures des états fondamentaux apparaissant pour R_5^4 diffèrent de celles de l'ensemble de structures ab initio, entraînant un fort décalage d'énergie, bien que le critère de validation mutuelle soit meilleur que pour les précédents modèles (R_3^3 et R_4^4).

Ces nouveaux états fondamentaux doivent être confirmés ab initio. Le calcul montre que le développement optimal de R_5^4 commet une erreur qui peut atteindre 1 eV/atome (voir tableau 3.2)! Le développement en amas invariant sélectionné pour R_6^4 présente à peu près le même comportement (encore plus marqué) que R_5^4 .

Ainsi, les modèles complexes aboutissent à des énergies et des structures factices dans presque toute la gamme de composition. L'ensemble de structures utilisé pour la validation mutuelle, insuffisant pour discriminer entre les développements en amas de ces deux familles, doit donc être enrichi.

3.4 Optimisation de l'ensemble de structures

3.4.1 Procédure d'autocohérence

La section précédente a mis en évidence la nécessité d'un enrichissement de l'ensemble de structures que nous appellerons "procédure d'autocohérence" [77]. A l'origine, cette expression désigne une méthode itérative efficace de résolution de systèmes d'équations complexes,

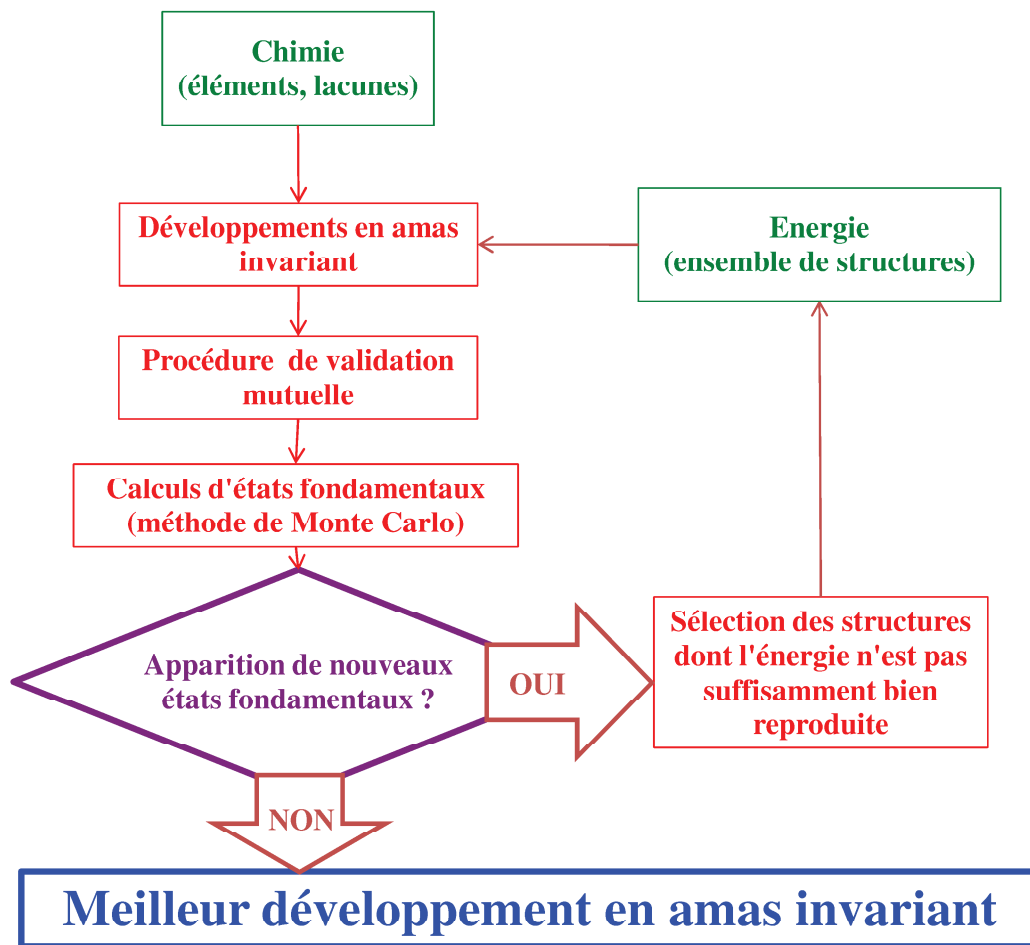


FIG. 3.5 – Organigramme de la procédure d'autocohérence.

dont un exemple classique est la méthode de Hartree-Fock. Dans le cas des méthodes d'amas, la figure 3.5 justifie une dénomination analogue, fondée sur la transposition : (potentiel électronique \rightarrow développement en amas ; fonction d'onde \rightarrow ensemble de structures). Sa mise en œuvre revient à exploiter les prédictions incorrectes d'un développement en amas pour affiner celui-ci, via la détermination des structures devant être introduites dans les ensembles d'ajustement/prédiction.

Plutôt que d'ajouter à l'ensemble d'ajustement/prédiction la structure de moindre énergie prédite pour chaque composition par le modèle d'amas, il est beaucoup plus efficace de sélectionner, parmi les états fondamentaux, seulement quelques structures dont les énergies sont calculées *ab initio*, après quoi la procédure de validation mutuelle est itérée pour chaque famille R_n^p avec le nouvel ensemble de structures, et les états fondamentaux sont finalement mis à jour (Fig. 3.5). La procédure est répétée jusqu'à la disparition des états factices et l'obtention d'une précision suffisante pour les énergies des états fondamentaux. Les nouveaux développements en amas invariants sélectionnés à chaque pas d'autocohérence par le critère de validation mutuelle pour chaque famille sont répertoriés dans le tableau 3.3.

TAB. 3.3 – Amas sélectionnés par la validation mutuelle pour chaque famille d'amas R_n^p à chaque pas de la procédure d'autocohérence. Dans le tableau, PR1-5 signifie que le développement contient les paires de PR1 à PR5.

Nombre de structures	R_3^3	R_4^4	R_5^4	R_6^4
77 (initial)	PR1-2	PR1-4 TR44	PR1-3 PR5 TR3 TR52	PR1-3 PR5-6 TR3 TR52 TR61
81 (1 ^{er} pas)	PR1-2	PR1-2 PR4	PR1-5 TR3 TR52-4 QR59	PR1-6 TR3 TR52-4 QR59
88 (2 ^e pas)	PR1-2	PR1-2 PR4	PR1-5 TR3 TR41 TR43-5 TR52 QR42 QR44	PR1-6 TR3 TR41 TR45 TR51-3 QR51 QR59
95 (3 ^e pas)	PR1-2	PR1-2 PR4	PR1-5 TR3 TR43-5 TR52-3 QR42 QR44 QR59	PR1-2 PR4-6 TR41 TR43 TR45 TR51 TR53 QR51

3.4.2 Première itération

La première itération correspond à l'ajout de : (i) la structure χ obtenue par les développements optimaux de R_3^3 et R_4^4 , (ii) les principaux états factices issus des familles R_5^4 et R_6^4 (compositions 1/5, 1/3, 9/17 et 3/5 - Tab. 3.2). On remarque tout d'abord que l'itération n'a aucun effet sur R_3^3 , puisque le développement reste identique. En effet, en raison de sa simplicité, la convergence est déjà atteinte pour cette famille avec l'ensemble de 77 structures. En revanche, l'optimum de R_4^4 pour un ensemble de 81 structures se simplifie, avec notamment la disparition du triplet TR44. Le cas des familles R_5^4 et R_6^4 est différent, leurs développements optimaux incluant des quadruplets pour le premier pas d'autocohérence (respectivement quatre et trois amas supplémentaires).

Complétant ce premier pas d'autocohérence par la réévaluation des états fondamentaux, la figure 3.6 présente les graphes énergie-composition à $T = 0$ K pour chaque développement en amas optimal. Pour la famille R_3^3 , le modèle est inchangé malgré l'ajout de quatre nouvelles structures dans l'ensemble. Les itérations ultérieures confirmeront ce phénomène pour R_3^3 , la stabilité de la nature des amas avec l'enrichissement de l'ensemble de structures allant de pair avec la stabilité des valeurs des coefficients. L'évolution de l'optimum de R_4^4 est nette, notamment avec une pente à $x_H = 0$ améliorée par rapport à l'ensemble de 77 structures. Tandis que le comportement autour de ζ est légèrement dégradé, la modélisation de γ' et χ semble de meilleure qualité.

La première itération est particulièrement bénéfique pour les développements optimaux de R_5^4 et R_6^4 puisque l'ordre de grandeur des énergies est désormais respecté sur toute la gamme de composition. De plus, la complexification des développements en amas semble être un facteur de réalisme quant à la modélisation du domaine dilué en hydrogène. Malgré de telles améliorations, ces deux modèles aux comportements très similaires (peut-être en raison de

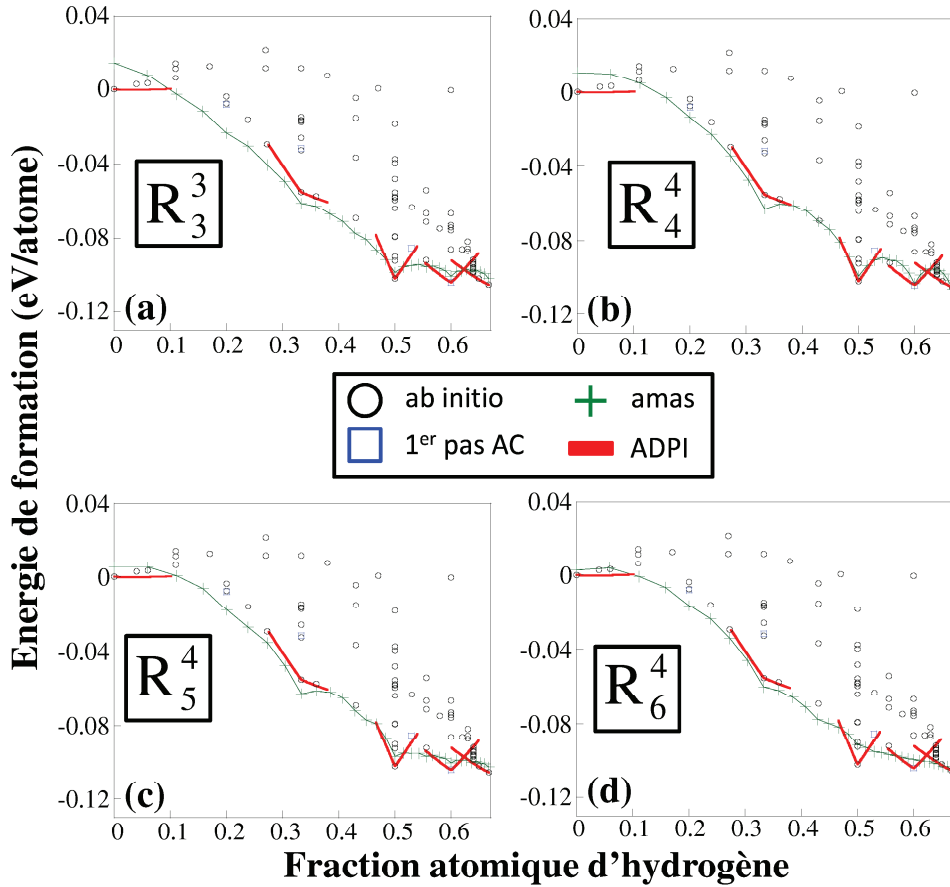


FIG. 3.6 – Etats fondamentaux en fonction de la composition (supercellule $2 \times 2 \times 2$) : développement en amas avec l'ensemble de 81 structures pour les familles R_n^p .

la présence de nombreux multiplets) sont manifestement déficitaires pour $x_H > \frac{1}{2}$, adoptant une allure linéaire en conflit flagrant avec les tendances ADPI. Il faut néanmoins souligner l'efficacité de ce premier pas d'autocohérence, qui repose sur l'ajout de seulement quatre structures, déterminées par les développements en amas eux-mêmes.

3.4.3 Deuxième itération

En dépit de la pertinence du premier pas d'autocohérence, celui-ci n'est pas suffisant et il est nécessaire de poursuivre la procédure. La deuxième itération se traduit par l'ajout de sept structures (Tab. 3.2) : (i) quatre structures de faibles teneurs en hydrogène (pour améliorer le comportement de R_3^3 et R_4^4), (ii) deux structures autour de ζ et un composé proche de γ' (pour remédier aux déficiences de R_5^4 et R_6^4).

Les meilleurs développements trouvés pour les familles R_3^3 et R_4^4 conservent les mêmes amas qu'au pas précédent (Tab. 3.3) et les courbes énergie-composition (Fig. 3.7) ne changent guère, confirmant la convergence de l'ensemble de structures pour ces deux familles. Pour R_5^4 et R_6^4 , en revanche, les développements optimaux pour R_5^4 et R_6^4 se compliquent encore, avec notamment l'apparition de quadruplets, et l'effet de l'itération 2 semble partiellement annuler le bénéfice de la précédente. Les résultats peu réalistes des développements contenant de nombreux triplets et

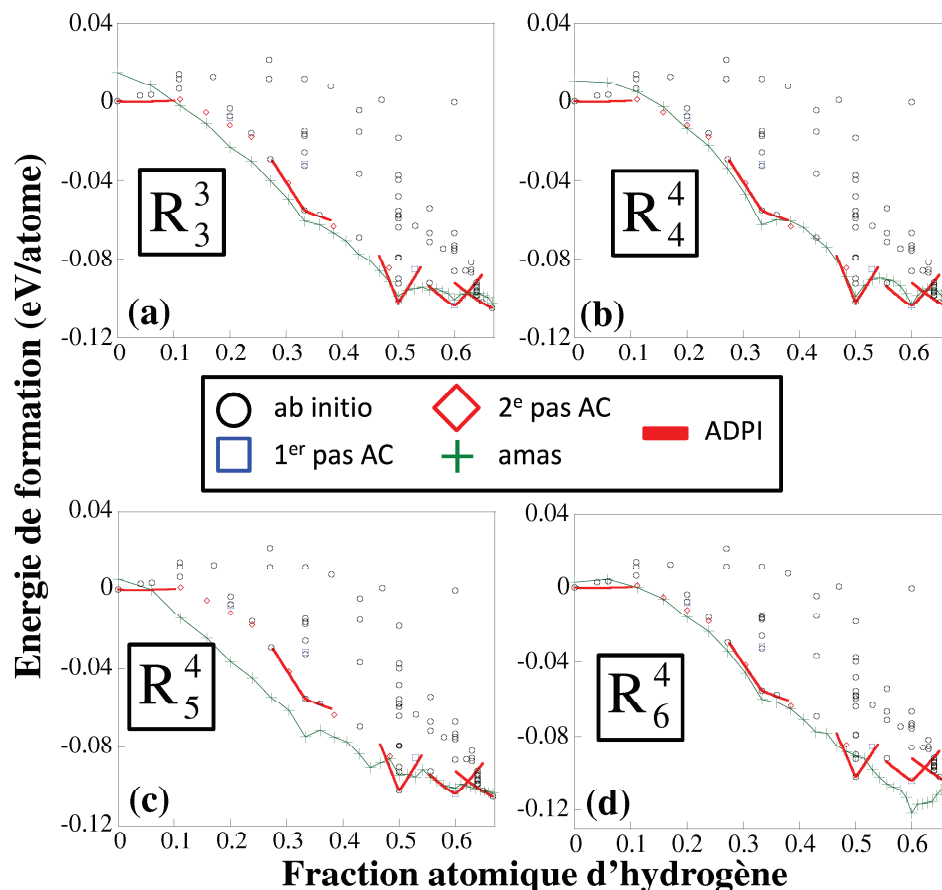


FIG. 3.7 – Etats fondamentaux en fonction de la composition (supercellule $2 \times 2 \times 2$) : développement en amas avec l'ensemble de 88 structures pour les familles R_n^p .

quadruplets sont peut-être dus à l'utilisation de l'approche invariante, l'ajout systématique des sous-amas étant censé [77] dégrader les modèles contenant des multiplets. Bien qu'il s'agisse là a priori d'une critique sévère de l'hypothèse d'invariance, l'influence de cette hypothèse sur l'optimisation d'un développement en amas n'a jamais été réellement étudiée dans la bibliographie.

3.4.4 Troisième itération

La dégradation constatée précédemment pour R_5^4 et R_6^4 semble imposer une itération supplémentaire, avec ajout de sept états factices (Tab. 3.2). R_3^3 et R_4^4 restent inchangés (Fig. 3.8(a) et (b)), confirmant la convergence de l'ensemble de structures par rapport à ces deux familles (il faut noter que les nouvelles structures, non seulement ne modifient pas la nature des amas, mais n'ont aucune influence sur la valeur des coefficients). Une amélioration significative est observée pour R_5^4 et R_6^4 , avec retour d'un ordre de grandeur raisonnable pour les énergies sur toute la gamme de composition (Fig. 3.8(c) et (d)). Toutefois, pour le premier de ces modèles (5 paires, 6 triplets et 3 quadruplets), on observe encore des sections linéaires ($0 < x_H < 0.28$ et $0.33 < x_H < 0.4$) sans doute peu réalistes, ainsi que l'apparition de trois nouveaux états fondamentaux ($x_H = 0.47, 0.58$ et 0.63) non confirmés par les calculs ab initio.

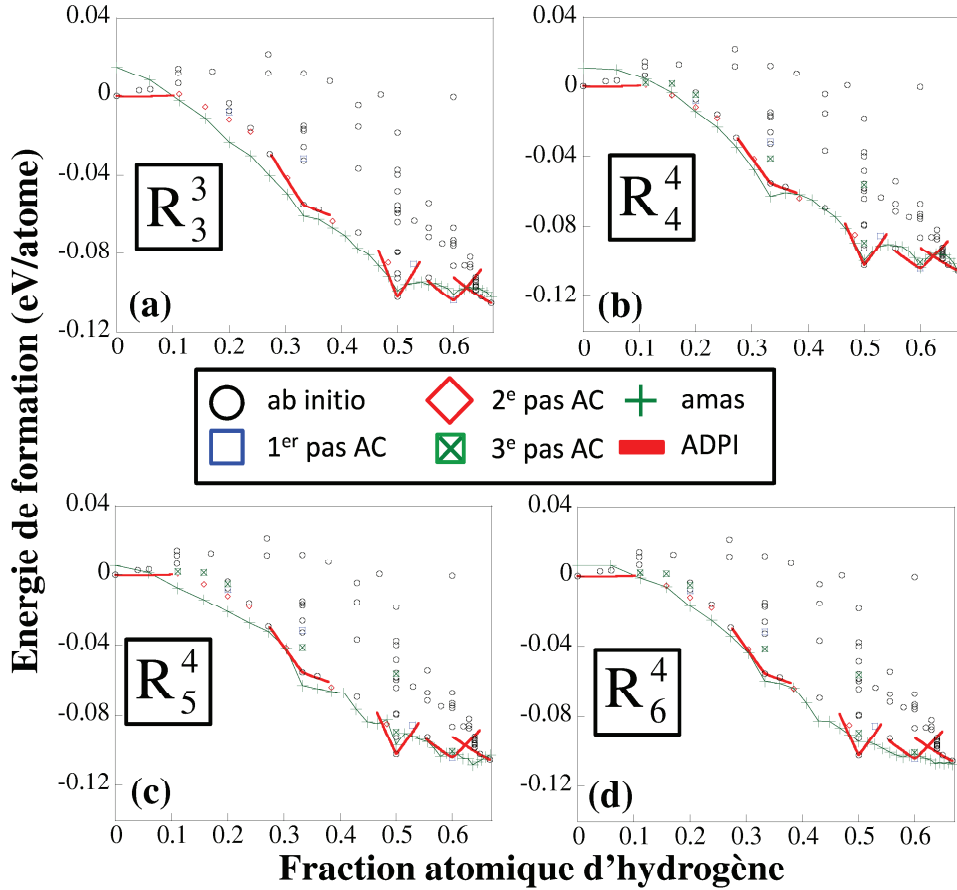


FIG. 3.8 – Etats fondamentaux en fonction de la composition (supercellule $2 \times 2 \times 2$) : développement en amas avec l'ensemble de 95 structures pour les familles R_n^p .

Le développement sélectionné pour la famille R_6^4 (5 paires, 5 triplets et 1 quadruplet) présente lui aussi des faiblesses majeures, avec une structure factice ($x_H = 0.42$) et une énergie trop élevée pour γ' . De plus, ces deux modèles restent déficients pour les compositions au-dessus de $x_H = 0.5$ et sont finalement moins satisfaisants que les modèles issus de la première itération, malgré l'ajout de 14 structures.

La complexification des développements pour les familles supérieures à R_4^4 et le comportement oscillant des propriétés de leurs états fondamentaux (amélioration suivie de nouvelles dégradations) semblant confirmer la remarque du paragraphe précédent concernant l'influence de l'hypothèse d'invariance, il sera important de revenir sur cette question (chapitre 4). A ce stade, toutefois, les développements issus des familles R_3^3 et R_4^4 semblent suffisamment fiables.

3.5 Discussion

La mise en œuvre d'une procédure d'autocoherence permet la convergence de l'ensemble de structures par rapport aux développements en amas, ainsi qu'une recherche intelligente des états fondamentaux ab initio du système. En effet, bien que, dans le cas des développements en amas des familles R_5^4 et R_6^4 , la plupart des états fondamentaux prédits soient factices, 9 états fondamentaux inédits du système H-Zr (Tab. 3.2), confirmés par calculs ab initio, ont

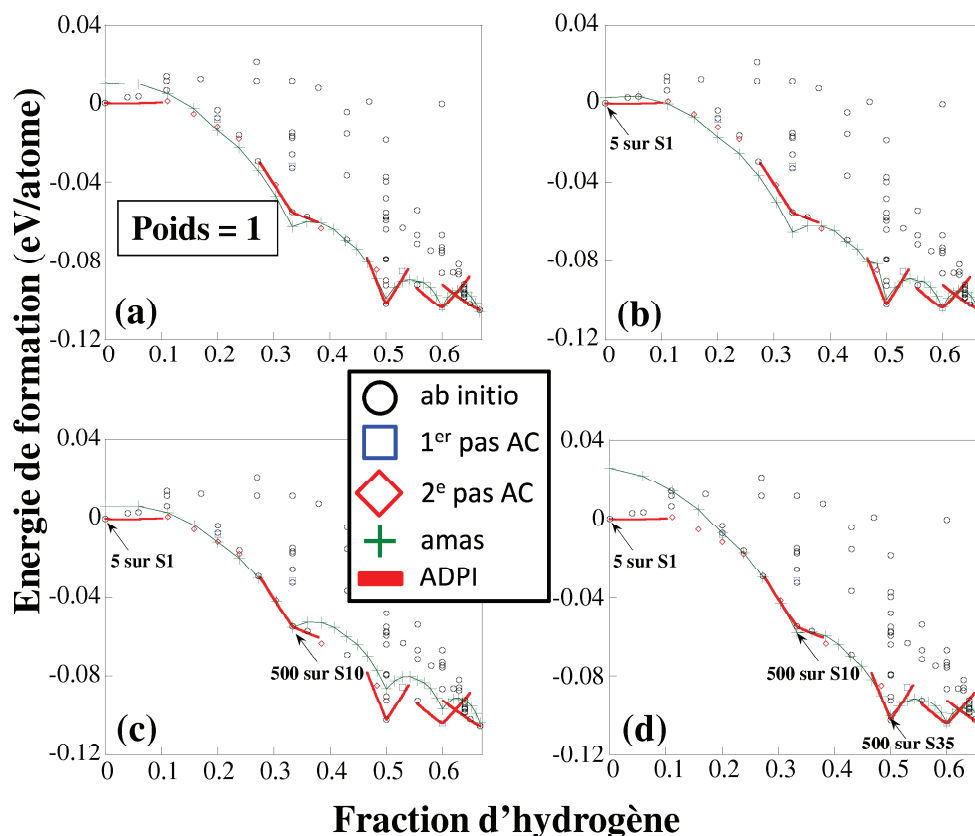


FIG. 3.9 – Utilisation de poids pour affiner la relation énergie-composition des états fondamentaux de l'optimum de R_4^4 , le graphe (a) étant la référence (poids = 1). Les structures sont repérées conformément au tableau 2.4.

ainsi été identifiés.

Les considérations précédentes mettent clairement en évidence l'efficacité de la procédure d'autocohérence, laquelle a permis d'atteindre la convergence de l'ensemble de structures pour les familles R_3^3 et R_4^4 . Notamment, il en résulte une nette amélioration de la prédiction des états fondamentaux pour la famille R_4^4 , avec un développement en amas remarquablement simple, constitué de seulement trois paires. Les familles R_5^4 et R_6^4 , de convergence lente et oscillante, conduisent à la sélection d'un grand nombre d'amas (incluant triplets et quadruplets). Compte tenu de ces remarques, le développement en amas qui, à ce stade de notre travail, semble le mieux adapté pour le système H-Zr est (Fig. 3.8(b)) l'optimum de la famille R_4^4 obtenu, avec un ensemble de 95 structures, via une démarche dont les étapes sont assez rigoureusement définies. Toutefois, ce développement demeure partiellement insatisfaisant pour l'énergie de la solution solide et les tendances autour de la structure ζ . Pour améliorer ces points, il est possible de forcer l'ajustement de l'énergie de certaines structures en appliquant des "poids" sur celles-ci (équation 2.6). Cet affinement par poids, par nature plus arbitraire que l'étape précédente, est appliqué pour le développement optimal de R_4^4 .

Les propriétés de la solution solide diluée étant assez mal reproduites, il semble logique de commencer par pondérer favorablement l'énergie du zirconium pur, ce qui conduit au résultat de la Fig. 3.9(b), lequel illustre la robustesse de ce traitement complémentaire (la correction des propriétés de Zr perturbant peu le reste du diagramme). Ce modèle pondéré devrait être

supérieur au précédent lorsqu'il s'agit de décrire des évolutions du système correspondant à de fortes variations de composition et à des transitions entre phases. Dans un deuxième niveau d'affinement, l'amélioration des propriétés de phases particulières ζ puis γ' conduit aux résultats des Fig. 3.9(c) et (d). On voit clairement la limite de ce post-ajustement par poids, puisque ce dernier, tout en améliorant nettement les propriétés de ζ et γ' , déstabilise néanmoins dans une certaine mesure le reste du spectre de composition.

En particulier, ceci aboutit (Fig. 3.9 (d)) à un développement en amas surestimant l'énergie pour les grandes dilutions, avec un écart de près de 30 meV/atome pour le zirconium pur, mais qui excelle pour tout le reste du spectre de composition ($x_H > 0.2$) par rapport aux autres modèles étudiés jusqu'ici. En effet, le comportement autour de la structure ζ est en bon accord avec les tendances ADPI et les énergies ab initio. Ce modèle devrait être préconisé pour des études de systèmes limités aux compositions $x_H > 0.2$. La tentative précédente d'utilisation de poids a mis en évidence un "couplage parasite" entre les affinements des propriétés, d'une part de la solution solide, et d'autre part des composés ζ et γ' . Bien que, de prime abord, cette limitation semble d'ordre "technique", il n'est pas exclu qu'elle reflète une tendance plus profonde, en particulier l'absence d'interactions à longue portée rendant le modèle incapable de décrire une solution solide dans laquelle les atomes d'hydrogène sont éloignés les uns des autres. Nous aurons l'occasion d'apporter des informations supplémentaires sur cette question au chapitre 5.

En prenant en compte les énergies ab initio des états fondamentaux découverts grâce aux modèles d'amas élaborés dans ce travail, il est possible de donner quelques indications sur la séquence de précipitation dans le système H-Zr. L'enveloppe convexe de la courbe d'énergie en fonction de la composition (Fig. 3.10) suggère la possibilité d'une séquence solution solide $\rightarrow \gamma' \rightarrow \chi \rightarrow \text{ZrH}_2$. De plus, dans la région $x_H > 0.5$, les énergies des composés γ' , χ et ϵ' étant alignées par rapport à l'enveloppe convexe, on peut s'attendre à une compétition entre ces trois phases. ζ , pourtant observé expérimentalement, n'apparaît pas suffisamment stable, et la température pourrait donc avoir un effet stabilisant sur cette structure, ou un effet déstabilisant sur γ' . Les contributions élastiques sont peut-être aussi à l'origine d'une inversion de stabilité non prise en compte dans notre travail (cf. chapitre 5).

Dans la mesure où celle-ci constitue un bon indicateur de la qualité d'un modèle énergétique à basse température, il est intéressant de comparer l'enveloppe convexe pour chacun des développements en amas les plus aboutis de ce chapitre (Fig. 3.8 et 3.9(d)) avec leur homologue ab initio (Fig. 3.10). La principale différence tient au rôle de la structure ζ : d'après les résultats ab initio, cet hydrure peut au mieux prétendre à la métastabilité, alors que les modèles d'amas en font une structure stable. Le segment reliant l'énergie de la phase α à la phase γ' passe en effet par ζ dans la plupart des développements, indiquant une possible concurrence entre ces trois phases. Cette différence est due à la sous-estimation de l'énergie de ζ et la surestimation de l'énergie de γ' . Les enveloppes convexes des développements optimaux de R_3^3 et R_4^4 sont identiques et très proches de la référence ab initio, tandis que ceux des familles R_5^4 et R_6^4 en diffèrent nettement. Enfin, il est important de noter que l'ajout de poids sur le modèle R_4^4 ne modifie pas l'enveloppe convexe (Fig. 3.10), les deux modèles ayant donc probablement le même comportement qualitatif à basse température.

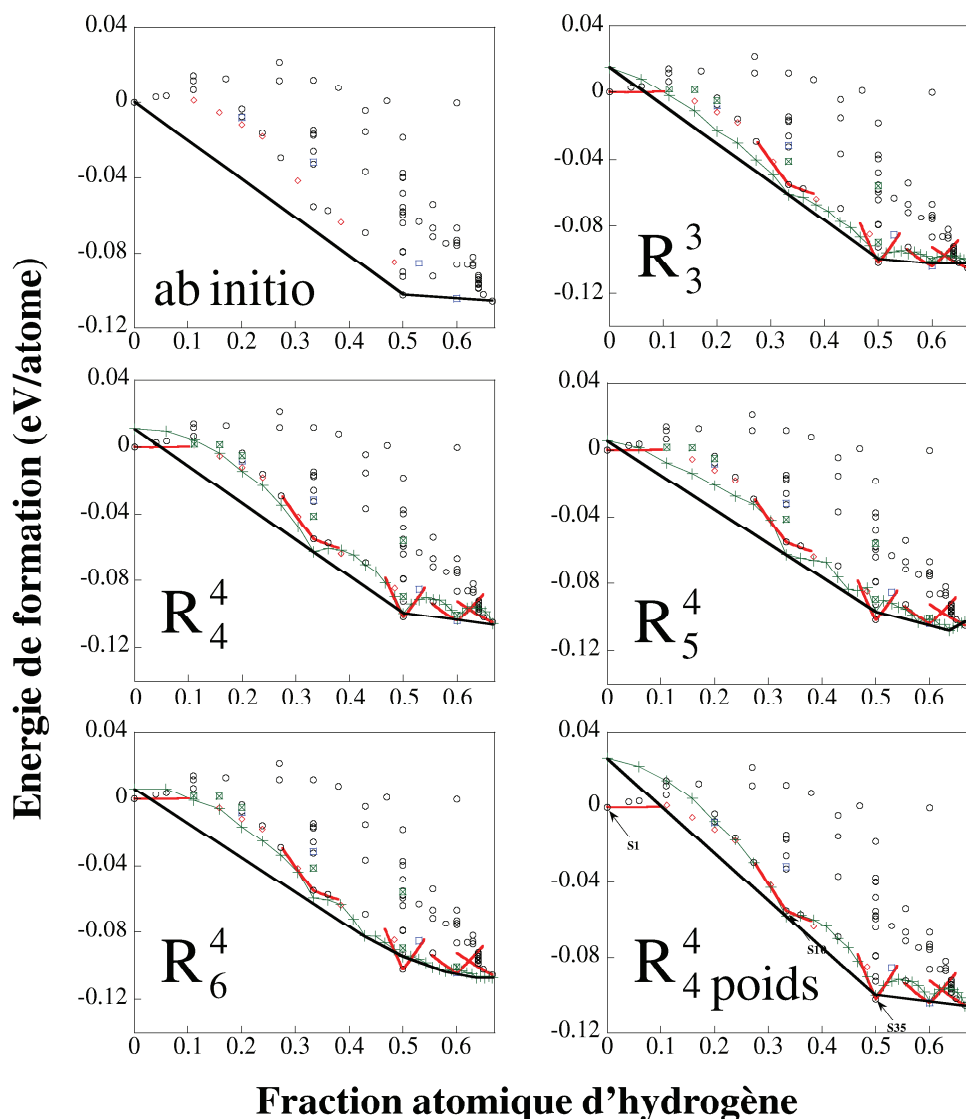


FIG. 3.10 – Enveloppes convexes (trait plein épais) des développements en amas des familles R_n^p et du développement en amas " $R_4^4 + \text{poids}$ " (Fig. 3.9(d)) et des énergies ab initio (ensemble de 95 structures).

Finalement, il faut noter la remarquable simplicité de l'enveloppe convexe du système H-Zr, surtout en regard des résultats obtenus pour de nombreux autres systèmes (le plus souvent de symétrie cubique) dans la bibliographie. Pour H-Zr, le domaine $0 < x_H < \frac{2}{3}$ comporte seulement trois structures stables (ζ , γ' et χ). Alors que les mesures expérimentales qui ont conduit à la découverte de ζ laissaient subsister une incertitude (Zr_2H ou Zr_4H ?) quant à la formule de ce composé, l'absence de structures proches de l'enveloppe convexe pour les autres compositions que Zr_2H ne laisse subsister que cette possibilité.

3.6 Conclusion

Remédiant à l'insuffisance du critère de validation mutuelle (chapitre 2), la détermination des états fondamentaux de H-Zr a permis d'accroître la pertinence du mode de sélection du modèle d'amas, aboutissant à la sélection d'un développement optimal issu de la simple

famille R_4^4 et composé au plus de paires. Ceci confirme l'absence de multiplets comme caractère récurrent de l'énergétique de H-Zr. La souplesse de la démarche a été notamment illustrée par la possibilité d'ajuster sélectivement certaines structures (ajout de poids), améliorant l'accord du développement en amas avec le modèle *ab initio* pour $x_H > 0.2$, au prix toutefois d'une dégradation du pouvoir prédictif pour les faibles teneurs en hydrogène.

De plus, les modèles d'amas élaborés dans cette étude ont permis l'identification de deux phases d'hydrures originales, γ' et χ , dont la première apparaît comme la structure-charnière délimitant deux domaines de composition. γ' n'a pourtant jamais été observée, ce qui pourrait indiquer que des effets ignorés (perte de cohérence, effets élastiques) dans ce chapitre déstabilisent expérimentalement cet hydrure.

Les résultats précédents, en dépit de leur aspect raisonnable, laissent toutefois subsister une importante interrogation d'ordre méthodologique quant à la difficile convergence de l'ensemble de structures pour les familles d'amas les plus riches (R_5^4 et R_6^4). Cette faiblesse pouvant être provoquée par la restriction d'invariance imposée jusqu'ici aux développements en amas, il importe donc de s'assurer plus en détail de la pertinence de cette hypothèse et de son effet sur la modélisation énergétique de H-Zr. Une telle vérification fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Analyse critique de l'invariance

4.1 Position du problème

Bien qu'elle ait fondé la démarche des chapitres précédents, l'hypothèse d'invariance est encore largement sujette à débat puisque la bibliographie accorde également une large place à une autre école, fondée sur la recherche heuristique du développement optimal. Initialement, l'approche invariante fut proposée par Zarkevich et Johnson [79], dans leur recherche d'un modèle d'amas pour le système Ni_3V . Ils ont été amenés à formuler, pour la sélection des amas, trois règles intuitives : (i) si un amas de n sites est retenu, alors il est nécessaire d'inclure aussi tous les amas à n sites de portée inférieure ; (ii) tous les sous-amas d'un amas doivent être inclus dans le développement (c'est l'invariance) ; et (iii) il faut minimiser les $\{J_{I_\alpha}^\alpha\}$ par rapport au critère de validation mutuelle, afin de réduire à la fois le "sous-ajustement" et le "surajustement". En effet, lorsque l'ensemble d'ajustement ne contient pas suffisamment de structures, alors le modèle risque de présenter un pouvoir prédictif limité, c'est le "sous-ajustement". A l'inverse, avec trop de structures, la recherche privilégie un grand nombre d'amas pour obtenir un modèle plus souple à l'ajustement, mais également inférieur pour la prédiction, c'est le "surajustement" qui a été rencontré avec les familles R_5^4 et R_6^4 dans le chapitre précédent. Si la troisième règle (validation mutuelle) est utilisée couramment, la première est rarement appliquée et, comme mentionné ci-dessus, les avis sont partagés quant à la pertinence de l'invariance. Sluiter et Kawazoe [78] ont montré par des arguments mathématiques que, si un développement en amas vérifie la deuxième règle, alors il est invariant par des transformations linéaires des variables d'occupation des sites (dans notre travail, 0 et 1, mais il aurait été possible de choisir -1 et 1, par exemple). Si ceci peut être considéré comme un argument en faveur de l'invariance, ce n'est toutefois pas réellement une preuve de la validité de cette hypothèse. De même, des travaux [76] ont montré que, pour les systèmes AuPd et AgPt, la condition d'invariance permet une convergence plus rapide des développements en amas selon la portée des amas (à ensemble de structure constant), permettant ainsi de simplifier le problème tout en gardant une précision raisonnable.

Plusieurs critiques peuvent être formulées sur l'hypothèse d'invariance. Premièrement, il n'existe pas de preuve que les meilleurs développements soient invariants, ni qu'ils convergent plus rapidement pour un système autre que Ni_3V [79] ou encore pour les systèmes AuPd et

AgPt [76]. De plus, Barabash et al. [77] soulignent que l'inclusion des sous-amas dans le développement amène l'ajustement de coefficients supplémentaires dont certains peuvent être "inutiles" et risquent de dégrader les capacités de prédiction. A titre d'illustration, supposons qu'un système puisse être décrit rigoureusement à l'aide de seulement n amas. Avec un ensemble d'ajustement comportant toutes les structures possibles, un amas supplémentaire reçoit un coefficient nul. Avec un ensemble d'ajustement fini, en revanche, le coefficient supplémentaire se voit attribuer une valeur non nulle, l'ajout de paramètres permettant toujours de mieux reproduire un ensemble de valeurs données. Les capacités de prédiction du développement s'en trouvent alors dégradées. L'hypothèse d'invariance, qui introduit tous les sous-amas de l'amas supplémentaire, défavorise alors fortement l'ajout d'amas contenant un grand nombre de sites, se privant ainsi d'interactions peut-être nécessaires. C'est sans doute pour cela que les développements en amas invariants convergent rapidement vis-à-vis du nombre d'amas [76].

Un autre inconvénient de l'approche invariante provient de l'augmentation rapide du nombre d'amas non équivalents (lorsque leur portée augmente) dans certains systèmes cristallographiques, provoquant alors nécessairement une restriction à de petites familles [93]. Pour le système cubique à faces centrées, par exemple, on atteint 67 amas (non équivalents par symétrie) [76] pour une distance de coupure au troisième voisin. Le cas du réseau interstitiel tétraédrique de la structure hexagonale compacte est toutefois plus favorable, avec seulement 6 amas pour la même distance de coupure, le nombre de 55 amas (Fig. 2.1) n'étant atteint que pour la distance au sixième voisin. En termes de distance, la couche de troisièmes voisins pour le réseau cubique à faces centrées est située à 1.225 Å contre 3.187 Å dans le réseau interstitiel tétraédrique hexagonal compact. Cet argument visant à discréditer une approche invariante semble donc moins important pour le système H-Zr que pour les systèmes cubiques.

Au vu des critiques formulées à l'encontre de l'hypothèse d'invariance, il est maintenant nécessaire d'en vérifier la pertinence pour le système H-Zr en la confrontant à une recherche heuristique.

4.2 Méthodes de recherche heuristique

Il existe une grande variété de méthodes, parfois très intuitives, destinées à déterminer l'extremum global d'une fonction "quelconque" (c'est-à-dire possédant de nombreux extrema locaux), et notre propos n'est pas ici d'explorer en détails ce vaste champ d'investigations, qui ressortit essentiellement aux mathématiques appliquées. Nous nous limiterons à une description plus succincte, mais suffisante pour obtenir des informations intéressantes quant à la modélisation de H-Zr.

4.2.1 Algorithme de Monte Carlo Métropolis

L'algorithme de Monte Carlo Metropolis, déjà utilisé dans le chapitre précédent, est une méthode de recherche heuristique et peut donc être utilisée pour explorer le cas des développements en amas non invariants. Il suffit pour cela de définir le mode d'évolution du

développement-candidat entre deux itérations et d'écrire la probabilité d'acceptation du changement par rapport au critère de validation mutuelle C_{VM} :

$$p_{1 \rightarrow 2} = e^{-\Delta C_{VM}/T} \quad (4.1)$$

la température ne jouant ici qu'un rôle de paramètre destiné à faciliter la recherche du minimum, et n'ayant aucune signification physique.

4.2.2 Algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques, inspirés par la théorie de l'évolution des espèces (grâce à l'ADN), sont devenus récemment une classe d'outils privilégiés pour la recherche heuristique de développements en amas. Un tel algorithme démarre avec une population initiale de développements, représentant des individus et dont les amas forment les "gènes". A chaque itération, les développements ayant le critère de validation mutuelle le moins bon sont éliminés (suivant la "survie du plus apte"), puis ils se "reproduisent" deux à deux pour former des développements "enfants" possédant des amas provenant de leurs deux développements "parents". Des "mutations" sont possibles, permettant aux amas non présents dans la population à une itération donnée d'apparaître et d'être conservés s'ils sont favorables.

Chaque amas est représenté par un gène qui possède deux valeurs possibles, permettant de l'inclure (ou non) dans le développement (le gène est dit actif s'il accepte l'amas, passif sinon). Afin d'éviter le phénomène de "surajustement", une limite doit être choisie quant au nombre d'amas que peut contenir le développement. Le nombre de développements en amas considérés dans la population doit aussi être déterminé, ainsi que le nombre de survivants à chaque itération de l'algorithme. Les développements qui produisent des "enfants" peuvent être choisis aléatoirement ou bien en définissant une probabilité d'"accouplement" dépendant de leur critère de validation mutuelle. Pareillement, les gènes qu'ils transmettent sont déterminés, soit de façon totalement aléatoire, soit avec une probabilité dépendant du critère de validation mutuelle du développement à laquelle l'amas appartient. Il reste alors à définir un taux de mutation, permettant au développement "enfant" d'acquérir un gène même si ses deux "parents" ne le possèdent pas. Afin d'éviter un piègeage de l'algorithme génétique dans un minimum local, certains auteurs [93] recommandent d'effectuer plusieurs recherches successives en interdisant les développements utilisés dans les calculs précédents, permettant à la méthode de ne pas être restée bloquée deux fois dans le même minimum.

Les algorithmes génétiques sont réputés efficaces, mais leur utilisation présente des difficultés et de nombreux paramètres à ajuster (nombre de développements de la population, probabilité de transmission des gènes, taux de mutation, nombre de survivants et d'enfants à générer à chaque itération). A cause de ce manque de simplicité d'utilisation, la mise au point d'une telle méthode dépasse le cadre de notre travail, et c'est pourquoi l'étude critique du relâchement de la condition d'invariance qui fait l'objet du présent chapitre n'utilisera pas d'algorithmes génétiques.

4.2.3 Approche bayésienne

Il est apparu récemment [84] une démarche probabiliste fondée sur le théorème de Bayes (probabilités conditionnelles [99]) visant à maximiser les chances d'obtenir le meilleur développement en amas pour un ensemble d'ajustement et de prédiction donné. Si \vec{v} est le "vecteur" des coefficients du meilleur développement en amas, X la matrice de l'ensemble des données d'ajustement et \vec{y} l'ensemble des données à prédire, le théorème de Bayes permet d'écrire la probabilité $P(\vec{v} | X, \vec{y})$:

$$P(\vec{v} | X, \vec{y}) = \frac{P(\vec{y} | \vec{v}, X)P(\vec{v} | X)}{P(\vec{y} | X)} \quad (4.2)$$

avec $P(\vec{v} | X)$ la probabilité d'obtenir le meilleur modèle à partir des données X , $P(\vec{y} | \vec{v}, X)$ la probabilité d'obtenir \vec{y} étant donné le modèle et les données X , et enfin $P(\vec{y} | X)$ celle d'obtenir \vec{y} à partir des seules données X . Pour préciser l'expression de la probabilité $P(\vec{v} | X)$, les auteurs [84] établissent trois règles : (i) le modèle d'amas sélectionné doit être proche de ce que l'on peut obtenir par des modèles plus simples, (ii) les coefficients d'amas doivent décroître lorsque la portée et le nombre de sites de l'amas croissent, et (iii) les coefficients pour des développements en amas voisins doivent être proches.

En présupposant des règles discutables sur les développements en amas, cette méthode souffre finalement du même inconvénient que l'approche invariante, et elle ne peut donc pas servir à en vérifier la pertinence. Nous utiliserons donc la méthode de Monte Carlo Metropolis, qui est à la fois simple d'utilisation et exempte d'hypothèses préalables, pour réaliser une analyse critique de l'hypothèse d'invariance.

4.3 Exploration heuristique des familles R_n^p

4.3.1 Recherche d'un développement en amas optimal non invariant

Compte tenu des considérations précédentes, la méthode de recherche heuristique choisie ici pour éprouver la pertinence de l'hypothèse d'invariance est la méthode de Monte Carlo Metropolis. Pour cela, nous avons envisagé trois algorithmes distincts pour l'évolution des développements en amas à chaque itération. Le premier algorithme consiste à renouveler tous les amas du modèle à chaque pas, le deuxième à choisir aléatoirement un amas à retirer ou ajouter au développement, et la troisième méthode est similaire à la deuxième, mais ajoutant ou ôtant un nombre aléatoire d'amas. L'état initial a toujours été choisi comme le développement contenant la totalité des amas de la famille étudiée.

L'étude du cas de la famille R_6^4 , muni de l'ensemble de 88 structures d'ajustement/prédiction (correspondant au deuxième pas d'autocohérence du chapitre 3 - Fig. 3.7), doit permettre de déterminer l'algorithme le plus efficace. Cet ensemble a été choisi car les développements optimaux des familles R_5^4 et R_6^4 se dégradent après l'amélioration survenue au premier pas de la procédure d'autocohérence (Fig. 3.6). Si cette dégradation est effectivement due à la propension de l'invariance à défavoriser les multiplets, alors une recherche heuristique devrait

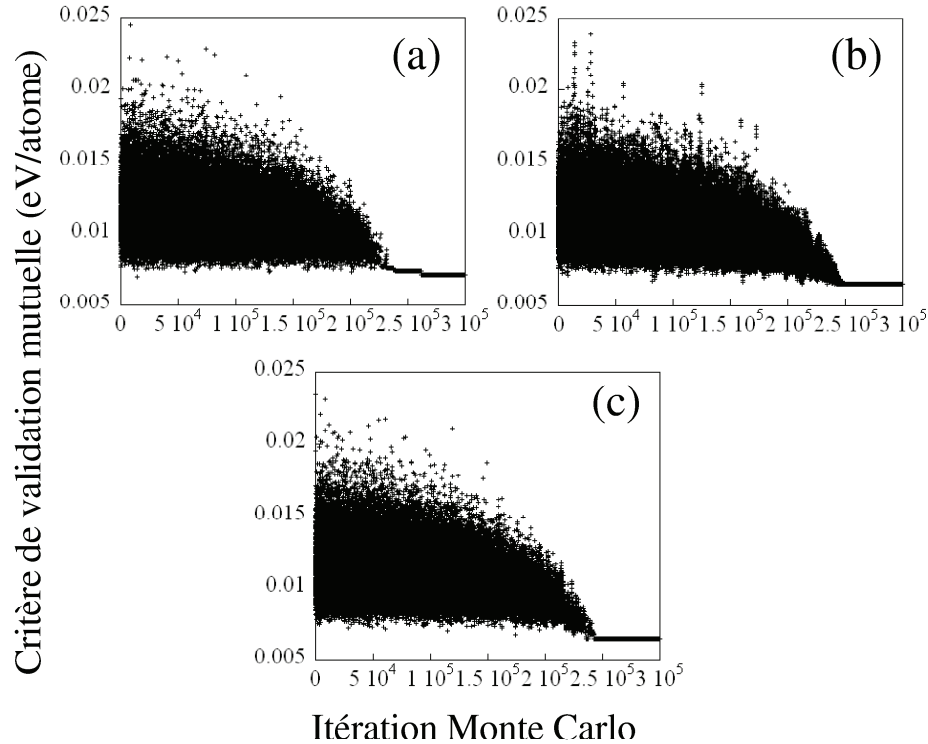


FIG. 4.1 – Minimisation du critère de validation mutuelle par la méthode de Monte Carlo Métropolis au sein de la famille R_6^4 , suivant les trois algorithmes d'évolution du développement : (a) nouveau développement entièrement aléatoire, (b) modification aléatoire d'un seul amas, (c) modification aléatoire d'un nombre aléatoire d'amas.

améliorer le résultat. La "température" initiale et la vitesse de refroidissement ont été déterminées respectivement égales à 2.5 meV et 10^{-5} meV/pas (calcul de 300 000 pas).

La figure 4.1 présente les larges fluctuations (dont l'amplitude diminue avec la température) obtenues pour les trois algorithmes, ce qui semble indiquer une certaine irrégularité de la fonction C_{VM} . En effet, le deuxième algorithme, n'autorisant pourtant qu'un seul changement d'amas à la fois, obtient les mêmes variations que les deux autres, ce qui montre que C_{VM} peut facilement être modifié par l'ajout d'un amas. Les paliers observés à basse température pour le premier algorithme sont dus au fait qu'un nouveau développement ne sera accepté dans ces conditions que s'il n'implique pas de forts changements par rapport à l'itération précédente. Les deux autres algorithmes, effectuant des modifications à partir du développement précédent, ne rencontrent pas ce problème et évoluent vers le minimum de façon régulière.

Le classement des développements parcourus en fonction du nombre d'amas qu'ils contiennent (Fig. 4.2) met en évidence une différence qualitative entre les trois algorithmes. Les algorithmes 2 et 3 sélectionnent plus particulièrement les développements avec un faible nombre d'amas, tandis que le premier algorithme explore l'espace de façon relativement uniforme. La comparaison des résultats obtenus ici à ceux de l'approche invariante (Fig. 2.5(d)) montre le même rejet des développements contenant plus de 15 amas ou moins de 5, mais la forme du nuage de points est différente. On retrouve aussi la même multiplicité de solutions, avec de nombreux développements possédant des critères de validation mutuelle proches.

Le tableau 4.1 présente les critères de validation mutuelle minimaux des développements

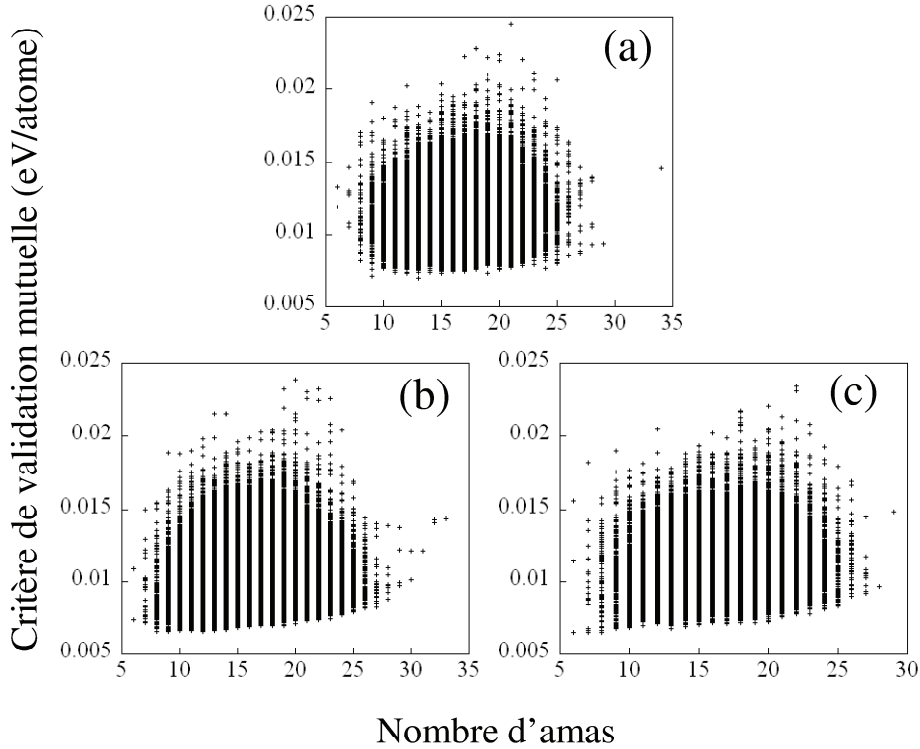


FIG. 4.2 – Critère de validation mutuelle des développements en amas non invariants en fonction du nombre d'amas, trouvés par les trois algorithmes d'évolution Monte Carlo : (a) nouveau développement entièrement aléatoire, (b) modification aléatoire d'un seul amas, (c) modification aléatoire d'un nombre aléatoire d'amas.

optimaux obtenus par recherche heuristique ou par l'approche invariante pour les familles R_n^p . Pour la famille R_3^3 , les trois algorithmes et l'approche invariante désignent le même développement optimal, celui-ci étant invariant (prévisible puisque la famille ne contient que 5 amas). Pour les familles de portée supérieure, les recherches heuristiques permettent d'obtenir des critères de validation mutuelle inférieurs d'au mieux 1 meV/atome à ceux de l'approche invariante. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, il sera nécessaire de déterminer les états fondamentaux (section suivante) pour estimer si ce gain prédictif au niveau de la validation mutuelle n'est pas dû à un "surajustement". Les résultats pour les familles R_5^4 et R_6^4 mettent en évidence la différence de comportement entre les méthodes heuristiques utilisées, le troisième algorithme apparaissant comme le plus efficace.

Dans le chapitre 3, les développements optimaux de R_3^3 et R_4^4 ne contiennent aucun multiplet, ce qui a alors été interprété, soit par la tendance de l'invariance à rejeter les amas complexes, soit par le fait que les propriétés thermodynamiques du système peuvent être modélisées par de simples interactions de paires. Les amas sélectionnés par la recherche heuristique devraient permettre de trancher entre ces deux possibilités. Dans le cas de R_4^4 , on observe la présence de deux triplets et d'un quadruplet (Tab. 4.2) tandis que le développement invariant se limite à trois paires (Tab. 3.3), mais cette tendance ne se retrouve pas pour les familles R_5^4 et R_6^4 , où l'algorithme de Monte Carlo sélectionne moins de multiplets que dans l'approche invariante (6 contre 8 pour R_5^4 , 5 contre 8 pour R_6^4). L'hypothèse d'invariance ne semble donc pas particulièrement défavoriser les multiplets dans le cas du système H-Zr.

TAB. 4.1 – Critères de validation mutuelle minimaux (meV/atome) obtenus par recherche heuristique sur les familles R_n^p , comparés aux résultats des chapitres précédents (développements en amas invariants). Calculs effectués sur l'ensemble de 88 structures utilisé précédemment. Des critères de validation mutuelle égaux signifient ici que le même développement a été sélectionné.

Algorithme	R_3^3	R_4^4	R_5^4	R_6^4
1	11.20	9.96	7.97	7.01
2	11.20	9.96	7.67	6.52
3	11.20	9.96	7.67	6.44
Invariant	11.20	10.4	8.72	6.89

TAB. 4.2 – Pour chaque famille d'amas R_n^p , amas sélectionnés par la validation mutuelle dans le cadre d'une recherche heuristique avec le troisième algorithme pour l'ensemble initial de 88 structures, puis pour l'ensemble de 92 structures déterminé grâce à une itération de la procédure d'autocohérence (AC). Dans le tableau, PR1-4 signifie que le développement contient les paires de PR1 à PR4.

Nombre de structures	R_3^3	R_4^4	R_5^4	R_6^4
88 (initial)	PR1-2	PR1-2 TR42 TR44 QR42-3	PR2 TR3 TR44 QR42 QR44 QR54-5	PR6 TR3 TR43 QR51-2 QR54
92 (AC)	PR1-2	PR1-4 TR41 TR43-4 QR41	PR2-3 TR3 TR42 TR44 TR52 QR42 QR44 QR58	PR6 TR3 TR43 QR51-2 QR54

En conclusion de cette étude préliminaire, nous pouvons affirmer que l'utilisation d'une méthode de recherche heuristique ne permet pas d'obtenir des critères de validation mutuelle significativement meilleurs que l'approche invariante dans le cas du système H-Zr. Comme précédemment, il est toutefois nécessaire de poursuivre l'étude en déterminant les états fondamentaux des développements optimaux obtenus par méthode heuristique. Rappelons que la famille R_3^3 possède un développement optimal répondant aux critères de l'invariance, et ne peut donc servir à l'évaluation de la pertinence de cette approche. Le troisième algorithme étant le plus efficace pour déterminer le développement optimal d'une famille R_n^p , c'est celui-ci qui sera utilisé dans la suite.

4.3.2 Etats fondamentaux

Malgré l'emploi d'une recherche heuristique pour sélectionner les amas, la détermination des états fondamentaux (Fig. 4.3) ne montre pas d'amélioration par rapport au cas invariant. Au contraire, le développement optimal "heuristique" de R_4^4 présente plus de défauts que son homologue invariant, surestimant lui aussi l'énergie du zirconium pur, mais prédisant en outre des états factices dans la zone $0.4 < x_H < 0.6$. Le modèle combine alors les défauts du modèle invariant pour R_4^4 (Fig. 3.8(b)) à ceux de R_5^4 et R_6^4 (Fig. 3.8(c) et (d)). La recherche heuristique pour R_5^4 donne là aussi un résultat pire que dans l'hypothèse d'invariance (Fig. 3.7(c)), la sous-estimation de l'énergie s'étendant sur un domaine de composition plus grand. Enfin, dans le

cas de R_6^4 , le modèle est meilleur qu'auparavant (Fig. 3.7(d)) mais reste déficient pour la zone $x_H > 0.5$, faussant les propriétés thermodynamiques du système en ignorant les particularités des composés γ' et χ .

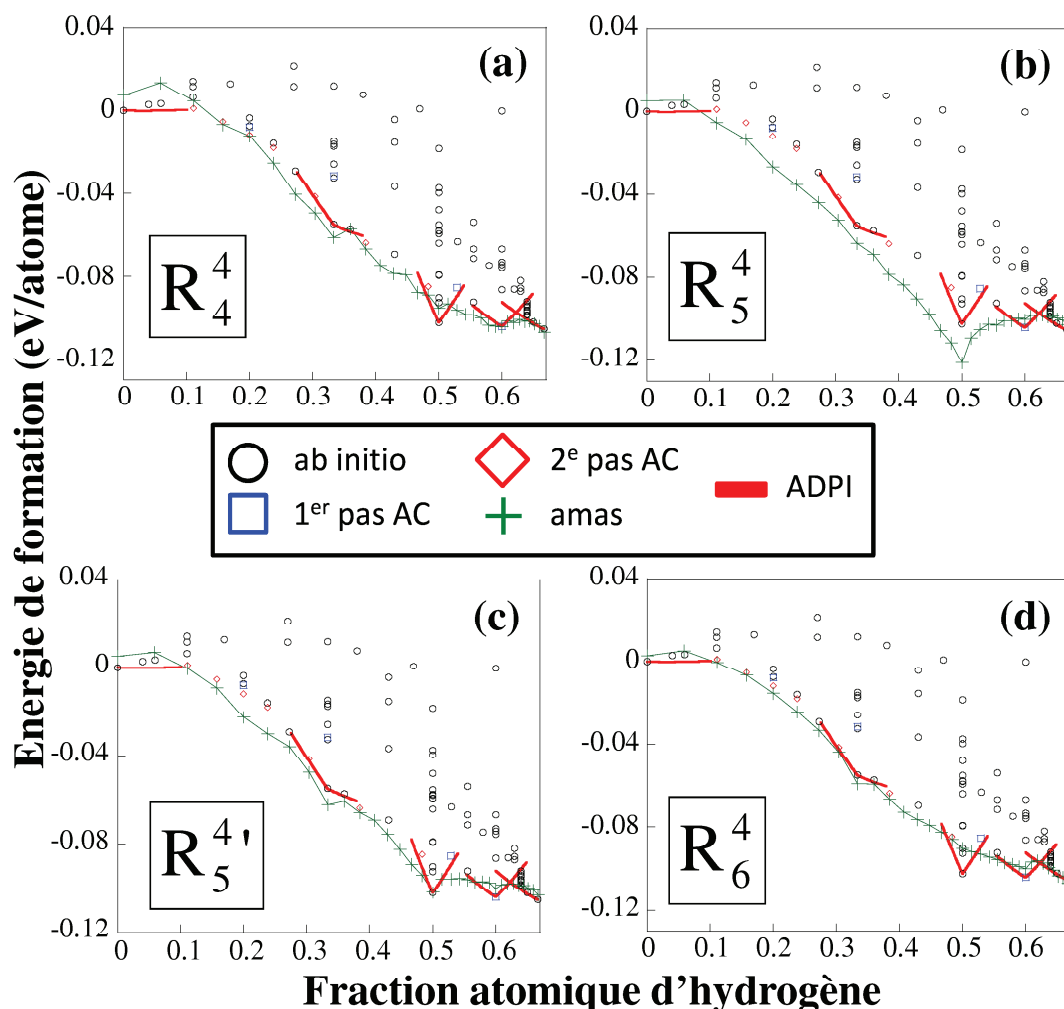


FIG. 4.3 – Etats fondamentaux en fonction de la composition (supercellule 2x2x2) issus des développements en amas obtenus par recherche heuristique : (a), (b) et (d) avec l'ensemble de 88 structures pour les familles R_n^p , et (c) avec l'ensemble de 95 structures (Fig. 3.8) pour la famille R_5^4 .

Contrairement à l'optimisation invariante distinguant d'une part les comportements de R_3^3 et R_4^4 , et d'autre part ceux de R_5^4 et R_6^4 , la démarche heuristique présentée ici révèle une erreur d'ordre de grandeur limitée à la famille R_5^4 . Avant de mettre en œuvre une procédure d'autocoherence (lourde), un test préliminaire consiste à tenter de corriger cette déficience à l'aide d'un ensemble de structure plus riche et déjà disponible, en l'occurrence l'ensemble de 95 structures d'ajustement/prédiction de la troisième itération "invariante" (chapitre 3). La comparaison des figures 4.3(b) et (c) indique clairement que le développement constitué est très instable suivant l'ensemble de structures. En effet, contrairement aux cas observés jusqu'ici (par exemple, les développements invariants optimaux de R_3^3 et R_4^4 dans le chapitre 3), l'ajout de quelques structures modifie notablement la valeur des coefficients alors que les amas restent les mêmes, ce qui s'interprète comme un signe de non-convergence.

A ce stade, malgré le gain constaté dans le critère de validation mutuelle, la recherche heuristique ne semble donc pas permettre d'amélioration sensible des modèles d'amas pour H-Zr. Les déficiences des développements sélectionnés sont caractéristiques d'une non-convergence de l'ensemble de structures par rapport aux familles considérées, et, comme au chapitre 3, la procédure d'autocohérence doit être mise en œuvre. Cette première étude montre aussi que les résultats médiocres des développements sélectionnés dans le cadre de l'invariance pour les familles R_5^4 et R_6^4 ne sont pas dus à l'ajout des sous-amas, mais plutôt au manque de structures dans l'ensemble d'ajustement/prédiction.

4.3.3 Recherche heuristique et procédure autocohérente

TAB. 4.3 – Energies (en eV par structure) des états fondamentaux sélectionnés pour la procédure d'autocohérence. Les structures sont repérées par la donnée de leur composition et du développement qui les a prédites (pour plus de détails, voir Tab. 3.2).

Structure	Energie d'amas	Energie ab initio
$Zr_{16}H_{24} R_4^4$ 88	-4.172	-4.007
$Zr_{16}H_8 R_5^4$ 88	-1.523	-0.759
$Zr_{16}H_9 R_5^4$ 88	-1.720	-0.884
$Zr_{16}H_{16} R_5^4$ 88	-3.870	-2.601

Pour cette itération de la procédure d'autocohérence, quatre structures sont ajoutées à l'ensemble d'ajustement/prédiction : (i) la structure obtenue par l'optimum de R_4^4 pour la composition $x_H=0.6$, et (ii) deux composés de l'optimum de R_5^4 pour $x_H=0.5$ et $x_H=\frac{1}{3}$, ainsi qu'une structure proche de $x_H=\frac{1}{3}$.

Les amas sélectionnés par la recherche heuristique à partir de ce nouvel ensemble de 92 structures sont présentés dans le tableau 4.2. Les développements optimaux de R_4^4 et R_5^4 s'enrichissent de deux amas et comportent encore un nombre significatif de multiplets, tandis que l'optimum de R_6^4 demeure inchangé. Cette différence s'explique aisément car les structures ajoutées à l'ensemble d'ajustement/prédiction ayant été déterminées à partir des développements optimaux de R_4^4 et R_5^4 , les déficiences du modèle de R_6^4 n'ont pas pu être corrigées.

A l'issue de ce premier pas (Fig. 4.4), le modèle d'amas pour R_4^4 s'améliore avec notamment l'apparition du composé χ en tant qu'état fondamental, et un meilleur accord avec les tendances ADPI, mais il surestime l'énergie de la solution solide diluée et prédit des états factices pour les teneurs en hydrogène supérieures à 0.5. Pour R_5^4 , la large sous-estimation constatée pour l'ensemble de 88 structures n'est qu'en partie corrigée, la zone $\frac{1}{3} < x_H < 0.5$ présentant une allure peu satisfaisante. Ce modèle présente les mêmes déficiences en $x_H > 0.5$ que les développements invariants de R_5^4 et R_6^4 (Fig. 3.8(c) et (d)). Le cas de R_6^4 est particulier, puisque les mêmes amas ont été sélectionnés avant et après l'autocohérence, et l'on constate que la valeur des coefficients d'amas n'a pas été affectée par l'ajout de structures, le modèle conservant les mêmes états fondamentaux. Dans ce cas, bien que l'ensemble de structures ait été enrichi, conserver les mêmes amas dans le développement empêche l'amélioration du modèle.

En conclusion, l'application de l'invariance pour le système H-Zr ne semble pas causer de

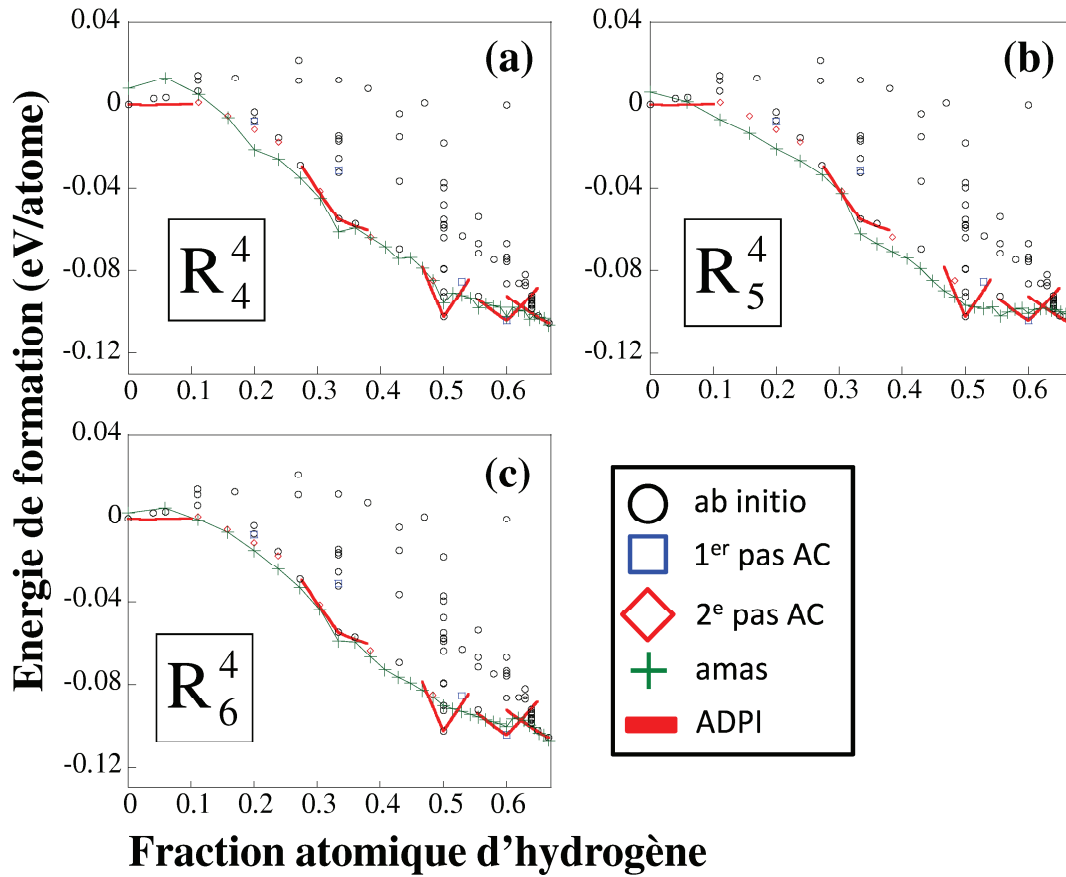


FIG. 4.4 – Etats fondamentaux en fonction de la composition (supercellule $2 \times 2 \times 2$) : développements en amas obtenus par recherche heuristique avec l'ensemble de 92 structures pour les familles R_n^p .

rejet artificiel des multiplets, puisque les amas sélectionnés par un algorithme de Monte Carlo contiennent des nombres de triplets et de quadruplets comparables à ce qui a été obtenu dans le cas invariant (comparer les tableaux 4.2 et 3.3 pour R_5^4 et R_6^4). De plus, les modèles "heuristiques" présentant les mêmes déficiences que les modèles invariants, les sous-amas des amas considérés ne semblent pas entraîner l'abandon de multiplets importants pour les propriétés thermodynamiques. Ces affirmations sont toutefois à modérer car l'ensemble de structures d'ajustement/prédiction n'est pas convergé pour les familles étudiées. Il ressort de cette étude que l'hypothèse d'invariance a permis une convergence plus rapide de l'ensemble de structures par rapport à la famille R_4^4 , phénomène constaté aussi dans d'autres systèmes que H-Zr [76]. En rapprochant ces résultats du chapitre 3, on note que tous les développements en amas contenant au moins un multiplet (triplet ou quadruplet) présentent une mauvaise qualité de prédiction, qu'ils aient été déterminés sous l'hypothèse d'invariance ou par recherche heuristique. Il est donc possible d'affirmer qu'un développement en paires est suffisant pour modéliser les propriétés à 0 K du système H-Zr.

4.4 Développements en paires

La portée des amas semblant plus déterminante pour l'énergétique de H-Zr que le nombre de sites, il est logique de procéder à une étude incluant le plus grand nombre de paires possible. Pour l'ensemble de 92 structures (utilisé afin de pouvoir comparer les développements de paires aux modèles "heuristiques" R_n^p précédents), cela revient à considérer la famille R_{13}^2 . En effet, cet ensemble ne contient aucune structure permettant la discrimination des paires au-delà du treizième voisin.

Une première idée consisterait à construire le développement contenant tous les amas de la famille R_{13}^2 (Fig. 4.5(a)), mais le "surajustement" dégrade le modèle à tel point qu'il sous-estime l'énergie des états fondamentaux de 500 meV/atome. Cela illustre encore une fois l'intérêt d'utiliser le critère de validation mutuelle pour ne sélectionner que les amas nécessaires à la modélisation.

La recherche du développement en amas optimal dans la famille R_{13}^2 conduit à la sélection des paires PR2, PR8, PR9 et PR11. PR2 étant présent dans tous les développements invariants et presque tous les développements obtenus par méthode heuristique (seul l'optimum non invariant de la famille R_6^4 ne sélectionne pas cet amas), cette paire semble représenter une interaction essentielle pour la modélisation de H-Zr. Cet amas correspond aux deux sites occupés par des atomes d'hydrogène dans la phase ζ , ce qui explique sans doute son importance. L'amélioration par rapport au développement contenant l'ensemble de R_{13}^2 est nette, avec un ordre de grandeur satisfaisant pour l'énergie. L'optimum de R_{13}^2 (Fig. 4.5(b)) présente un comportement linéaire oscillant avec deux principales régions ($0 < x_H < 0.5$ et $0.5 < x_H < \frac{2}{3}$), et sous-estime l'énergie dans les gammes de composition $0.1 < x_H < \frac{1}{3}$ et $0.38 < x_H < 0.5$. Cette allure semble peu réaliste, malgré de bonnes tendances autour des structures particulières α , ζ , γ' , χ et ϵ' . L'ensemble de 92 structures ne semble donc pas convergé pour la famille R_{13}^2 , et il serait nécessaire de procéder à plusieurs itérations de la procédure d'autocohérence pour déterminer un modèle de paires possédant une bonne qualité prédictive. Cette voie n'a toutefois pas été suivie, puisque la suite nous permettra d'aborder de manière plus rigoureuse les développements en paires de portée arbitraire.

Ainsi, bien que les multiplets ne semblent pas essentiels à la modélisation du système H-Zr, la recherche d'un développement en paires ne constitue pas un moyen d'éviter les écueils de la non-convergence de l'ensemble de structures par rapport à la famille d'amas étudiée. La construction d'un développement en paires devrait donc passer par suffisamment d'itérations de la procédure d'autocohérence pour obtenir la convergence et surmonter ainsi le "surajustement".

4.5 Conclusion : pertinence de l'hypothèse d'invariance

Malgré les critiques formulées sur l'hypothèse d'invariance à propos de son caractère arbitraire et du rejet artificiel des multiplets [77], les développements en amas invariants obtenus dans le chapitre 3 pour les familles R_3^3 et R_4^4 possèdent un meilleur caractère prédictif que les modèles non invariants étudiés dans ce chapitre.

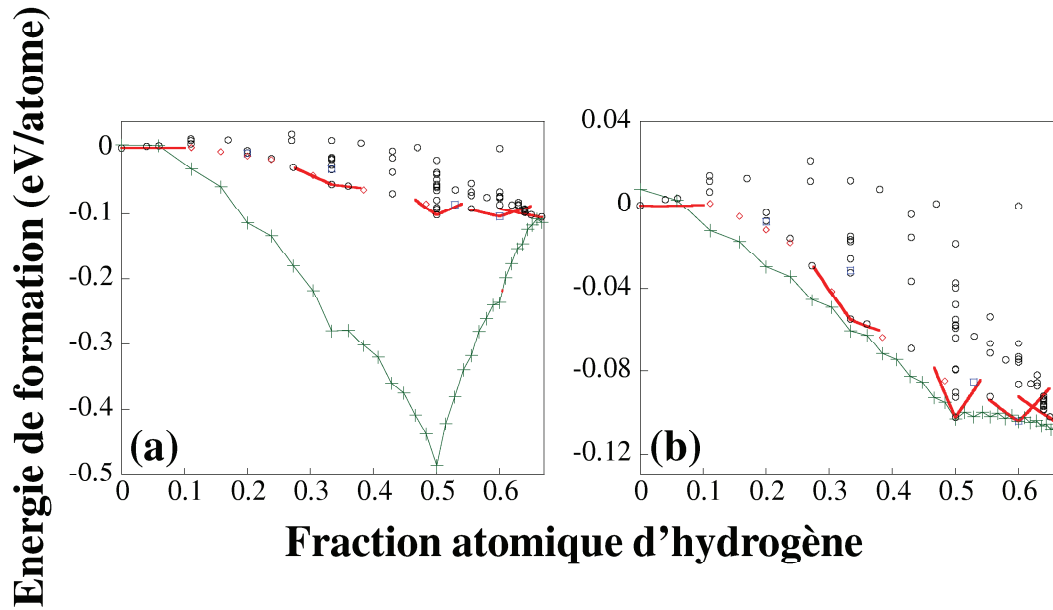


FIG. 4.5 – Etats fondamentaux en fonction de la composition (supercellule 2x2x2) : (a) développements en amas contenant toutes les paires jusqu’au treizième voisin et (b) développement en amas sélectionné pour la famille R_{13}^2 , avec l’ensemble de 92 structures.

Certes, l’algorithme de Monte Carlo Metropolis utilisé ici n’est peut-être pas le meilleur outil pour effectuer une recherche heuristique, mais les algorithmes génétiques ne sont pas non plus sans défauts (paragraphe 4.2.2) et si l’effet de l’invariance sur les multiplets était vraiment critique, notre étude aurait sans doute dû le mettre en évidence. La comparaison des populations de multiplets dans les développements optimaux invariants et "heuristiques" ne montre pas de biais particulier dû à l’hypothèse d’invariance. Cette conclusion ne saurait toutefois être définitive, les ensembles de structures utilisés pour la recherche heuristique n’ayant pas atteint la convergence par rapport aux familles étudiées (R_4^4 , R_5^4 et R_6^4), et les développements invariants (R_5^4 et R_6^4) pour lesquels c’est le cas ne contenant aucun multiplet. De plus, la tendance au "surajustement" rencontrée tout au long de ce chapitre est parfois attribuée au critère de validation mutuelle simple (une seule structure de prédiction) utilisé dans ce travail, censé favoriser les interactions complexes [80] et qui pourrait donc contrebalancer une tendance de l’invariance à rejeter les multiplets.

Hormis ces réserves, ce travail ne semble révéler aucun biais relatif aux multiplets et provoqué par l’hypothèse d’invariance. Les déficiences constatées pour tous les développements contenant des triplets ou des quadruplets tendent à indiquer que de simples modèles de paires sont suffisants pour modéliser le système H-Zr, mais l’étude des développements en paires n’est pas concluante, sans doute en raison du manque de structures dans l’ensemble d’ajustement/prédiction.

L’enrichissement de l’ensemble de structures semble plus efficace sous l’hypothèse d’invariance. En effet, pour le cas de la famille R_4^4 , 81 structures suffisent si l’approche invariante est utilisée, tandis que plus de 92 structures doivent être envisagées dans le cas contraire. Rejoignant plusieurs études antérieures dédiées à d’autres alliages [79, 76], notre travail confirme

H-Zr comme un système pour lequel l'invariance permet une convergence plus rapide des modèles d'amas.

Chapitre 5

Interactions à longue portée

5.1 Introduction

5.1.1 Contexte

La précipitation cohérente (en particulier avec les premiers stades de la germination) est souvent fortement influencée par des effets liés à l'élasticité, c'est-à-dire par des interactions décroissant lentement avec la distance. Un exemple bien connu est fourni par le système Al-Ni d'application aéronautique : les précipités γ' se formant dans la matrice γ adoptent une forme cubique ("cuboïde"). La modélisation de ces effets, qui nécessite d'inclure des termes à longue portée dans l'énergie, a d'abord été traitée dans le cadre de l'élasticité continue : ce sont notamment les développements de Khachaturyan [100] qui, étendant les travaux pionniers d'Eshelby [101, 102] (entre autres, le célèbre "modèle de l'inclusion" décrivant les champs élastiques autour d'une particule de seconde phase), ont permis de calculer l'énergie élastique associée à une distribution de précipités de forme quelconque. Considérant l'effet d'une solution solide interstitielle, Khachaturyan [100] a adapté ce formalisme à un contexte microscopique, en donnant l'expression de l'énergie de relaxation associée à l'introduction d'un ensemble de solutés répartis dans un réseau cristallin.

Ceci fournit un cadre naturel pour prendre en compte les effets élastiques dans un développement en amas. Pour ce faire, il s'agit de partitionner, quelle que soit la configuration, l'énergie du système en une énergie "non relaxée" et une contribution due aux relaxations. Cette dernière n'a pas été totalement ignorée dans les chapitres précédents, puisque les développements en amas ont été conçus pour reproduire les énergies de structures relaxées, lesquelles prennent donc en compte la relaxation. Toutefois, seules des structures de courtes périodes ont été considérées jusqu'ici, ce qui implique des amas n'excédant pas une portée relativement limitée. Les travaux mentionnés ci-dessus offrent un moyen commode de compléter ces développements en amas en leur adjoignant des interactions de plus longue portée, lesquelles devraient être à même de mieux reproduire les effets élastiques. Dans ce contexte, la partie "énergie de relaxation" devrait être traitée de manière approximative au moyen d'une analyse permettant d'aboutir à un "hamiltonien" généralisé contenant des interactions de paires effectives de portée arbitraire [103]. Ce n'est pas la voie que nous avons empruntée, lui préférant une démarche réciproque, qui s'inscrit dans une meilleure continuité avec les chapitres

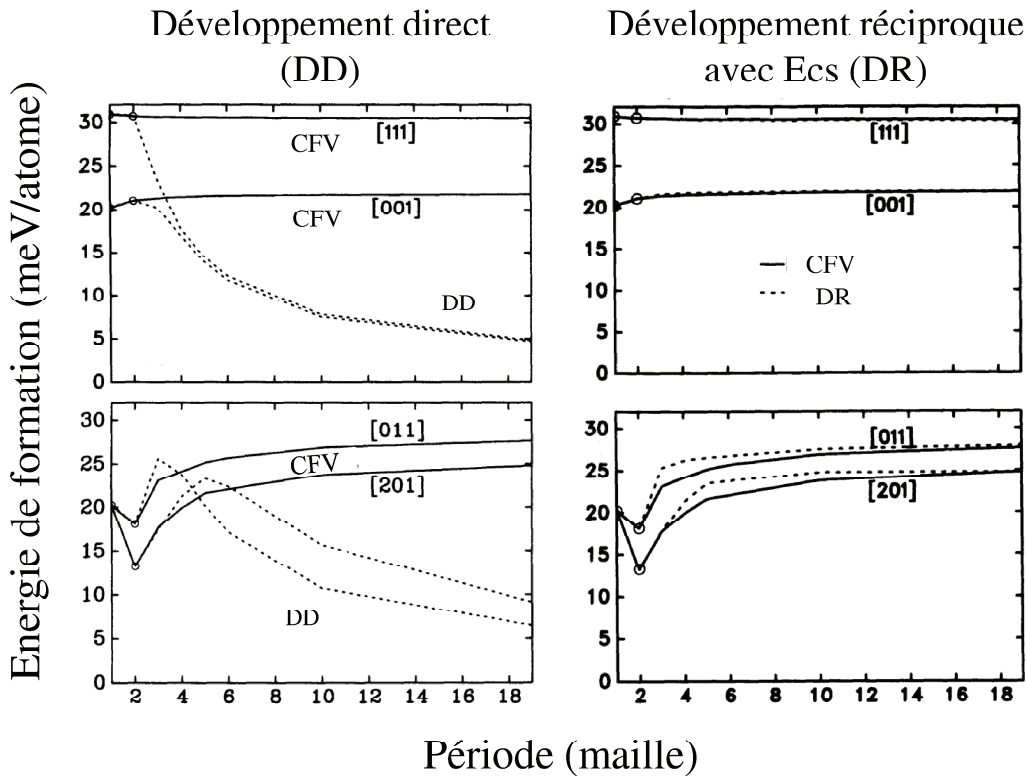


FIG. 5.1 – Pour différentes directions de multicouches, comparaison entre développements en amas direct (DD) et réciproque (DR) avec Ecs (énergie de déformation de cohérence) pour le système GaP/InP, d'après [92]. La référence (en trait continu) est fondée sur un modèle de champ de forces de valence (CFV).

précédents.

5.1.2 Développement en amas à base mixte

La difficulté dans la modélisation d'effets à longue portée avec un développement en amas direct vient de la troncature des coefficients $J_{I\alpha}^\alpha$ au-delà d'une certaine portée, ce qui implique de négliger ces interactions. Cet inconvénient est exacerbé dans le cas de structures multicouches, qui sont un empilement périodique de couches de phases différentes suivant une direction. En effet, lorsque la période d'une telle structure tend vers l'infini, son énergie par atome tend vers une constante (Fig. 5.1), ce qui est impossible à décrire à partir de modèles d'amas directs [92]. L'introduction d'amas à longue portée dans le développement ne permet pas de reproduire cette situation, car même si leur portée maximale R_m est importante, ils ne peuvent permettre d'évaluer l'énergie d'interaction entre des groupes d'atomes éloignés de plus de R_m .

Dans les années 90, en s'inspirant des travaux de Khachatryan [100] et de la méthode d'Ewald [104], une extension des méthodes d'amas permettant de prendre en compte les effets élastiques a été proposée par Laks et al. [92], leur approche reposant sur un passage dans l'espace réciproque (par une transformation de Fourier appliquée aux indicatrices d'amas). Une telle transposition appliquée aux multiplets entraînerait la manipulation d'un trop grand nombre de coefficients, et elle est donc limitée aux paires, d'où le nom de "développement en

amas à base mixte". L'énergie d'amas s'écrit alors :

$$E = E_{\emptyset} + E_{\bullet} + E_2^{\text{réc}} + \sum_n E_n \quad (5.1)$$

où E_{\emptyset} , E_{\bullet} et E_n sont respectivement les énergies de l'amas vide, des points et des multiplets dans l'espace direct, et $E_2^{\text{réc}}$ est l'énergie de paires dans l'espace réciproque, qui s'écrit (dans le cas d'un alliage binaire à un site par maille) :

$$E_2^{\text{réciproque}} = \sum_{\vec{k} \in PZB} \tilde{J}(\vec{k}) \tilde{\Pi}(\vec{k}) \quad (5.2)$$

où $\{\tilde{J}(\vec{k})\}$ représente l'ensemble des coefficients réciproques et $\{\tilde{\Pi}(\vec{k})\}$ la transformée de Fourier des indicatrices de type chimique d'amas.

Dans ce contexte, une difficulté supplémentaire apparaît. En effet, l'énergie par atome de structures multicouches varie suivant les directions dans lesquelles elles sont construites (Fig. 5.1). Les coefficients réciproques correspondant à ces structures multicouches (avec \vec{k} proche de $\vec{0}$) possèdent donc des valeurs différentes suivant la direction \hat{k} . Puisqu'il n'existe qu'un unique $\tilde{J}(\vec{0})$, les coefficients réciproques présentent donc une discontinuité ("singularité") en ce point. Pour tenir compte de cette singularité, les valeurs des coefficients concernés sont déterminées à partir de l'énergie de déformation de cohérence (en anglais "constituant strain energy") $E_{CS}(\hat{k}, x)$, qui dépend de la direction \hat{k} et de la composition x . La figure 5.2, d'après [92], représente $E_{CS}(\hat{k}, \frac{1}{2})$ pour le système GaP/InP.

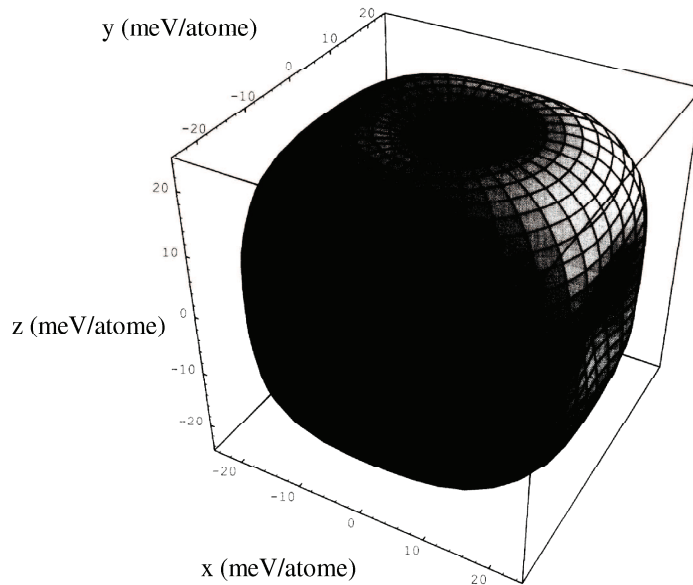


FIG. 5.2 – Energie élastique de déformation de cohérence $E_{CS}(\hat{k}, \frac{1}{2})$ pour le système GaP/InP [92].

Les auteurs de [92] proposent de séparer les coefficients réciproques en deux contributions pour chaque point \vec{k} :

$$\tilde{J}(\vec{k}) = \tilde{J}_{CP}(\vec{k}) + \tilde{J}_{CS}(\vec{k}, x) \quad (5.3)$$

$J_{CS}(\vec{k}, x)$ (dédit de l'énergie de déformation de cohérence) correspond aux coefficients déterminés à partir de la théorie élastique, donc à longue portée, et $J_{CP}(\vec{k})$ représente les coefficients réciproques de courte portée :

$$\tilde{J}_{CP}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{R_l \leq R_m} J_{0,l} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \quad (5.4)$$

où $J_{0,l}$ sont les coefficients réciproques des paires de portée R_l , R_m étant la portée maximale. Il faut noter que cette somme, en principe infinie (cf. Eq. 5.7), est tronquée au-delà d'une portée maximale R_m .

La séparation de ces deux contributions, telle que formulée initialement par Laks et al. [92], pose problème, du fait que le terme $\tilde{J}_{CS}(\vec{k}, x)$, qui doit corriger les effets à longue portée (donc pour les points \vec{k} proches de $\vec{0}$), est utilisé sur l'ensemble de la zone de Brillouin et agit même aux petites longueurs d'onde. Pour corriger cela, il a été suggéré plus récemment d'utiliser une formulation "atténuée" de l'énergie de déformation de cohérence [105], consistant à multiplier $\tilde{J}_{CS}(\vec{k}, x)$ par $e^{-(\frac{|\vec{k}|}{k_c})^2}$ (pour une structure cubique, $k_c = \frac{2\pi}{a}$), mais k_c peut aussi être un paramètre ajustable. En procédant ainsi, l'énergie élastique des constituants n'intervient plus aux petites longueurs d'onde.

Dans le cas de GaP/InP, le traitement de l'énergie de paires dans l'espace réciproque semble améliorer le modèle d'amas (Fig. 5.3) même si seule la contribution à courte portée \tilde{J}_{CP} est prise en compte. Toutefois, l'amélioration entre les figures 5.3(a) et 5.3(b) peut aussi être simplement due au fait que seules 7 paires ont été prises en compte pour le cas direct alors que, dans le cadre du développement mixte (Eq. 5.4), 20 paires ont été utilisées pour obtenir $\tilde{J}_{CP}(\vec{k}, x)$. En comparaison, l'introduction de E_{CS} s'avère particulièrement efficace (Fig. 5.3(c)), l'erreur de prédiction étant divisée par six pour les structures de longues périodes. La prise en compte des paires dans l'espace réciproque conjuguée à l'utilisation de la théorie élastique permet donc d'étudier les systèmes où les interactions à longue portée jouent un rôle important. De tels développements en amas à base mixte ont été utilisés pour modéliser divers systèmes, avec notamment des structures cristallines surtout de type cubique à face centrée, puis cubique centrée (Nb-Mo, Nb-W, Ta-Mo [106]).

Dans le système H-Zr, le désaccord paramétrique entre le zirconium pur et ZrH_2 , calculé ab initio, est de 1% suivant \vec{a}_1 et \vec{a}_2 mais de 3.7 % pour \vec{c} . Cela traduit la présence d'effets élastiques qui auront une influence sur la morphologie des précipités, ce qui suggère une approche "à base mixte" dans ce cas.

Tels que formulés initialement [92], les développements à base mixte sans utilisation de E_{CS} sont équivalents à des développements en amas de paires directs de portée maximale R_m (Eq. 5.4). Nous avons souligné dans le paragraphe 4.4 qu'ajouter des paires au développement optimal dans le cas de H-Zr ne semble pas induire d'amélioration significative. Nous pouvons donc en déduire que l'utilisation des développements à base mixte avec uniquement $\tilde{J}_{CP}(\vec{k}, x)$ n'apportera rien par rapport aux chapitres précédents.

Dans le cas du système H-Zr, la notion d'énergie de déformation cohérente est plus difficile à mettre en œuvre que dans les systèmes traités par la bibliographie. En effet, ce système

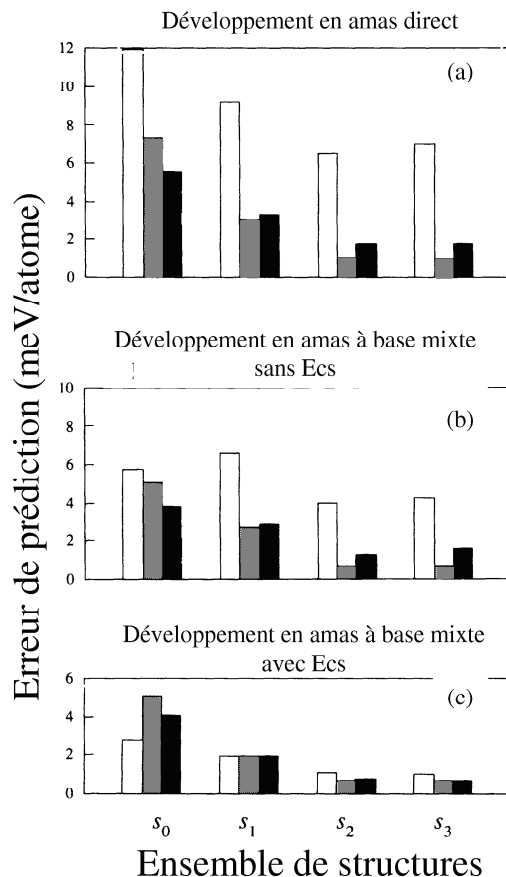


FIG. 5.3 – Comparaison (d’après [92]) des erreurs de prédiction pour (a) un modèle d’amas direct, (b) le modèle à base mixte associé sans E_{CS} et (c) le modèle à base mixte associé avec E_{CS} pour divers ensembles de structures d’ajustement (s_0 , s_1 , s_2 et s_3). Pour chaque ensemble d’ajustement, l’ensemble de prédiction varie : les bâtonnets blancs correspondent à des structures multicouches de longue période, les gris à des structures multicouches de courte période et les noirs à des structures de composition différente de $\frac{1}{2}$.

comporte plusieurs sites par maille, dont des sites interstitiels, ce qui amène à devoir calculer E_{CS} non seulement selon la direction et la composition mais aussi suivant le site de la maille. De ce fait, ce calcul dépasse le cadre de notre étude et nous envisagerons plus loin (chapitre 6) une autre méthode pour rendre compte de la "singularité en $\vec{k} = \vec{0}$ ".

Ainsi, le présent chapitre est consacré à l’étude des effets à longue portée grâce à une méthode inspirée des développements en amas à base mixte ne prenant pas E_{CS} en compte. En revanche, et à l’inverse de l’ensemble des travaux présentés jusqu’ici dans la bibliographie, nous conserverons toutes les interactions de paires jusqu’à l’infini. Nous appellerons développement en amas réciproque la méthode utilisée dans la suite, afin de la différencier du développement en amas à base mixte. Le problème particulier de la singularité autour de $\vec{k} = \vec{0}$ est traité plus en détail dans le chapitre 6.

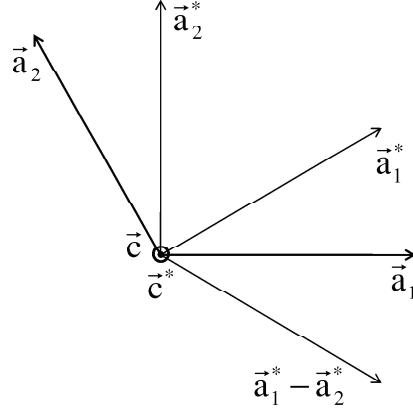


FIG. 5.4 – Vecteurs des bases directe ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c}$) et réciproque ($\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{c}^*$) pour la maille hexagonale sous-jacente au système interstitiel H-Zr. La direction $\vec{a}_1^* - \vec{a}_2^*$ est équivalente par symétrie à \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* .

5.2 Formalisme d'amas dans l'espace réciproque

5.2.1 Généralités

Notre objectif étant la modélisation de H-Zr, nous traiterons ici un alliage (pseudo-)binaire, d'où l'absence d'indices d'espèces chimiques dans la suite (le cas général, abordable avec les outils informatiques disponibles, n'a pas été utilisé dans notre travail). On considère le cas d'une maille comportant un motif de Φ sites repérés par leur position relative dans la maille $\{\vec{x}^\phi\}$. Chaque maille m ayant pour origine \vec{r}_m , les sites se trouvent donc en $\vec{R}_m^\phi = \vec{r}_m + \vec{x}^\phi$. Utilisant des conditions aux limites périodiques (du même type que celles employées couramment en physique du solide et simulation atomique), et considérant N_i mailles suivant chaque direction, on introduit les vecteurs de la première zone de Brillouin (PZB) :

$$\vec{k} = 2\pi \frac{n_i}{N_i} \vec{a}_i^* \quad \text{avec} \quad -\frac{N_i}{2} < n_i \leq \frac{N_i}{2} \text{ si } N_i \text{ est pair} \quad -\frac{N_i-1}{2} \leq n_i \leq \frac{N_i-1}{2} \text{ si } N_i \text{ est impair} \quad (5.5)$$

avec \vec{a}_i^* les vecteurs réciproques de ceux de la maille élémentaire \vec{a}_i (Fig. 5.4). Les vecteurs \vec{k} sont dans la PZB du réseau réciproque (RR) du cristal. On définit les transformées des indicatrices de types chimiques de sites par :

$$\tilde{p}^\phi(\vec{k}) = \frac{1}{N_M} \sum_{m=1}^{N_M} p_m^\phi e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m^\phi} \quad (5.6)$$

avec $N_M \hat{=} N_1 N_2 N_3$.

En parallèle, les coefficients énergétiques réciproques sont définis par :

$$\tilde{J}^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x}^{\phi_1} - \vec{x}^{\phi_2})} \sum_{m=1}^{\infty} J^{0\phi_1 m \phi_2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} \quad (5.7)$$

et mettent en évidence la portée infinie des interactions de paires prises en compte. Il s'agit ici d'une différence essentielle avec les travaux de Laks et al. [92], pour lesquels la sommation

précédente est limitée à un nombre fini d'ondes planes, ce qui leur permet de calculer les coefficients réciproques en fonction d'un nombre limité de coefficients de paires (l'équation 5.4 correspondant en fait à une formulation "pseudo-réciproque"). A l'inverse, la formulation que nous présentons ici est entièrement de caractère réciproque, aussi bien pour les coefficients énergétiques que pour les indicatrices.

En présence de plusieurs sites par maille, les coefficients vérifient les relations de conjugaison :

$$\begin{cases} \tilde{J}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) = \tilde{J}^{\phi_2\phi_1^*}(\vec{k}) & (a) \\ \tilde{J}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) = e^{i\vec{K}\cdot(\vec{x}^{\phi_2}-\vec{x}^{\phi_1})}\tilde{J}^{\phi_1\phi_2^*}(\vec{k}_1) & (b) \end{cases} \quad (5.8)$$

où $(\vec{K}, \vec{k}_1) \in (RR, PZB)$ est l'unique couple vérifiant $\vec{K} = \vec{k} + \vec{k}_1$.

En utilisant la relation précédente pour la transformée des indicatrices de types chimiques de sites (équation 5.6), l'énergie de paires E_2 d'un système constitué de N_M mailles s'écrit :

$$E_2 = \frac{N_M}{2} \sum_{\vec{k} \in PZB} \sum_{\phi_1, \phi_2} \tilde{p}^{\phi_1}(\vec{k}) \tilde{p}^{\phi_2^*}(\vec{k}) \tilde{J}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) \quad (5.9)$$

que l'on utilisera plus loin sous forme synthétique $E_2(c) = \sum_i \Gamma_i(c) \tilde{X}_i$, $\Gamma_i(c)$ étant une fonction qui dépend des indicatrices de sites et donc de la configuration c , et \tilde{X}_i étant les coefficients réciproques correspondants. Le détail des calculs est présenté dans l'annexe C.

5.2.2 Prise en compte des symétries cristallines

Pour mettre en œuvre les notions précédentes, il faut tenir compte des symétries cristallines, impliquant des relations entre coefficients énergétiques réciproques. La démarche est analogue à celle utilisée dans le cadre de la dynamique de réseau [107], qui permet d'obtenir les relations de symétrie entre les éléments de la matrice dynamique $\tilde{D}_{\alpha\beta}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k})$. Soit $\Sigma = (\mathcal{R}|\vec{T})$ une opération de symétrie, dont la partie translation se décompose comme $\vec{T} = \vec{v}(\Sigma) + \vec{T}_m$ (où $\vec{v}(\Sigma)$ est une translation contenue dans une maille, et \vec{T}_m une translation de réseau). En notant $m_1\phi_1; m_2\phi_2 \rightarrow \bar{m}_1\bar{\phi}_1; \bar{m}_2\bar{\phi}_2$ les paires de sites antécédent et image par Σ , les relations de symétrie prennent la forme suivante :

$$\tilde{J}^{\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2}(\mathcal{R}\vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot[\{\mathcal{R}|\vec{v}(\Sigma)+\vec{T}_m\}^{-1}(\vec{x}^{\bar{\phi}_1}-\vec{x}^{\bar{\phi}_2})-\vec{x}^{\phi_1}+\vec{x}^{\phi_2}]} \tilde{J}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) \quad (5.10)$$

On note que chacune de ces relations couple deux coefficients réciproques.

Les équations de symétrie permettent de sélectionner parmi les inconnues réciproques un jeu \mathcal{I} d'inconnues indépendantes, en fonction desquelles sont exprimées les inconnues dépendantes (\mathcal{D}), sous la forme :

$$\forall i \in \mathcal{D}, \tilde{X}_i = \sum_{j \in \mathcal{I}} A_{ij} \tilde{X}_j \quad (5.11)$$

Certaines relations de symétrie utiles dans notre cas sont présentées dans l'annexe D.

5.2.3 Détermination des coefficients énergétiques

En notant $\{J^\beta\}$ les coefficients d'amas directs autres que les paires, la détermination du développement en amas optimal au sens de la validation mutuelle s'effectue comme précédemment (chapitre 2), l'ensemble d'inconnues à déterminer étant maintenant $\{J^\beta\}_{\beta \neq \text{paires}}, \{\tilde{X}_i\}_{i \in \mathcal{I}}$. En effet, en raison des symétries entre coefficients \tilde{J} , l'optimisation de la partie réciproque ne fait intervenir que les inconnues $\{\tilde{X}_i, i \in \mathcal{I}\}$ (\mathcal{I} étant l'ensemble des indices i tels que \tilde{X}_i soit un coefficient indépendant par symétrie). Ainsi, en posant, $\forall i \in \mathcal{I}$, il est utile d'introduire les quantités :

$$\Theta_i(c) \triangleq \Gamma_i(c) + \sum_{j \in \mathcal{D}} \Gamma_j(c) A_{ji}, \quad (5.12)$$

où \mathcal{D} est l'ensemble des inconnues dépendantes (défini en 5.11). Le système d'équations, similaire à l'équation 2.6, mais incorporant les parties directe et réciproque est le suivant (dans les mêmes notations que précédemment) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bullet \underline{\forall \alpha \neq \text{paires}} : \\ \sum_{\beta \neq \text{paires}} [\sum_c \omega(c) \Pi^\beta(c) \Pi^\alpha(c)] J^\beta + \sum_{j \in \mathcal{I}} [\sum_c \omega(c) \Theta_j(c) \Pi^\alpha(c)] \tilde{X}_j = \sum_c \omega(c) \Pi^\alpha(c) E_0(c) \\ \bullet \underline{\forall i \in \mathcal{I}} : \\ \sum_{\beta \neq \text{paires}} [\sum_c \omega(c) \Pi^\beta(c) \Theta_i(c)] J^\beta + \sum_{j \in \mathcal{I}} [\sum_c \omega(c) \Theta_j(c) \Theta_i^\alpha(c)] \tilde{X}_j = \sum_c \omega(c) \Theta_i(c) E_0(c) \end{array} \right. \quad (5.13)$$

Il se présente donc comme une extension de celui présenté au chapitre 2.

5.3 Mise en œuvre

5.3.1 Sélection des points \vec{k}

Le calcul des coefficients $\tilde{J}(\vec{k})$ correspond à la sélection de points \vec{k} pertinents, lesquels sont déterminés ("points de Lifschitz" [92]) par les structures présentes dans l'ensemble d'ajustement/prédiction. Pour être opérationnel, l'ensemble disponible (supercellules comportant jusqu'à trois mailles dans chaque direction) devrait être complété pour permettre la détermination des coefficients associés aux plus grandes supercellules (type 3x3x3). Le coût en calculs ab initio étant rédhibitoire, il nous a semblé préférable de retirer de l'ensemble les éléments d'extension spatiale supérieure à deux mailles, aboutissant à un nouvel ensemble de 65 structures initialement exploitable pour la recherche du modèle réciproque. Ceci revient à utiliser un maillage \vec{k} de type 2x2x2, correspondant à des informations sur les bords de la PZB.

5.3.2 Premier ajustement

Le nouvel ensemble de 65 structures, formé en retirant du tableau 2.4 les éléments ayant une extension supérieure à 2 dans une direction, ne permet pas de déterminer les coefficients

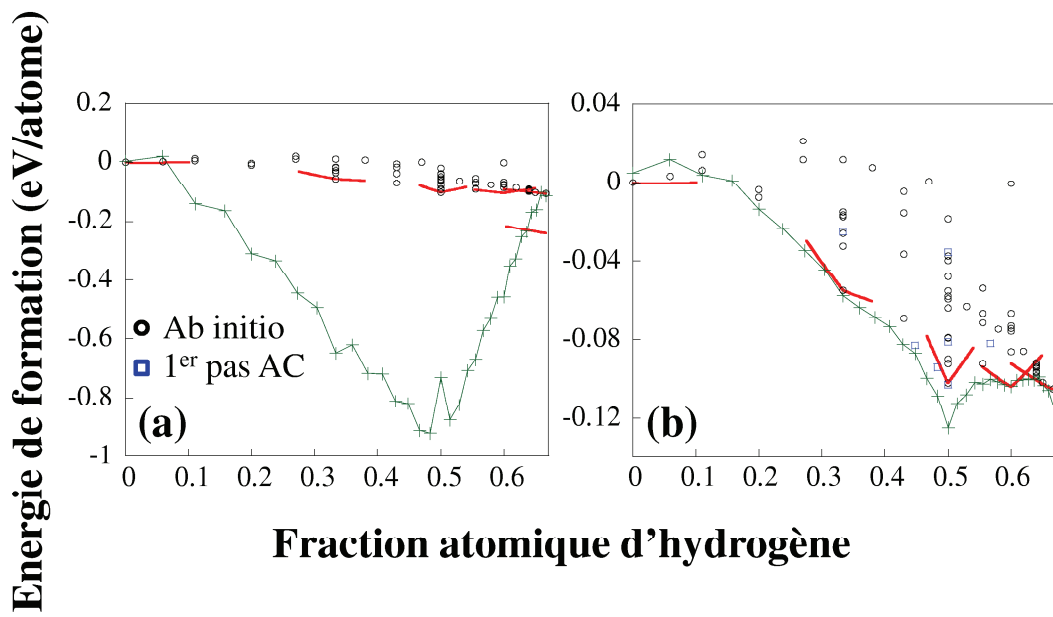


FIG. 5.5 – Etats fondamentaux prédits pour une supercellule $2 \times 2 \times 2$ par un développement en amas réciproque. Les paires sont traitées dans l'espace réciproque tandis que le point et l'amas vide sont traités dans l'espace direct. Les coefficients sont calculés sur (a) l'ensemble initial de 65 structures et (b) un ensemble de 72 structures après un pas d'autocohérence.

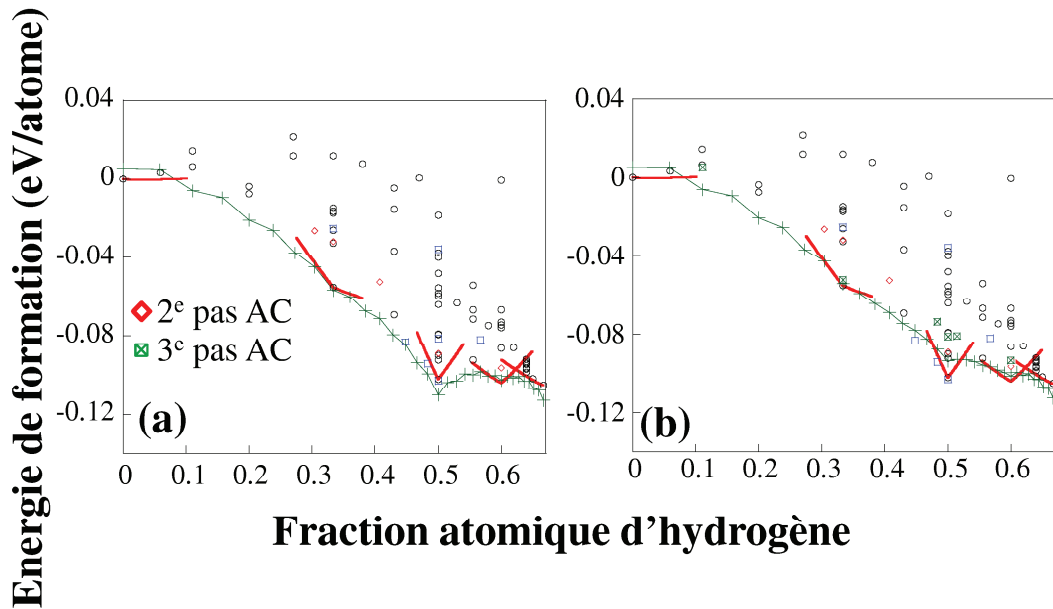


FIG. 5.6 – Etats fondamentaux prédits pour une supercellule $2 \times 2 \times 2$ par un développement en amas réciproque pour deux pas d'autocohérence, avec des ensembles de (a) 77 et (b) 83 structures.

des multiplets (les paires étant traitées dans l'espace réciproque) des familles R_n^p considérées dans les chapitres précédents. C'est pourquoi nous considérons ici le développement en amas contenant, outre les paires traitées dans l'espace réciproque, l'amas vide et le point. Il est néanmoins suffisant pour évaluer l'effet d'une portée infinie pour les paires.

Avec l'ensemble de structures choisi, il est possible de déterminer les coefficients $\tilde{J}(\vec{k})$ sans devoir ajouter de structures supplémentaires. Les états fondamentaux sont ainsi obtenus pour le modèle réciproque (Fig. 5.5(a)). Le résultat montre clairement que la convergence par rapport à l'ensemble de structures n'est pas atteinte, avec un écart de presque 1 eV/atome entre énergies d'amas et ab initio. Une procédure d'autocohérence similaire à celle mise en œuvre dans les chapitres 3 et 4 (mais sans optimisation par validation mutuelle) est là encore nécessaire.

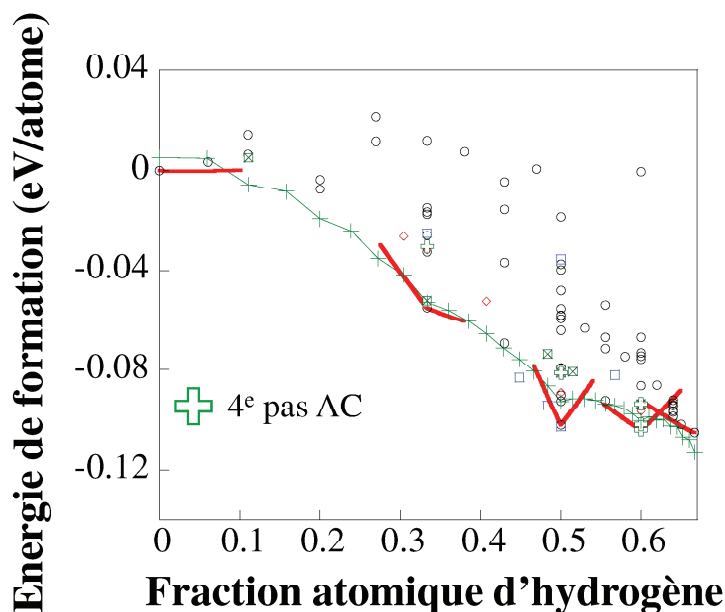


FIG. 5.7 – Etats fondamentaux prédits pour une supercellule $2 \times 2 \times 2$ par un développement en amas réciproque pour le quatrième pas d'autocohérence, avec un ensemble 89 structures.

Les structures à calculer ab initio et à ajouter à l'ensemble sont sélectionnées parmi les états fondamentaux factices prédits par le modèle d'amas. Pour ce premier pas, sept structures sont ainsi ajoutées à l'ensemble. Bien que l'erreur de prédiction du modèle soit largement réduite (Fig. 5.5(b)), il demeure un décalage non négligeable, notamment autour de la composition ZrH , impliquant des itérations supplémentaires. Un deuxième pas d'autocohérence est donc conduit, avec cette fois cinq structures ajoutées (Fig. 5.6(a)). Le modèle obtenu présente encore une sous-estimation de l'énergie à la composition ZrH , d'où une troisième itération de la procédure avec l'ajout de 6 nouvelles structures.

Avec cette troisième application de la procédure d'autocohérence (Fig. 5.6(b)), l'ensemble de structures apparaît suffisant pour former un modèle réaliste (sans sous-estimation ou sur-estimation apparente des énergies ab initio). En particulier, le comportement pour des faibles teneurs en H se révèle bien meilleur que celui observé avec des développements directs (Fig. 3.8). En revanche, pour ZrH_2 , le modèle réciproque sous-estime assez nettement l'énergie alors

qu'elle est bien décrite par le modèle direct (Fig. 3.9). A l'inverse, le comportement autour des compositions Zr_2H , ZrH et Zr_2H_3 est meilleur que celui de tous les modèles étudiés aux chapitres 3 et 4. Toutefois, il faut prendre garde au fait que, même si les énergies semblent bien ajustées quantitativement, les états fondamentaux prédits sont en désaccord avec les calculs *ab initio*. Ce type d'artefact, jamais rencontré dans les chapitres précédents, implique la poursuite de la procédure d'autocohérence. Notamment, puisque le présent modèle réciproque n'identifie pas le composé χ , il convient d'ajouter celui-ci à l'ensemble de structures, ce qui souligne, contre toute attente, l'intérêt d'une étude préalable limitée aux interactions de courte portée.

Le modèle résultant (Fig. 5.7), ajusté sur un ensemble qui totalise maintenant 89 structures d'ajustement et prédiction, montre cette fois un accord structural avec les structures *ab initio* pour les compositions remarquables de Zr_2H , ZrH et Zr_2H_3 . La forme de l'énergie est globalement satisfaisante, sauf à la composition $x_H = 0.5$ pour laquelle l'énergie prédite est trop élevée, d'où un risque de surestimation artificielle de la stabilité de la phase ζ . Excepté ce défaut principal, le modèle surévalue légèrement l'énergie du zirconium pur et sous-évalue celle du composé ZrH_2 . On peut noter aussi des oscillations de l'énergie des états fondamentaux pour $0 < x_H < \frac{1}{3}$. Cela justifie l'examen des voies possibles pour affiner ce modèle réciproque.

5.4 Affinement du modèle réciproque

Pour tenter d'améliorer encore le modèle, les deux voies envisagées sont, d'une part l'ajout de multiplets dans la partie directe du développement en amas, et d'autre part l'utilisation de poids pour forcer l'ajustement de structures jugées importantes ou insuffisamment décrites.

5.4.1 Ajout de multiplets

L'étude précédente a permis de construire un modèle réciproque prenant en compte les paires jusqu'à une portée infinie. Par ailleurs, les chapitres précédents semblent indiquer que le système H-Zr peut être décrit de manière adéquate par des interactions de paires. Toutefois, étant donné que le formalisme réciproque traite toutes les paires (avec un nombre nécessairement limité de points \vec{k}), il est utile, dans ce contexte, d'explorer l'influence des multiplets.

L'ajout de multiplets à la partie directe du développement en amas est limité par le maillage 2x2x2 de la PZB. En effet, en entraînant la suppression des structures d'extension spatiale supérieure à trois mailles dans une direction (cf. section 5.3.1), l'utilisation de ce maillage retire certains éléments essentiels à la détermination des coefficients associés aux multiplets. Toutefois, l'ajout d'un seul triplet de la famille R_6^4 (quel que soit ce triplet) au développement réciproque étudié dans le paragraphe précédent est réalisable. En revanche, pour la raison évoquée plus haut, la prise en compte simultanée de deux triplets n'est pas possible ici.

L'effet de l'ajout, à tour de rôle, de chacun des triplets de R_6^4 est présenté sur les figures 5.8 et 5.9, lesquelles mettent en œuvre deux tendances très distinctes. D'une part, les triplets TR3, TR41, TR52 ou TR61 (issus de chacune des familles R_n^p) constituent un groupe d'amas affectant peu la forme de la courbe d'énergie. Ils provoquent toutefois une dégradation des

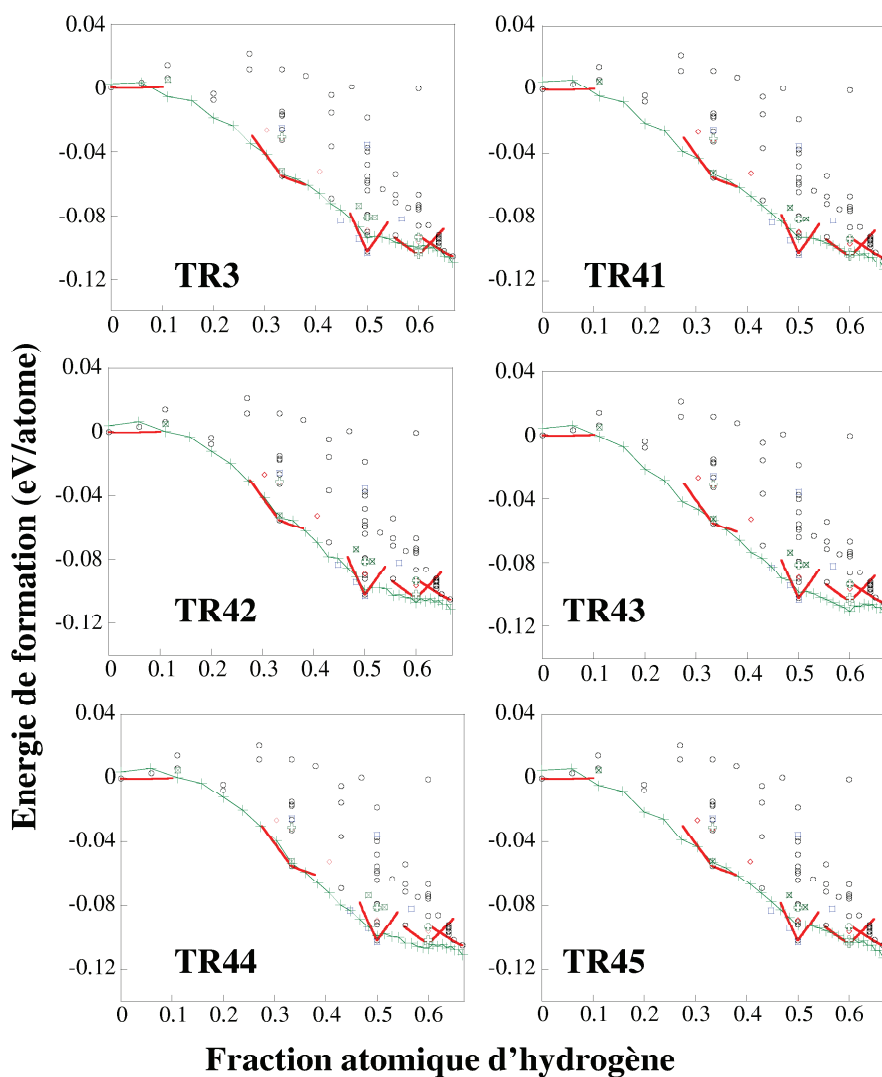


FIG. 5.8 – Etats fondamentaux prédits par les développements en amas réciproques contenant successivement les triplets mentionnés sur chaque graphe (supercellule $2 \times 2 \times 2$).

prédictions structurales. En effet, les structures de composition ZrH et Zr_2H_3 , apparues comme états fondamentaux dans les calculs ab initio, ne possèdent plus ce caractère (sauf dans le cas de TR3 où seul l'état fondamental de composition Zr_2H_3 diffère entre calculs ab initio et modèle d'amas). On peut noter enfin que les chapitres précédents n'ont pas mis spécialement ces amas en exergue. L'ajout des autres triplets conduit à la même dégradation de la prédiction structurale et détériore sévèrement la forme du graphe (Fig. 5.8 et Fig. 5.9), notamment au-delà de la composition $x_H = 0.5$.

En conclusion, l'utilisation de triplets au modèle réciproque n'est pas probante, puisque, au mieux, elle donne des résultats similaires au modèle de paires (Fig. 5.7). Ceci confirme la pertinence de ce dernier pour décrire H-Zr.

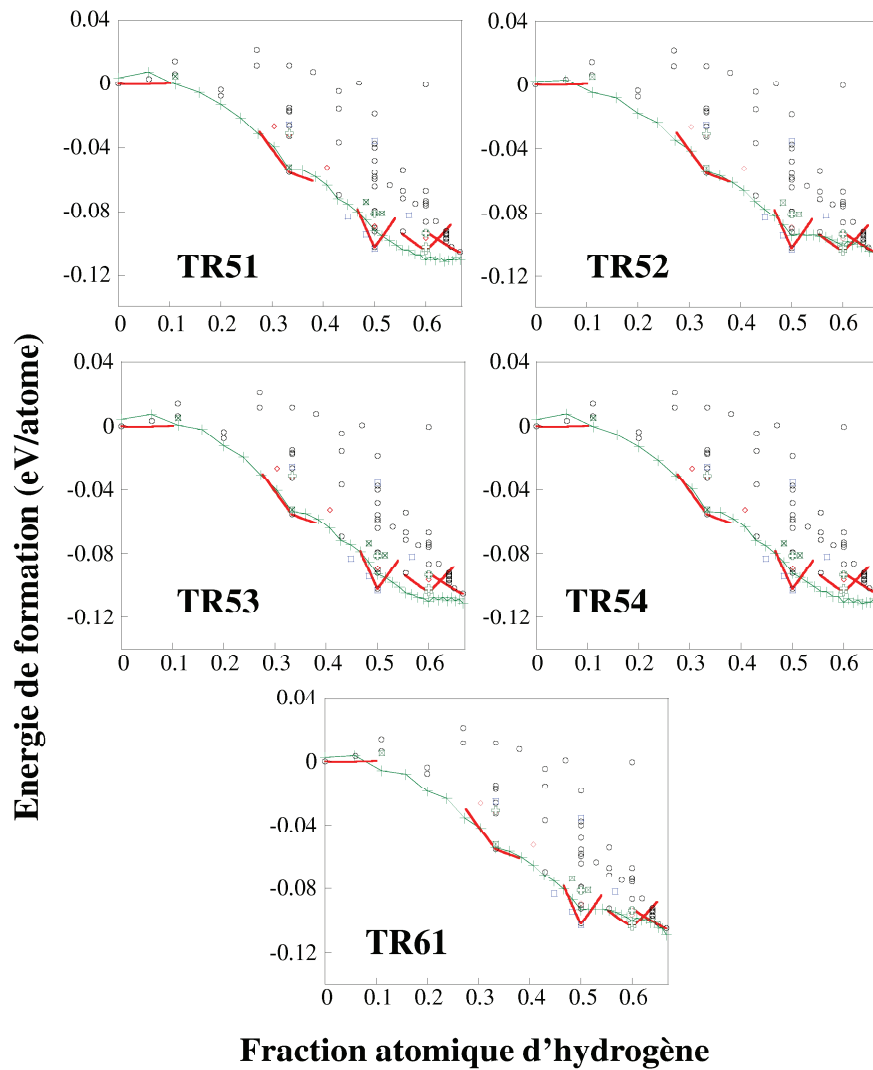


FIG. 5.9 – Etats fondamentaux prédits par les développements en amas réciproques contenant successivement les triplets mentionnés sur chaque graphe (supercellule $2 \times 2 \times 2$).

5.4.2 Utilisation de poids

L'étude du chapitre 3 a montré qu'une pondération judicieuse des énergies de certaines structures de l'ensemble d'ajustement permet d'affiner "localement" la prédiction des états fondamentaux sans détériorer le comportement d'ensemble. Cette méthode est donc employée ici dans le dessein d'améliorer la modélisation de γ' (ZrH), dont la description par développement réciproque est insuffisante (Fig. 5.7).

L'affectation d'un poids à la structure γ' (Fig 5.10(b)) dans le développement réciproque précédent permet de réduire l'erreur de prédiction en-dessous de 1 meV/atome. Comme prévu, ce gain de précision n'implique aucune détérioration du modèle pour les autres compositions, laissant toutefois une erreur de prédiction élevée aux deux extrémités du spectre de composition. L'ajustement des énergies des structures à faibles teneurs en hydrogène peut être largement amélioré en appliquant un poids à la structure de zirconium pur (Fig. 5.10(c)), sans que le reste du modèle en soit influencé. A l'opposé de ces deux cas favorables, la même

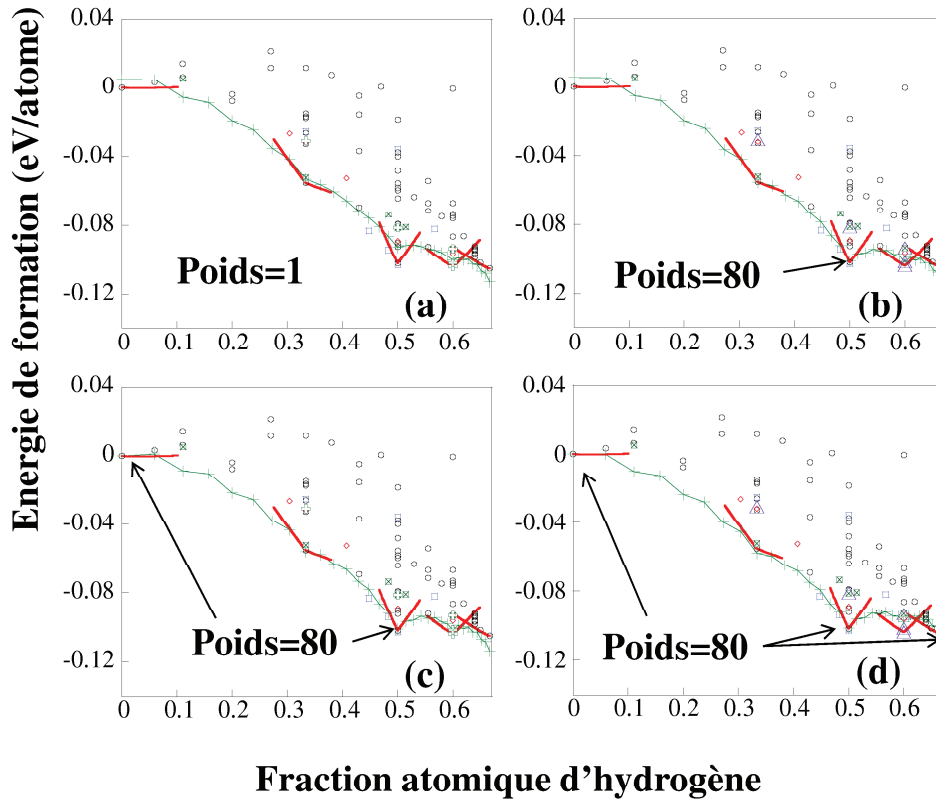


FIG. 5.10 – Etude de l’influence de poids $\omega(c)$ sur les états fondamentaux prédits par le traitement réciproque des paires (supercellule $2 \times 2 \times 2$) : (a) référence ($\omega(c) = 1$), et poids affectés aux structures (b) γ' , (c) γ' et Zr α , (d) γ' , Zr α et ZrH_2 .

tentative appliquée à la structure ZrH_2 (Fig. 5.10(d)) entraîne une légère sous-estimation de l’énergie de ζ , mais surtout une surévaluation importante de χ qui modifie le comportement pour $x_H > 0.5$. L’affinement du modèle doit donc se limiter à la pondération des structures γ' et Zr α . Finalement, le développement réciproque présenté à la Fig. 5.10(c) est, de très loin, le meilleur modèle obtenu jusqu’à présent pour le système H-Zr (au moins pour les états fondamentaux).

5.5 Discussion

L’objectif principal de ce chapitre étant de déterminer le rôle des interactions à longue portée dans le système H-Zr, il est intéressant d’effectuer ici une synthèse, en comparant (Fig. 5.11) les caractéristiques des modèles directs optimaux (chapitre 3) au développement réciproque obtenu ici. On peut tout d’abord remarquer que l’affinement des modèles par la pondération de certains composés perturbe beaucoup moins le développement réciproque que son homologue direct (Fig. 3.9). Le modèle réciproque permet en effet de forcer l’ajustement de plusieurs états sans que les autres ne soient modifiés, tandis que, dans le cas direct, le modèle présente de fortes fluctuations dues à l’affectation de poids. Cette différence peut s’expliquer par le nombre de coefficients plus élevé dans le cas du développement réciproque, ce qui offre plus de souplesse au modèle.

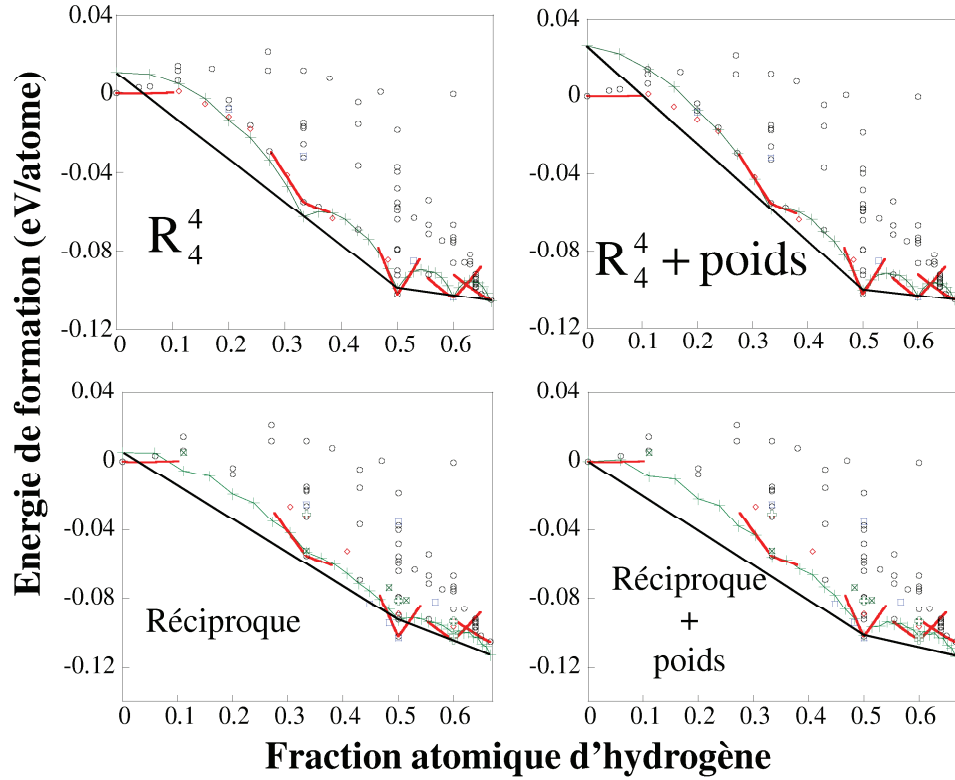


FIG. 5.11 – Etats fondamentaux et enveloppes convexes prédits par les meilleurs développements en amas directs (R_4^4 , voir Fig. 3.8(b)) et réciproques, avec l'influence de la pondération (supercellule $2 \times 2 \times 2$).

Ces deux modèles présentent des enveloppes convexes d'allures différentes, celle du développement réciproque étant identique à celle des calculs ab initio, tandis que le modèle direct stabilise également le composé ζ , dont la forte métastabilité constitue un test des développements en amas. La stabilité de ζ dépend également de la capacité à reproduire la solution diluée, et la figure 5.11 montre clairement une grande variabilité en fonction du modèle. Comme l'on pouvait s'y attendre, le traitement des paires dans l'espace réciproque est particulièrement bénéfique pour la description de la solution diluée, les interactions de longue portée étant responsables du comportement d'atomes d'hydrogène distants les uns des autres. Si les deux modèles sont très similaires dans la zone $x_H > \frac{1}{3}$, ils présentent une différence notable pour $0.1 \leq x_H \leq \frac{1}{3}$, le développement réciproque prédisant plusieurs composés d'égale métastabilité. Les calculs ab initio (Fig. 3.10) ne semblent toutefois pas confirmer ce comportement "oscillant" (Fig. 5.11). Cette faiblesse du modèle réciproque pourrait être liée au caractère limité ($2 \times 2 \times 2$) du maillage en points \vec{k} .

Les valeurs des coefficients du développement réciproque optimal (5.10(c)) sont présentées dans le tableau 5.12 ($\tilde{J}^{\phi\phi}[000]$ est obtenu via la règle de somme - cf. annexe C). L'égalité de certains coefficients traduit la symétrie du système. Par exemple, les points $[\frac{1}{2}00]$ et $[0\frac{1}{2}0]$ possèdent des coefficients identiques quel que soit le couple (ϕ_1, ϕ_2) puisque les vecteurs \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* (Fig. 5.4) sont équivalents. A l'inverse, les couples (1,2) et (3,4), (1,3) et (2,4) ou encore (1,4) et (2,3) sont symétriquement équivalents pour tous les points \vec{k} du maillage, excepté dans le cas de (1,4) et (2,3) pour les points $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ et $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$ où la relation entre les coefficients

Amas vide	-0.684						
Point	0.362						
$\vec{k} \setminus (\phi_1, \phi_2)$	(ϕ, ϕ)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(2,3)	(2,4)	(3,4)
$[000]$	-	0.069	-0.005	-0.268	-0.268	-0.005	0.069
$\left[\frac{1}{2}00\right]$	0.083	0.149	-0.139	0.049	0.049	-0.139	0.149
$\left[0\frac{1}{2}0\right]$	0.083	0.149	-0.139	0.049	0.049	-0.139	0.149
$\left[00\frac{1}{2}\right]$	-0.174	0.177	0	-0.094	-0.094	0	0.177
$\left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$	0.034	0.267	0	0.283	-0.076	0	0.267
$\left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right]$	0.034	0.267	0	-0.076	0.283	0	0.267
$\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right]$	0.083	0.149	0.278	-0.098	-0.098	0.278	0.149
$\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]$	0.034	0.267	0	-0.207	-0.207	0	0.267

FIG. 5.12 – Valeurs (eV) des coefficients énergétiques pour le développement en amas réciproque optimal de la figure 5.10(c).

associés est plus compliquée. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que dans le cas direct. Les coefficients pour l'amas vide et le point ont des valeurs proches de celles obtenues dans le chapitre 3, (respectivement -0.684 eV contre -0.641 eV et 0.362 eV contre 0.244 eV). Enfin, il faut noter que dans le tableau 5.12, certains coefficients sont affectés d'une valeur nulle par symétrie. Les effets de cette contrainte artificielle (propre aux systèmes avec plusieurs atomes par maille, et donc absente des travaux disponibles dans la bibliographie) seront discutés plus loin (cf. section 7.4.3).

5.6 Conclusion

Ce chapitre a permis la construction d'un modèle d'amas réciproque pour le système H-Zr. Contrairement à l'intégralité des travaux précédents [92] (sélectionnant un nombre limité de paires directes avant d'en déduire les coefficients réciproques correspondants), le formalisme utilisé ici, "strictement" de caractère réciproque, détermine directement les coefficients énergétiques dans l'espace réciproque, ce qui permet en théorie de traiter rigoureusement les interactions de portée quelconque (la limitation étant reportée en pratique sur la finesse du maillage \vec{k}). De plus, ce travail constitue la première application du formalisme réciproque au cas de systèmes de cristallographie complexe (plusieurs atomes par maille). Ceci requiert un traitement approfondi des symétries entre coefficients réciproques.

La prise en compte des paires dans l'espace réciproque améliore significativement la qualité de prédiction par rapport aux développements directs (invariants ou non), malgré la nécessité (comme dans le chapitre 3) de pondérer certaines structures pour affiner le développement. Le modèle final, en effet, est remarquablement en accord avec les résultats *ab initio* et ADPI. En revanche, l'ajout de multiplets n'améliore pas le modèle réciproque, ce qui semble confirmer que le système H-Zr peut être décrit à partir des seules interactions de paires.

En dépit de la bonne description des propriétés à basse température, le modèle réciproque développé ici ne prend en compte qu'un faible nombre de points \vec{k} dans la PZB, tous éloignés de $\vec{k} = \vec{0}$. Nous avons vu, dans l'introduction de ce chapitre (cf. 5.1.2), qu'il se pose un problème lorsque $\|\vec{k}\| \rightarrow 0$, traité jusqu'ici dans la bibliographie par le concept d'énergie de "déformation de cohérence". Cette question, laissée de côté jusqu'ici dans le cas de H-Zr, pourrait devenir essentielle lorsque la taille des systèmes étudiés augmente et fait intervenir des points \vec{k} plus proches de l'origine de la PZB. L'étude de l'influence de la "singularité en $\vec{k} = \vec{0}$ " fera donc l'objet du chapitre suivant, via l'analyse des propriétés de structures multicouches.

Chapitre 6

Inhomogénéités structurales

6.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes surtout concentrés sur les propriétés volumiques de H-Zr. Toutefois, dans l'optique de l'étude de la précipitation, il importe de s'intéresser également aux hétérogénéités de composition (correspondant à la présence d'interfaces cohérentes), et ceci fait l'objet du présent chapitre. Le système considéré étant cristallographiquement cohérent, les interfaces produisent des effets à longue portée et le modèle réciproque apparaît donc comme l'outil le mieux adapté. Pour ce type de modèle, l'enjeu majeur concerne la description convenable des coefficients $\tilde{J}(\vec{k})$ dans la première zone de Brillouin. Ceci est particulièrement critique dans le cas de la "singularité en $\vec{k} = \vec{0}$ " (cf. section 5.1.2), cette dernière étant directement fonction des propriétés des structures multicouches de longue période [92]. Dans la bibliographie, le cas de cette singularité est traité grâce à l'énergie de "déformation de cohérence" E_{CS} , mais son calcul n'ayant pu être inclus dans le cadre limité de ce travail, nous adoptons ici une méthode directe fondée sur l'ajustement des coefficients réciproques. Les énergies des structures de l'ensemble d'ajustement étant obtenues par méthode *ab initio*, ces dernières sont nécessairement de courte portée et ne font donc pas intervenir les points \vec{k} proches de $\vec{0}$ (le maillage 2x2x2 utilisé ne possède que des points en bord de zone), ce qui soulève la question de la validité d'une description des structures de type multicouche avec le développement réciproque obtenu dans le chapitre 5 (Fig 5.10(c)).

L'objectif de ce chapitre est donc de faire bénéficier les modèles d'amas précédents des informations associées aux structures multicouches, afin d'estimer, d'une part, dans quelle mesure le passage dans l'espace réciproque permet d'améliorer la description des interactions à longue portée, et d'autre part si la singularité en $\vec{k} = \vec{0}$ est réellement critique pour H-Zr. Cette étude permettra aussi d'estimer certaines énergies d'interfaces hydrure-matrice, lesquelles contribuent à déterminer la morphologie des précipités.

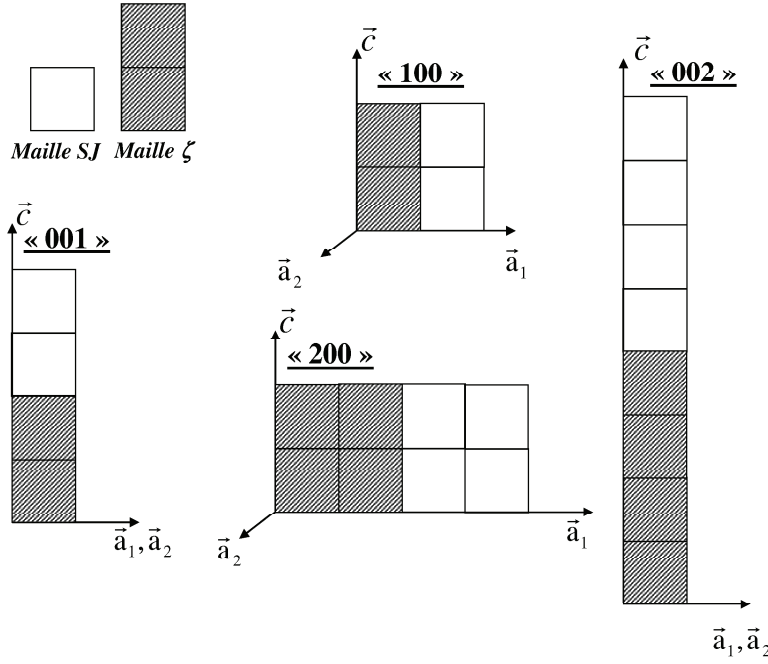


FIG. 6.1 – Supercellules utilisées pour le calcul des énergies des multicouches, dans le cas de développements en amas direct (un carré = une maille sous-jacente).

6.2 Structures multicouches et développements en amas

6.2.1 Mise en œuvre

L'hydrure ζ étant la seule phase cohérente observée expérimentalement, il importe de garantir que sa modélisation est satisfaisante, ce qui légitime l'examen de structures multicouches de type α/ζ . Les structures multicouches considérées ici sont construites suivant les deux directions \vec{a} ou \vec{c} (nous n'envisagerons pas ici d'autres directions cristallographiques), chacune étant remplie à parts égales, en nombre de mailles sous-jacentes (SJ), d'hydrure et de zirconium pur (Fig. 6.1). La phase ζ possédant une maille élémentaire $1 \times 1 \times 2$, ceci implique, pour construire les structures multicouches, de doubler les dimensions dans la direction \vec{c} , formant ainsi des supercellules de type $A \times 1 \times 2$ ou $1 \times 1 \times A'$ (notées $P00$ et $00P$, où P indique le nombre de mailles de chaque phase), avec A pair et $A' = 4P$ (par exemple, dans la direction \vec{a}_i , des supercellules $2 \times 1 \times 2$, $4 \times 1 \times 2$, etc. ; et $1 \times 1 \times 4$, $1 \times 1 \times 8$, etc. dans la direction \vec{c}).

Dans le cas du modèle réciproque, étant donné le maillage $\vec{k} = 2 \times 2 \times 2$ de la première zone de Brillouin, l'extension minimale des supercellules dans une direction parallèle aux vecteurs de base doit être de deux mailles. Les structures multicouches requièrent donc des supercellules de type $P22$ ou $22P$, avec P pair (Fig. 6.2).

L'énergie élastique (définie comme l'excès d'énergie par rapport aux phases constituantes prises séparément sous contrainte nulle) s'écrit alors :

$$E_{\text{élast}} = E_{\text{sc}} \quad N_{\zeta}^m * E_{\zeta}^m \quad N_{Zr}^m * E_{Zr}^m \quad (6.1)$$

où E_{sc} est l'énergie totale de la supercellule du multicouche, N_{ζ}^m et N_{Zr}^m sont respectivement

les nombres de mailles d'hydrure ζ et de matrice de zirconium α , E_ζ^m et E_{Zr}^m sont respectivement les énergies de maille de ζ et de α à leurs paramètres cristallins d'équilibre. Cette énergie élastique dépend de la période de la structure multicouche.

6.2.2 Application aux modèles existants

Développement direct

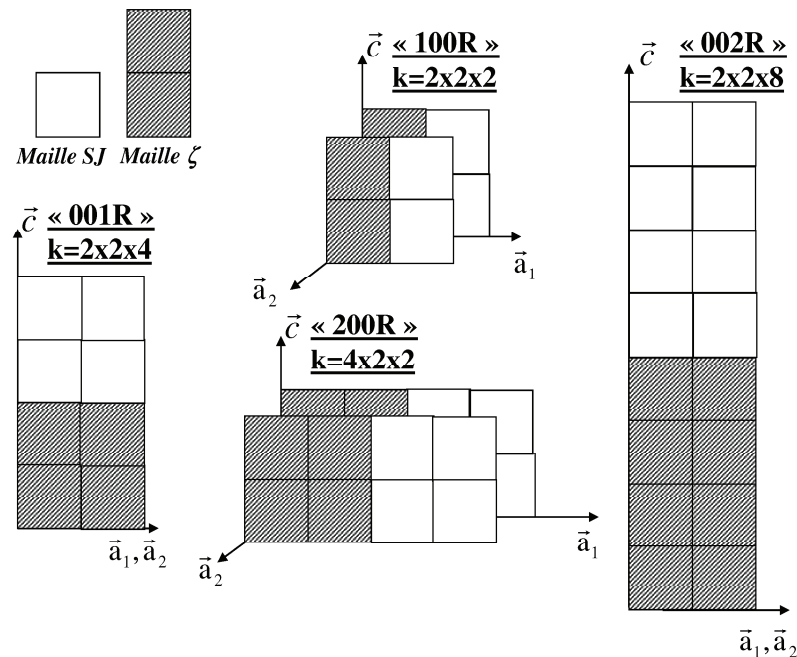


FIG. 6.2 Supercellules utilisées pour le calcul des énergies des multicouches, dans le cas de développements en amas réciproques (un carré = une maille sous-jacente). Chaque maillage en points \vec{k} correspond aux points de Lifschitz de la structure.

Le développement en amas invariant retenu dans le chapitre 3 (Fig. 3.9 (d)) ne comporte que des amas de courte portée et ne peut donc pas reproduire correctement l'énergie d'un système multicouche de grande périodicité, ce que confirme la figure 6.3, avec une prédiction d'énergie élastique constante quelle que soit la période. Suivant la direction \vec{a} , l'énergie élastique est d'environ 0.2 eV, et selon la direction \vec{c} , le modèle prévoit une énergie élastique nulle alors que les calculs ab initio indiquent effectivement une variation avec la période du multicouche. En conséquence, la valeur nulle suivant \vec{c} devrait (cf. Chapitre 7) favoriser les interfaces perpendiculaires à cette direction.

Développement réciproque

Si le modèle d'amas direct est incapable, par construction, de prédire correctement l'énergie élastique des composés multicouches, le modèle réciproque, prenant en compte les interactions à longue portée, devrait conduire à une description plus réaliste. Pour le calcul de l'énergie, les coefficients réciproques pour les points \vec{k} n'appartenant pas au maillage $2 \times 2 \times 2$ sont affectés d'une valeur nulle. On constate (Fig. 6.4) que le modèle réciproque est qualitativement

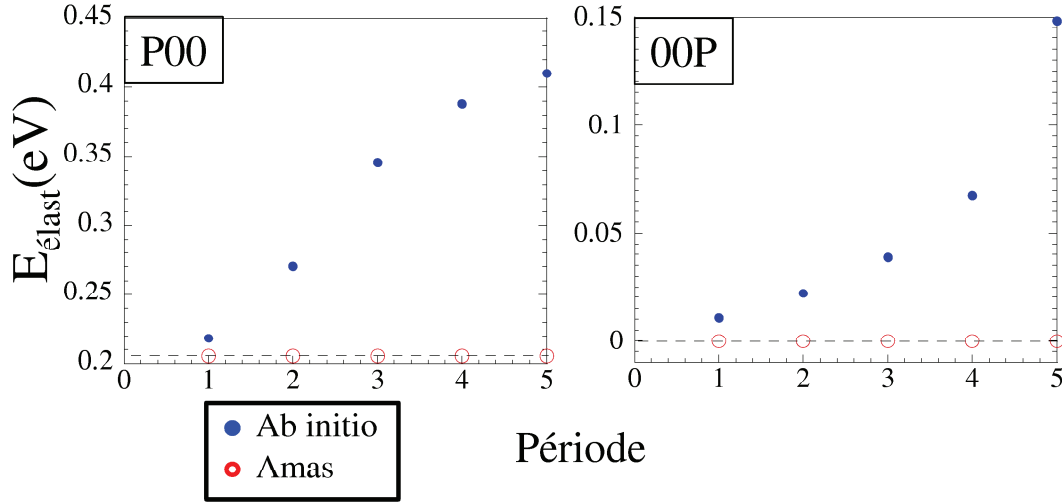


FIG. 6.3 – Energie élastique associée à chaque supercellule de multicouche α/ζ en fonction de la période, avec le meilleur développement en amas invariant direct de R_4^4 de la figure 3.9(d) (chaque ligne horizontale indique une valeur constante prédite par le modèle d'amas).

supérieur au modèle direct pour la description des structures multicouches, l'énergie élastique présentant maintenant une forme croissante en accord avec les calculs ab initio, malgré des erreurs pouvant atteindre 3 eV pour les plus grandes périodes étudiées. De tels écarts sont certainement dus au fait que le modèle n'est fondé jusqu'ici que sur des supercellules d'extension spatiale courte ($2 \times 2 \times 2$), ce qui correspond à un maillage "grossier" de la PZB. Un maillage plus fin impliquant le traitement d'un nombre excessif de structures (cf. section 5.3.1), nous avons privilégié dans la suite l'affinement du modèle réciproque en utilisant ces structures multicouches.

6.3 Affinement du modèle réciproque

6.3.1 Procédure générale

Comme nous allons le voir, les structures multicouches permettent un ajustement direct "point par point" des coefficients réciproques dans la zone de Brillouin. En effet, dans le cadre de multicouches orientées suivant \vec{a}^* ou \vec{c}^* , les coefficients $\vec{J}^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k})$ qui contrôlent l'énergie d'une structure P00 ou 00P sont respectivement tels que $\vec{k} = [2P, 0, 0]$ ou $[0, 0, 4P]$ (points de Lifschitz). L'intérêt majeur de cette approche directe tient à ce que celle-ci préserve les coefficients du maillage \vec{k} initial ($2 \times 2 \times 2$), ce qui garantit que le modèle affiné conserve effectivement la valeur prédictive du modèle initial.

La figure 6.5 illustre la procédure : En (a) figurent les points \vec{k} relatifs à l'ajustement initial du développement réciproque (maillage $2 \times 2 \times 2$ de la PZB - chapitre 5). Le schéma (b) montre le premier coefficient ajusté grâce à la structure multicouche 001R (Fig. 6.2). En (c), le maillage $2 \times 2 \times 8$ fait apparaître deux nouveaux points \vec{k} , utilisés pour reproduire l'énergie de la structure multicouche 002R, le coefficient énergétique associé au point \vec{k} commun avec les structures précédentes n'étant pas modifié. En (d), le maillage \vec{k} étant disjoint du précédent,

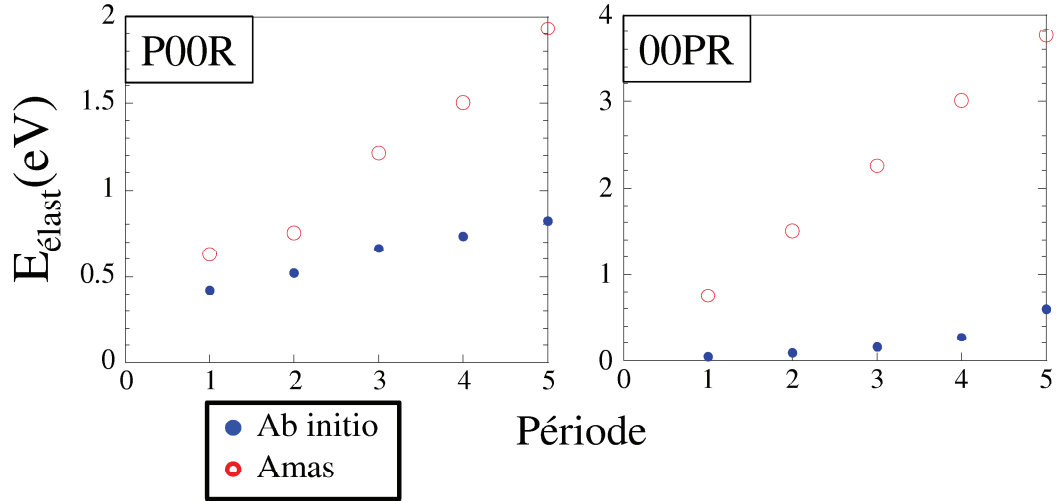


FIG. 6.4 – Energie élastique associée à chaque supercellule de multicouche α/ζ en fonction de la période, avec le développement en amas réciproque de la figure 5.10(c).

les coefficients relatifs à ce dernier ($2 \times 2 \times 8$) ne sont pas utilisés, l’ajustement ne concernant que les coefficients associés aux quatre nouveaux points du maillage $2 \times 2 \times 12$.

Comme mentionné précédemment, les seuls multicouches considérés ici sont du type α/ζ , ce qui implique un manque d’informations quant aux rôles respectifs des divers sites de la maille, conduisant à attribuer une même valeur à tous les coefficients $\tilde{J}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k})$ quel que soit le couple (ϕ_1, ϕ_2) . Pour les mêmes raisons, seule la partie réelle des $\tilde{J}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k})$ est ajustée, la partie imaginaire étant supposée nulle. Enfin, le cas $(\phi_1 = \phi_2)$, particulier, sera examiné plus en détail ci-dessous (cf. section 6.3.2).

6.3.2 Importance de la règle de somme sur les coefficients

L’élaboration du modèle réciproque initial (cf. Chapitre 5) a nécessité de tenir compte, pour les coefficients réciproques relatifs à un même site ϕ , de la règle de somme suivante (cf. annexe C) :

$$\sum_{\vec{k} \in PZB} \tilde{J}^{\phi\phi}(\vec{k}) = 0, \forall \phi \quad (6.2)$$

Le respect de cette règle lors de l’affinement impose que $\tilde{J}^{\phi\phi}(\vec{k}) = 0$ pour $\vec{k} \notin 2 \times 2 \times 2$. Pour illustrer ceci, la figure 6.6 montre le résultat d’un ajustement où les coefficients sont ajustés sans tenir compte de la règle de somme. Bien que, par construction, aucune déficience ne se traduise sur l’énergie élastique (Fig. 6.6(a)), un comportement non réaliste (perte d’extensivité) apparaît toutefois à l’évaluation de l’énergie de nouvelles structures. De plus (Fig. 6.6(b)), le coefficient correspondant à $\vec{k} = [0, 0, \frac{1}{4}]$ est nettement disproportionné par rapport aux autres, confirmant la nécessité de respecter la règle 6.2. Il s’agit d’un point spécifique au traitement de mailles multisites.

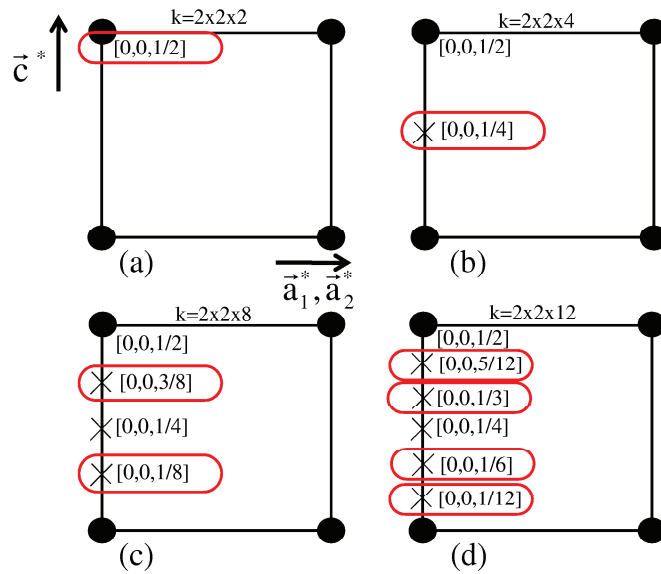


FIG. 6.5 – Schéma illustrant, pour le cas 00P, la procédure itérative d'affinement du modèle réciproque par l'ajustement de coefficients correspondant à des périodes croissantes. Les quatre croquis représentent la première zone de Brillouin, pour plusieurs maillages en points \vec{k} . Les points entourés sont ceux dont les coefficients énergétiques sont ajustés à chaque étape.

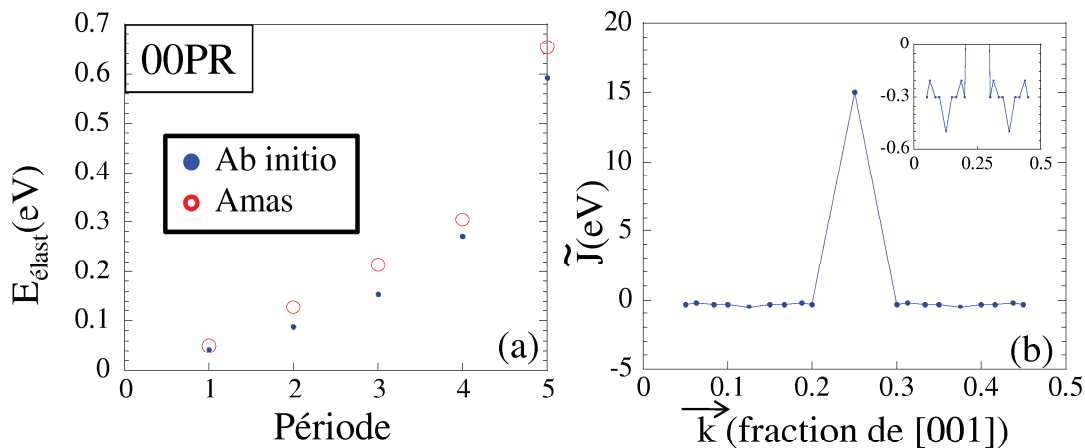


FIG. 6.6 – (a) Energie élastique de multicouches 00P, en permettant l'ajustement des coefficients correspondant aux couples (ϕ, ϕ) (règle de somme non respectée), et (b) valeurs de certains coefficients énergétiques réciproques obtenus dans ce cas.

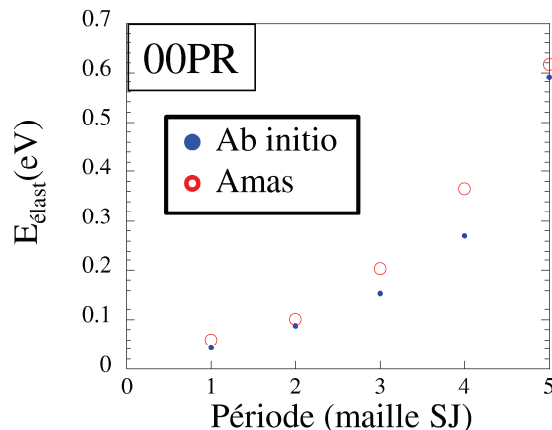


FIG. 6.7 – Energie élastique de multicouches α/ζ , avec le modèle affiné par ajustement de coefficients $J^{\phi_1\phi_2}$ (avec $\phi_1 \neq \phi_2$).

6.3.3 Application

Le résultat de l'affinement, présenté sur la figure 6.7 pour le cas des multicouches 00P, est qualitativement très satisfaisant, puisqu'il reproduit désormais fidèlement l'allure croissante de l'énergie élastique. Alors que l'accord quantitatif est également convenable, il subsiste un écart résiduel qu'il est inutile de vouloir combler à ce stade, puisqu'il est du même ordre de grandeur que l'erreur liée à l'ajustement imparfait (6 meV/atome) des structures α et ζ par le modèle initial. Pour remédier à cette lacune, il est donc nécessaire de retoucher le modèle initial, ce qui a été fait par l'affectation de poids à α et ζ , réduisant l'erreur de prédiction correspondante à 1 meV/atome.

L'affinement du modèle est alors parachevé, conduisant aux coefficients réciproques présentés à la figure 6.8. Les valeurs relatives aux multicouches, du même ordre de grandeur que celles du maillage initial 2x2x2, se situent respectivement autour de -1.3 et -0.8 eV suivant \vec{a}^* et \vec{c}^* . La forme oscillante des coefficients est artificiellement favorisée par l'attribution d'une même valeur pour tous les points de Lifschitz d'une structure multicouche. Enfin, il faut noter que l'amplitude des oscillations est nettement plus forte suivant \vec{a}^* que \vec{c}^* (respectivement 600 et 70 meV).

L'utilisation de multicouches α/ζ implique que seul le couple (2,3) modifie l'énergie des multicouches considérés dans ce travail. Cela est dû au fait que, dans la structure ζ (Fig. 3.2), les atomes d'hydrogène sont présents sur les sites de types 2 et 3, d'où une sensibilité limitée à ces sites. La généralisation de la procédure précédente, permettant de préciser les coefficients pour chaque couple (ϕ_1, ϕ_2) , repose sur la construction de structures multicouches incluant les diverses occupations de paires de sites (cf. chapitre 7).

Comme le montre la figure 6.8, l'ajustement semble se raccorder aux coefficients initiaux ($\vec{k} = [00\frac{1}{2}]$) mais ceci n'est probablement pas significatif, seuls étant concernés les couples (1,2) pour P00 et (ϕ, ϕ) pour 00P, alors que les structures multicouches n'affectent que le couple (2,3). En $\vec{k} = [000]$, les coefficients ajustés ont des valeurs éloignées de celles du développement réciproque initial, ce qui traduit la singularité en ce point.

Finalement, la méthode directe, présentée ici, pour l'ajustement des coefficients réciproques

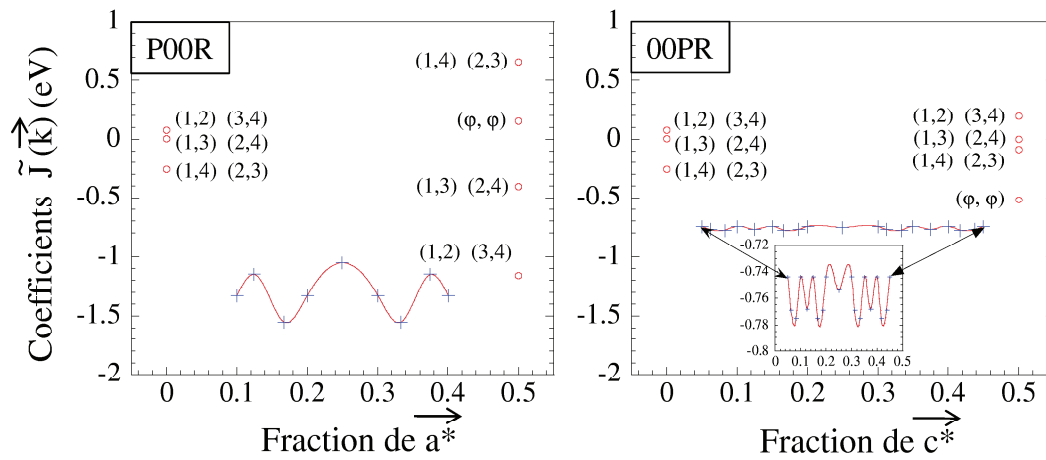


FIG. 6.8 – Valeurs ajustées des coefficients réciproques $\tilde{J}^{\phi_1\phi_2}(\vec{k})$ suivant les directions réciproques [100] et [001]. Les couples indiqués sur la figure correspondent aux couples (ϕ_1, ϕ_2) . Les cercles et les croix représentent respectivement les coefficients calculés et ajustés sur l'ensemble de 89 structures (chapitre 5) et ceux ajustés sur les énergies des structures multicouches. Les diverses valeurs en $\vec{k} = 0$ et $\frac{1}{2}$ correspondent aux différents couples (ϕ_1, ϕ_2) du maillage initial 2x2x2.

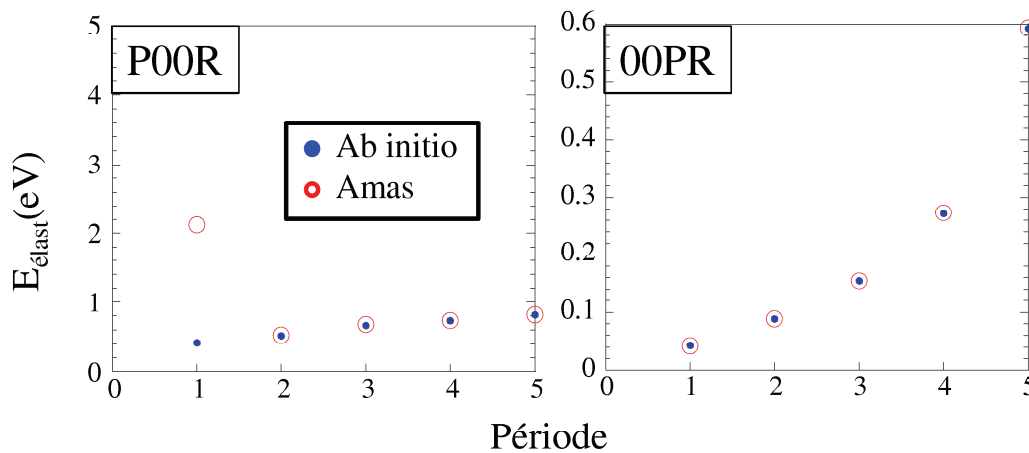


FIG. 6.9 – Energie élastique de multicouches α/ζ , une fois effectué la totalité de l'affinement du modèle réciproque (cf. texte pour les détails).

sur les énergies des structures multicouches permet de reproduire les énergies élastiques de façon très précise (Fig. 6.9). Le seul cas non satisfaisant est celui de la structure 100R, le point \vec{k} correspondant n'ayant pu être ajusté, puisqu'inclus dans le maillage initial 2x2x2. Pour y remédier, il suffirait d'ajouter cette structure à l'ensemble d'ajustement/prédiction initial (nous y reviendrons dans le chapitre 7).

L'affinement du modèle réciproque, via une description plus fine de l'énergétique du système H-Zr, devrait permettre d'envisager l'étude de configurations associées à des fluctuations de composition de périodes plus longues que celles considérées jusqu'ici. De plus, la prise en compte explicite du comportement suivant \vec{a}^* et \vec{c}^* devrait améliorer la modélisation de l'anisotropie associée aux inhomogénéités structurales (notamment les précipités) susceptibles de se former dans H-Zr (cf. Chapitre 7). Ces conclusions sont toutefois à modérer par le fait que n'a été utilisé jusqu'ici qu'un seul type chimique de multicouches (α/ζ), et ceci dans seulement deux directions cristallographiques. De nombreuses extensions sont donc possibles en vue de garantir un meilleur réalisme du modèle réciproque.

6.4 Multicouches et interfaces dans H-Zr

L'étude précédente des multicouches dans H-Zr conduit naturellement à s'intéresser aux interfaces hétérophases hydrure/matrice, dont l'effet est souvent primordial dans les phénomènes de précipitation, puisque l'énergie d'interface influe sur la taille minimale d'un germe stable ainsi que sur sa morphologie. De plus, cette quantité intervient dans les modélisations à l'échelle mésoscopique, notamment dans la méthode dite des "champs de phase". Dans ce contexte, pour mieux faire ressortir les difficultés inhérentes aux interfaces cohérentes, et avant d'aborder ce point essentiel pour H-Zr, nous pensons utile de rappeler tout d'abord quelques généralités sur les interfaces localisées, dont la description est plus classique.

6.4.1 Rôle des interfaces

Une interface localisée est un domaine spatial séparant deux zones volumiques (Fig. 6.10). La grandeur physique dont découlent les propriétés d'équilibre d'une telle interface est son énergie libre d'excès σ . Pour définir cette quantité, il est usuel [108] de considérer un système constitué de deux phases α et β en contact par une interface d'aire A . L'énergie d'interface est alors définie, pour des accroissements infinitésimaux des grandeurs extensives, par :

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA \quad (6.3)$$

avec C le nombre total de constituants des deux phases. L'énergie libre d'interface peut donc s'écrire :

$$\sigma = \left[\frac{\partial E}{\partial A} \right]_{S, V, N_i} \quad (6.4)$$

ou encore :

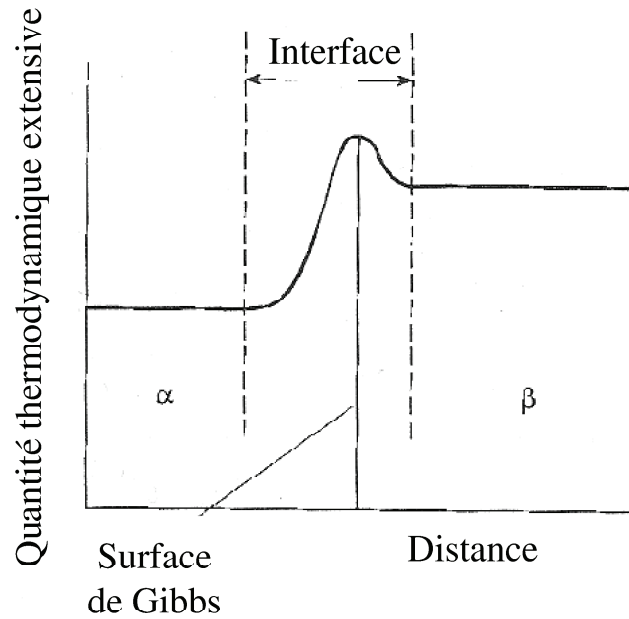


FIG. 6.10 – Variation d'une quantité thermodynamique extensive avec la distance lorsqu'elle traverse une interface localisée entre deux phases α et β . Les pointillés délimitent la zone comprenant la surface de contact entre les deux phases et le volume de chaque phase affecté par la présence de l'interface [108].

$$\sigma = \frac{E - TS + PV - N_i \mu_i}{A} = \frac{G - N_i \mu_i}{A} \quad (6.5)$$

Cette quantité dépend de l'orientation de l'interface et des paramètres intensifs T , P et μ_i , et son évaluation à l'échelle atomique requiert la prise en compte d'interactions d'origine chimique et des déplacements atomiques locaux.

Le formalisme précédent n'est pas transposable au cas des interfaces non localisées, en raison des interactions de longue portée d'origine élastique. La présence de ces contributions nécessite alors de déterminer σ par un moyen indirect. Pour ce faire, il est pertinent de définir l'énergie d'interface E^{int} comme l'écart entre l'énergie d'excès E_X (mesurée par rapport aux phases non contraintes, d'énergie et volume respectifs (E_α^0, V_α) et (E_β^0, V_β)) et l'énergie élastique E^V (dépendant du volume) déduite de la théorie élastique :

$$E^{int} \hat{=} E_X - E^V = E - V_\alpha E_\alpha^0 - V_\beta E_\beta^0 - E^V \quad (6.6)$$

On peut noter que cette définition correspond à introduire une additivité entre les parties élastiques et interfaciales de l'énergie, hypothèse couramment utilisée dans les simulations mésoscopiques.

L'énergie élastique volumique de chacun des précipités de formes et de compositions quelconques contenus dans un domaine (Fig. 6.11(a)) est obtenue par une "expérience de pensée" [100] (cf. annexe E) dans l'approximation des modules homogènes, c'est-à-dire en supposant que les constantes élastiques sont les mêmes pour la matrice et les précipités, soit :

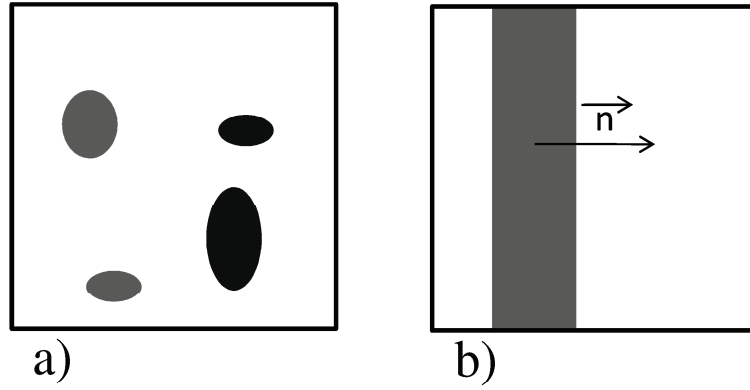


FIG. 6.11 – Schémas représentant (a) une distribution de précipités de formes quelconques, (b) un précipité lamellaire (\vec{n} est le vecteur normal au plan lamellaire).

$$E^V = \frac{1}{2} \int_{\vec{k} \in PZB} B(\hat{k}) |\theta(\vec{k})|^2 \quad (6.7)$$

avec $B(\hat{k})$ une fonction des constantes élastiques, de la direction \hat{k} de \vec{k} et de la composition du précipité, et $\theta(\vec{k})$ la transformée de Fourier de $\theta(\vec{r})$ (fonction de forme du précipité, valant 1 si le point considéré est situé dans le précipité et 0 sinon). Dans le cadre de "modules homogènes", l'énergie élastique volumique ne dépend alors que de la forme des précipités, ce qui fournit un moyen commode de calculer l'énergie d'interface de structures multicouches : si l'on considère le cas d'un précipité de forme lamellaire, morphologie voisine de celles des structures multicouches étudiées dans ce chapitre (Fig. 6.11(b)), cette expression devient en effet :

$$E^V = \frac{1}{2} V_p B(\hat{n}) \quad (6.8)$$

où V_p est le volume du précipité et \hat{n} la direction du vecteur \vec{n} normal au plan lamellaire. L'énergie élastique volumique d'une structure multicouche ne dépend donc pas de sa période mais uniquement du volume occupé par le précipité, tandis que l'énergie d'interface ne dépend que de la surface du précipité (cf. équation 6.5). E^{int} s'obtient alors simplement [109] en divisant l'énergie élastique totale d'une structure multicouches par l'aire d'interface A , ce qui aboutit à la relation :

$$\frac{E_X}{A} = \frac{1}{2} \frac{V_p}{A} B(\vec{n}) + \frac{E^{int}}{A} \quad (6.9)$$

En admettant la validité de cette formule, celle-ci correspond à une relation linéaire entre $\frac{E_X}{A}$ et la période de la structure lamellaire, dont la valeur à l'origine de la droite ainsi obtenue est l'énergie d'interface.

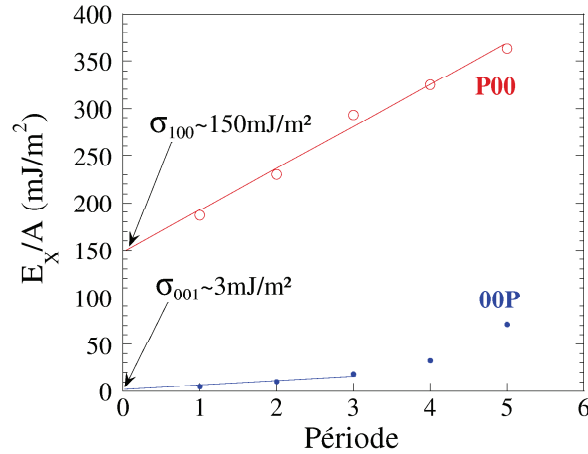


FIG. 6.12 – Energie d’excès par unité de l’aire d’interface α/ζ . La valeur à l’origine est égale à l’énergie d’interface entre α et ζ .

6.4.2 Interfaces dans le système H-Zr

Suivant ce qui précède, il est possible de calculer l’énergie d’une interface cohérente à partir d’une série de structures multicouches de périodes croissantes. Dans le système H-Zr, pour les multicouches α/ζ , les énergies d’interface, ainsi calculées ab initio pour les directions [100] et [001] (Fig. 6.12), sont respectivement égales à ~ 150 et $\sim 3 \text{ mJ/m}^2$. Les énergies d’interface α/ζ semblent donc présenter une forte sensibilité à l’orientation, probablement à l’origine d’une croissance anisotropes des précipités. L’interface normale à \vec{a}^* possède une énergie d’interface supérieure de presque deux ordres de grandeur à son homologue normale à \vec{c}^* . Ceci suggère que, dans les premiers stades de la précipitation où l’énergie d’interface est prépondérante, les germes développent respectivement une grande et une petite aire d’interface dans les plans normaux à \vec{c}^* et \vec{a}^* . Il faut toutefois se garder de surestimer l’importance de l’énergie d’interface dans la morphologie des précipités, puisque les contraintes mécaniques, la température, ou les défauts microstructuraux peuvent modifier ces conclusions. Expérimentalement [1, 5], on constate en effet que les précipités adoptent une forme d’aiguilles dans le plan de base. Leur orientation est conforme aux énergies d’interface trouvées, mais ces énergies tendent à indiquer que les précipités se forment en couches et non en aiguilles. Cette divergence peut s’expliquer par le fait que nous ne disposons ici que d’une description partielle de la dépendance de l’énergie d’interface α/ζ avec la direction cristallographique.

6.5 Conclusion

L’étude effectuée dans ce chapitre a confirmé [92] que les modèles directs ne peuvent rendre compte de l’énergie de structures multicouches, du fait de leur portée limitée, au contraire des modèles réciproques qui ont l’avantage de pouvoir traiter des interactions à l’infini. Le modèle développé dans le chapitre 5 s’est révélé en effet qualitativement pertinent, bien que quantitativement peu précis, démontrant par là l’utilité du passage des coefficients dans l’espace réciproque pour tenir compte des effets élastiques.

A partir de là, il est possible d'utiliser les structures multicouches pour améliorer le modèle. En effet, l'énergie des structures multicouches donne accès à des points \vec{k} de la première zone de Brillouin qui n'étaient pas contenus dans le maillage initial. Cette méthode originale peut être rapprochée de la méthode de "l'énergie de déformation de cohérence", permettant d'ajuster des coefficients correspondant à des points \vec{k} proches de $\vec{0}$.

Enfin, l'étude des multicouches permet, de façon annexe aux modèles d'amas, de calculer les énergies d'interface α/ζ (ici suivant les directions [100] et [001]), qui se révèlent très anisotrope avec une différence de presque deux ordres de grandeur. La morphologie des précipités ζ doit alors être bien déterminée même en l'absence de contraintes. Cette étude mériterait toutefois d'être complétée car l'énergie d'interface n'a été calculée ici que pour deux directions, ce qui explique l'orientation des précipités dans le plan basal, mais pas leur morphologie "en aiguilles".

Chapitre 7

Propriétés thermodynamiques du système H-Zr cohérent

7.1 Introduction

Les hydrures dans le zirconium pouvant entraîner une fragilisation du matériau, il est important pour l'industrie nucléaire de comprendre leurs mécanismes de précipitation, qui sont encore inconnus ou font l'objet d'hypothèses contradictoires (cf. chapitre 1). La découverte récente de ζ laisse à penser que la précipitation peut impliquer des phases cohérentes, mais celles-ci n'existant que comme intermédiaires métastables, leur observation expérimentale est difficile, ce qui en justifie l'étude par simulation numérique.

Les modèles d'amas développés dans les chapitres précédents, à savoir (i) le modèle direct invariant de la famille R_4^4 (Fig. 3.9(d)), (ii) le modèle réciproque construit dans le chapitre 5 (Fig. 5.10(c)) et (iii) celui développé dans le chapitre 6 (Fig. 6.8), ont mis en évidence de nouvelles structures cohérentes stables à 0 K. L'une de ces structures, γ' , apparaît même plus favorable (car elle appartient à l'enveloppe convexe) que ζ , bien qu'elle n'ait pas été observée expérimentalement dans les alliages de zirconium. Pour ne considérer ici que les facteurs abordables dans le cadre de nos simulations (excluant donc la possibilité d'une stabilisation préférentielle de ζ par une contrainte externe), ceci peut s'expliquer par la température ($T = 0$ K) à laquelle les états fondamentaux ont été recherchés précédemment, et par la dimension réduite des précédentes simulations dans l'ensemble canonique. Ce dernier point risque en particulier d'interdire l'apparition de certaines structures, donnant ainsi une idée erronée des stabilités relatives. Dans la mesure où, en conditions canoniques, un système de plus grande taille ne permet pas une exploration suffisamment fine de l'espace des compositions, la méthode de Monte Carlo Metropolis en conditions grand canoniques permet de pallier cette déficience. Les conditions grand canoniques fixent en effet le potentiel chimique plutôt que la composition du système, ce qui revient à simuler une zone du matériau qui peut échanger de la matière avec son environnement et ainsi "choisir" sa composition d'équilibre. En fixant une température réaliste, la simulation se rapproche des conditions dans lesquelles les observations ont été effectuées.

L'objectif de ce chapitre est d'utiliser les modèles énergétiques développés précédemment

pour en déduire des informations métallurgiques sur la précipitation des hydrures dans le zirconium. La prise en compte successive des amas localisés (cf. chapitre 3), des interactions de longue portée (cf. chapitre 5) puis d'un affinement de ce dernier modèle (cf. chapitre 6) donnent la possibilité d'étudier le domaine de validité de chaque approximation ainsi que l'influence des effets élastiques sur les hydrures.

7.2 Aspects techniques

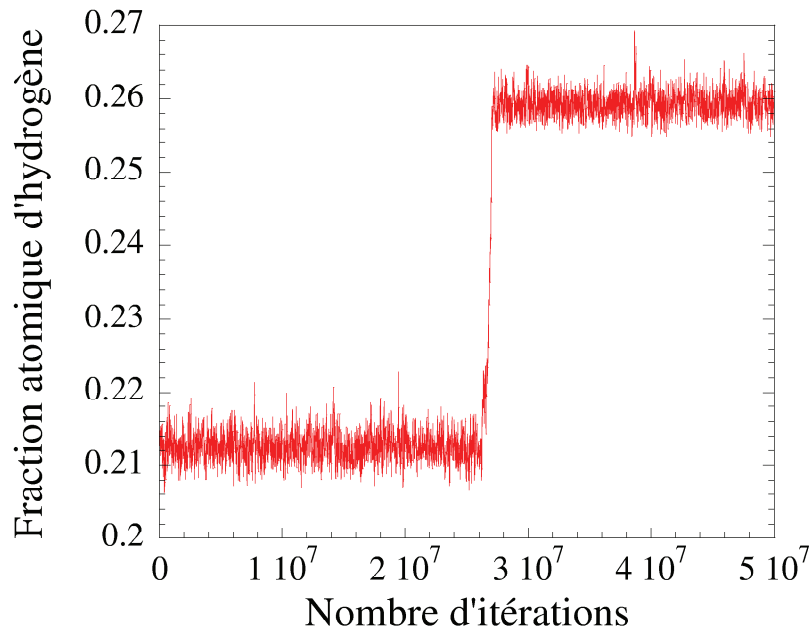


FIG. 7.1 – Illustration de la convergence lente des calculs Monte Carlo grand canoniques avec le développement en amas invariant optimal de la famille R_4^4 (Fig. 3.9(d)) pour une supercellule 12x12x12 mailles et $\mu_H = -4.077$ eV.

En pratique, lors d'une simulation grand canonique, le contrôle du potentiel chimique μ_H de l'hydrogène correspond à l'évolution du système vers une phase d'équilibre bien déterminée. Il est alors possible de faire apparaître successivement toutes les phases stables du système en effectuant un balayage en potentiel chimique. Les itérations Monte Carlo sont faites en sélectionnant aléatoirement un site du réseau tétraédrique sous-jacent, puis en changeant son type chimique, ce qui entraîne une variation de la composition du système. Le nombre d'atomes de zirconium reste constant.

Les effets de bords induits par de petites tailles de système provoquent des biais sur le comportement en température (cf. section 3.2.1). Ils doivent donc être minimisés pour permettre une simulation aussi réaliste que possible, ce qui entraîne la nécessité de prendre en compte un grand nombre de sites. Ceci ralentit notablement la convergence des calculs, ce qui nécessite de trouver un compromis entre rapidité et minimisation des effets de bords. Avec une supercellule 12x12x12, la dimension du système ($3.9 \times 3.9 \times 6$ nm³ pour 6912 sites) devient suffisante pour s'affranchir des effets de bords tout en conservant une convergence raisonnable.

Cette difficulté de convergence, illustrée pour H-Zr à la figure 7.1, peut se révéler critique

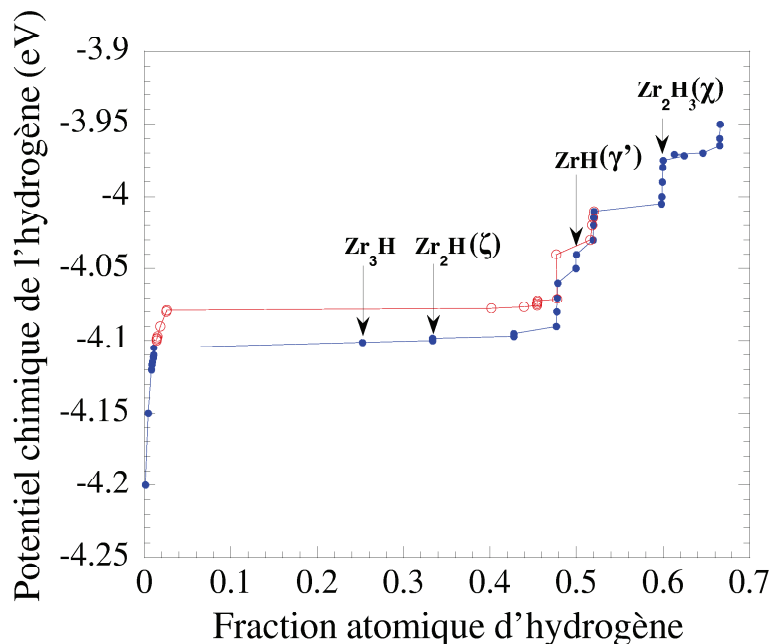


FIG. 7.2 – Phases stables pour le développement en amas direct (Fig. 3.9(d)) obtenues avec des calculs Monte Carlo grand canoniques ($12 \times 12 \times 12$ mailles) à une température de 500 K à partir de deux états initiaux : $x_H = 0$ (cercles vides) et $x_H = 0.5$ (cercles pleins).

lorsqu’une structure, stable pendant un grand nombre d’itérations (environ 5000 pas par site), subit une évolution soudaine. Cette difficulté conduit à effectuer de longs calculs de convergence et de moyenne afin de s’assurer que la structure obtenue est véritablement métastable. Un phénomène d’hystérésis peut également se produire lors de calculs Monte Carlo grand canoniques, les phases métastables faisant alors leur apparition à des potentiels chimiques différents suivant l’état initial, et certaines pouvant même ne pas apparaître. Cela est dû au fait que les simulations sont effectuées dans un temps fini [110].

Expérimentalement, la phase ζ est obtenue par refroidissement de Zircaloy-4 jusqu’à la température ambiante après un chauffage à 430°C (donc 703 K). La température choisie pour simuler le système H-Zr est donc à mi-chemin entre la température ambiante et la température de chauffe, soit 500 K.

7.3 Propriétés thermodynamiques : modèle direct

7.3.1 Phases stables

Les phases stables du système sont déterminées grâce à une série de calculs utilisant l’algorithme Monte Carlo grand canonique, le potentiel chimique de l’hydrogène μ_H variant sur une plage de -4.2 à -3.9 eV, l’intervalle entre deux pas de potentiel pouvant atteindre 1 meV (Fig. 7.2). Pour chaque μ_H , sont effectués un calcul d’équilibrage (permettant au système de stabiliser sa composition), puis un calcul de moyenne (afin d’obtenir la composition moyenne d’équilibre), tous deux d’une durée de cinq millions de pas (environ mille itérations par site). Certains calculs ont toutefois nécessité un plus grand nombre d’itérations pour atteindre la

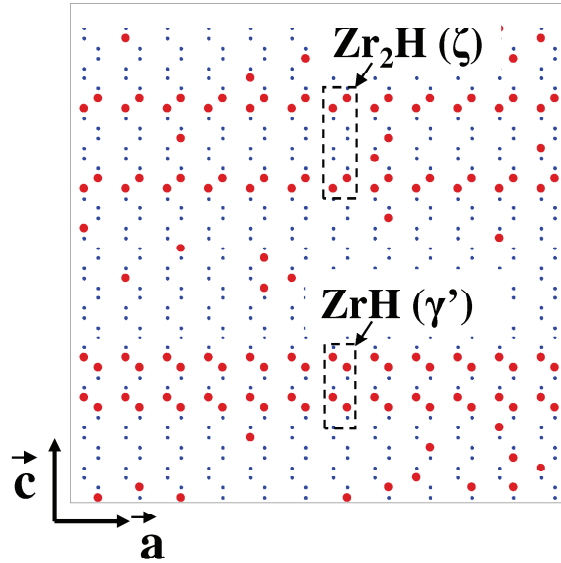


FIG. 7.3 – Structures planaires obtenues pour le modèle d'amas direct (Fig. 3.9 (d)) à partir d'un état initial $x_H = 0.5$ lors des calculs grand canoniques (Fig. 7.2).

convergence (jusqu'à plus de 25 millions - Fig. 7.1). Deux séries de calculs ont été effectués pour deux états initiaux différents (Fig. 7.2), à partir soit d'une supercellule ne contenant qu'un seul atome d'hydrogène, soit d'une structure désordonnée de fraction atomique $x_H = 0.5$. Un phénomène d'hystérésis est observé pour le passage de la solution solide aux premières phases volumiques.

Les résultats de la figure 7.2 nous conduisent naturellement à distinguer trois domaines : (i) la solution solide (entre 0 et 2 at.% d'hydrogène environ), (ii) un domaine fortement métastable où une petite variation du potentiel chimique de l'hydrogène entraîne de forts changements de composition (qui passe de 2 à 48 at.% d'hydrogène pour 2 meV de variation de μ_H), et (iii) un domaine où les phases sont plus stables par rapport aux variations du potentiel chimique et qui se situe entre 50 et 66 at.% d'hydrogène. Nous nous intéresserons successivement à ces trois domaines.

À partir des résultats de la simulation grand canonique pour la solution solide, il est possible de déterminer la limite de solubilité de notre modèle. Dans le chapitre 1, le diagramme de phases (Fig. 1.4) et des mesures expérimentales de la solubilité (Fig. 1.5) montrent que la limite de solubilité à 500 K ($\approx 200^\circ\text{C}$), est d'environ 1 at.%. Dans le cas du modèle d'amas direct, elle s'élève à environ 1 at.% pour un état initial de composition 50 % et à 2 at.% pour un état initial avec un seul atome d'hydrogène, ce qui est très proche de la valeur expérimentale (la limite de solubilité étant une grandeur d'équilibre, elle ne dépend normalement pas de l'état initial, mais nous n'avons pas pu obtenir la même valeur pour les deux séries de calculs).

Dans le deuxième domaine, un composé composite à basse teneur globale en hydrogène (Zr_3H) apparaît avant la précipitation de la phase ζ . Il présente une structure lamellaire (Fig. 7.3), avec un empilement de plans d'hydrogène (0001) formant localement les phases $Zr \alpha$, ζ et γ' , suivant la distance selon \vec{c} entre deux plans d'hydrogène. L'importance des biplans (0001) mérite d'être soulignée ici. En effet, les structures γ' et ζ sont toutes deux composées de

biplans (0001) à des distances différentes et les structures lamellaires qui apparaissent à Zr_3H en sont elles aussi formées. Nous avons vu dans la section 6.2.2 que l'énergie d'interface dans le plan normal à \vec{c} est nulle pour le développement en amas utilisé ici, favorisant la stabilité d'un plan (0001). La courte portée du modèle entraîne aussi que les biplans ne peuvent pas interagir directement, ce qui devrait empêcher le système de déterminer la distance d'équilibre entre eux, qui est pourtant essentielle pour la discrimination entre ζ et γ' , et entraîner ainsi la stabilité de cette structure lamellaire. Cette affirmation est à modérer du fait que les structures ζ et γ' apparaissent stables, ce qui ne pourrait être obtenu si le modèle ne permet réellement aucune interaction entre deux plans d'hydrogène à la distance d'équilibre de ζ . La portée du modèle étant trop courte par rapport aux distances mises en jeu, il en découle que ce doivent être les défauts entre les plans qui permettent de déterminer la distance d'équilibre. A l'appui de cette hypothèse, on peut évoquer que ζ n'apparaît pas pour un état initial correspondant à Zr pur. Cette différence de comportement suivant que l'état initial soit riche ou pauvre en hydrogène peut s'expliquer si les interactions entre plans qui permettent l'apparition de ζ se font effectivement par l'intermédiaire de défauts. La stabilité de l'hydrure ζ semble très limitée, vu la faible variation en potentiel chimique qu'il accepte. D'après le modèle d'amas direct, cette phase semble donc peu susceptible de se former dans le zirconium. De précédents travaux expérimentaux [1] tendant néanmoins à prouver son existence, il est probable que ζ soit stabilisée par des interactions élastiques à longue portée, ou encore par les contraintes externes appliqués sur le matériau.

Enfin, dans le troisième domaine de composition, on constate une grande stabilité des hydrures γ' et χ . La phase γ' présente la particularité de posséder des composés sous- et surstoechiométriques stables. La phase χ , en revanche, n'accepte que des composés surstoechiométriques. Elle n'a jamais été observée en pratique, sans doute parce que, même si elle existe réellement, elle n'est peut-être qu'un prémice de la précipitation d'un autre hydrure.

Les résultats de thermodynamique d'équilibre obtenus ici peuvent permettre de mieux cerner les mécanismes de formation des hydrures au sein du système H-Zr (Fig. 7.4), bien que, en toute rigueur, les phénomènes de précipitation doivent être étudiés avec des modèles cinétiques. En effet, il est courant d'admettre que la thermodynamique d'équilibre peut apporter des indications utiles sur la précipitation, qui sont souvent en accord avec les modèles cinétiques [111].

Nous avons supposé précédemment que, si ζ n'apparaît qu'à partir d'un état initial riche en hydrogène, cela provient du fait que la distance d'équilibre entre deux biplans d'hydrogène est déterminée grâce aux défauts, mais une autre hypothèse peut être formulée : ζ pourrait tout aussi bien être un sous-produit de la transition $\gamma \rightarrow \alpha$. En effet, les conditions expérimentales de précipitation de ζ seraient compatibles avec une formation préalable de γ , qui pourrait alors se décomposer successivement en γ' puis en ζ .

Il existe deux hypothèses pour la formation de l'hydrure γ (cf. section 1.2.3). La première suppose que cet hydrure est un sous-produit de la transition $\delta \rightarrow Zr \alpha (H)$, et la deuxième suppose la création d'un intermédiaire cohérent avec la matrice de Zr α , qui subit ensuite un cisaillement pour adopter la structure de γ . Avec la découverte des hydrures ζ , cette dernière hypothèse a vu son intérêt renouvelé. En effet, bien que ne possédant pas la composition de

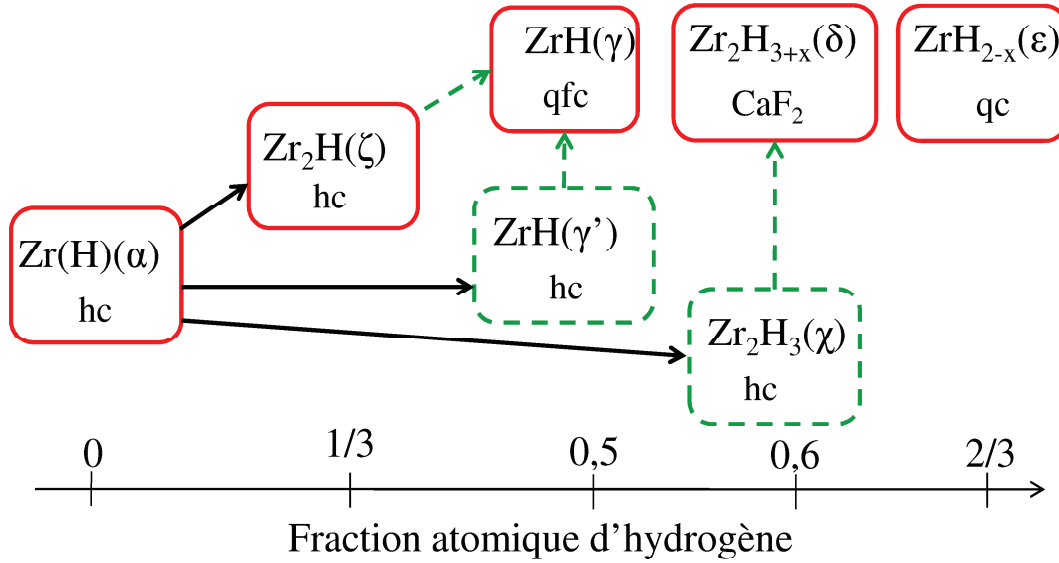


FIG. 7.4 – Chemins de précipitation envisageables dans le système H-Zr. Les phases observées expérimentalement sont indiquées en traits pleins, et les structures trouvées par simulation sont en pointillés. Les flèches pleines (respectivement pointillées) indiquent les transitions ne nécessitant pas de changement de maille.

γ , ces hydrures en sont proches et leur nature cohérente avec la matrice laisse à penser qu'ils peuvent servir d'intermédiaire à la formation d'autres phases. Les simulations effectuées ici ont mis en évidence un autre hydrure cohérent stable, γ' , qui possède la même composition que γ et serait donc un meilleur candidat que ζ pour jouer le rôle d'intermédiaire cohérent permettant la précipitation de cette phase.

Il semble donc approprié de comparer les hydrures ζ et γ' afin de mieux comprendre quels pourraient être leurs rôles dans la précipitation de γ . Ces deux composés possèdent des structures similaires, consistant en des empilements de biplans d'hydrogène situés sur les sites tétraédriques 1 et 4 (ou 2 et 3, par symétrie) suivant la direction \vec{c} (Figures 3.2 et 7.3). La seule différence entre les deux structures étant alors la distance entre deux biplans d'hydrogène (c pour γ' et $2c$ pour ζ), il est possible d'imaginer que ces deux hydrures sont liés, formant une phase cohérente stable dont la composition pourrait varier entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$ d'hydrogène et qui jouerait un rôle important dans la formation de l'hydrure γ . L'observation expérimentale du seul hydrure ζ pourrait s'expliquer par le fait que, lorsque γ' se forme, la transition vers γ serait très rapide, tandis que, pour ζ , son écart avec la composition de γ lui assurerait une métastabilité suffisante pour rester présent dans l'alliage à température ambiante.

Un deuxième hydrure cohérent et stable, χ , a été mis en évidence dans ce travail. Sa composition en hydrogène, de 60 at.%, est proche de celle de la phase δ (56 à 67 at.%) et il pourrait intervenir dans sa formation, comme alternative à la transformation $\gamma \rightarrow \delta$ suggérée actuellement. Les stabilités relatives de γ' et χ peuvent toutefois être un obstacle à l'apparition de χ . En effet, lorsque la matrice de zirconium s'enrichit localement en hydrogène, les degrés de métastabilité de γ' et χ sont très proches (alignés sur l'enveloppe convexe) et le système peut choisir l'un ou l'autre. Toutefois, γ' ayant une teneur en hydrogène plus faible, il semble devoir apparaître en premier, et il devrait donc être énergétiquement plus avantageux pour le

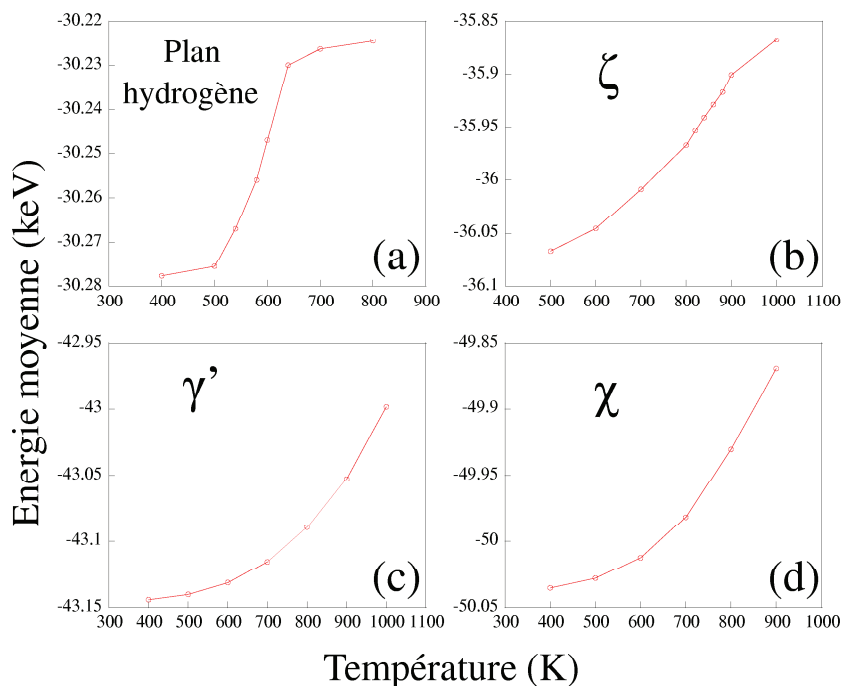


FIG. 7.5 – Energie moyenne totale (système de $12 \times 12 \times 12$ mailles) en fonction de la température pour un biplan d'hydrogène et les structures ζ , γ' , et χ .

système de former la phase γ plutôt que l'hydrure cohérent χ .

7.3.2 Comportement thermique des composés stables

En complément de la section précédente, décrivant globalement les phases cohérentes favorisées dans le système H-Zr à 500 K, il est utile d'envisager une étude plus détaillée de la stabilité thermique des principaux composés mis ainsi en évidence, ceci d'autant plus que la température est l'un des facteurs pouvant expliquer la différence entre les phases stables déterminées à partir de l'enveloppe convexe ab initio et celles observées expérimentalement. Outre les structures volumiques remarquables ζ , γ' et χ , le cas du biplan d'hydrogène sera également considéré, celui-ci étant un élément constitutif de ζ et γ' . Des simulations Monte Carlo dans les conditions canoniques à température croissante (mais fixe) seront donc réalisées sur chaque structure au sein d'une supercellule de taille suffisante ($12 \times 12 \times 12$). Dans un premier temps, la température de transition ordre \rightarrow désordre sera déduite de l'énergie totale moyenne du système pour plusieurs températures.

Peut être en raison de son caractère bidimensionnel, le comportement du biplan hydrogène est particulier, puisque la transition ordre \rightarrow désordre pour cette structure se traduit directement sur l'énergie moyenne totale par un net changement de pente entre 500 et 700 K (Fig. 7.5(a)). Ceci s'apparente à une transformation du premier ordre, remarque à nuancer toutefois par le fait que l'état initial est "pseudo biphasé" (biphan + solution solide), la dimensionnalité pouvant jouer un rôle sur la discontinuité des grandeurs physiques. La température caractérisant cette transition est de l'ordre de 550 K. Au contraire, aucune des structures volumiques ζ , γ' et χ ne présente une température de transition ordre \rightarrow désordre clairement définie, ce

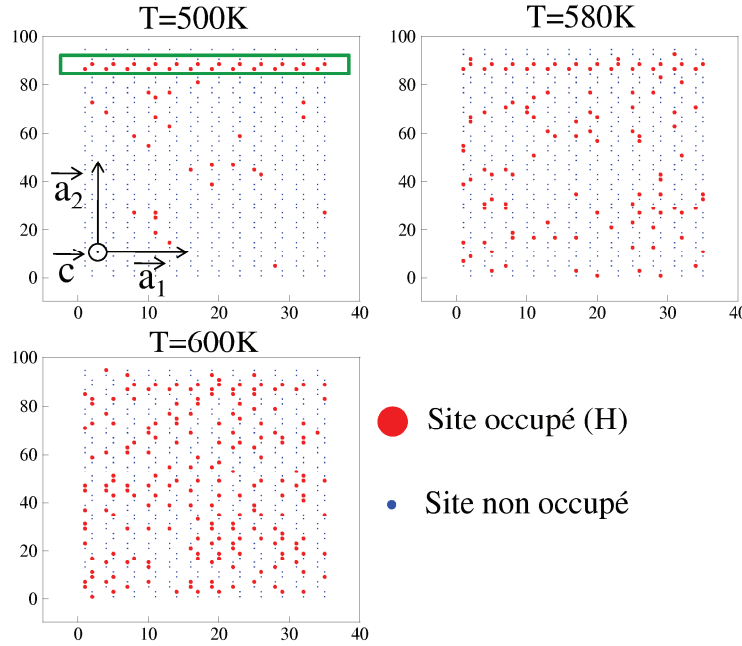


FIG. 7.6 – Transition ordre \rightarrow désordre d'un biplan d'hydrogène (délimité par le rectangle) : occupation des sites tétraédriques pour diverses températures.

qui est plus caractéristique d'une transition de second ordre.

En vue de déterminer la gamme de température concernée par la transition des composés volumiques, il est alors utile d'observer directement chaque structure finale à l'équilibre, au moyen d'une projection des sites tétraédriques sur le plan (\vec{a}_1, \vec{c}) . Dans le cas du plan d'hydrogène (Fig. 7.6), la transition apparaît nettement, d'un état organisé avec peu de défauts (à $T = 580$ K) jusqu'à la solution solide (à $T = 600$ K).

De la même manière, l'examen direct permet de déterminer efficacement la température de transition ordre-désordre pour l'hydrure ζ comme devant avoir lieu entre 800 et 820 K (Fig. 7.7). Du point de vue expérimental, l'hydrure ζ semble apparaître à la température de 703 K. L'accord avec le présent modèle d'amas est donc raisonnable, compte tenu de l'absence dans celui-ci des effets liés aux vibrations atomiques, lesquelles sont importantes même à basse température dans les systèmes impliquant l'hydrogène.

Au contraire, pour γ' et χ (Fig. 7.8 et 7.9), l'observation structurale ne permet pas d'identifier la température de transition avec une précision supérieure à 100 K, en raison de la mise en désordre très progressive du système. Cette information pourrait être obtenue via une transformée de Fourier, par exemple au moyen d'un logiciel de diffraction électronique (JEMS [61]) permettant le traitement des données fournies par le modèle thermodynamique d'amas.

7.4 Propriétés thermodynamiques : modèle réciproque

7.4.1 Modèle initial

Les conclusions précédentes, issues du développement en amas direct, doivent être modérées par le fait que ces résultats n'intègrent que partiellement l'énergie élastique du système, en

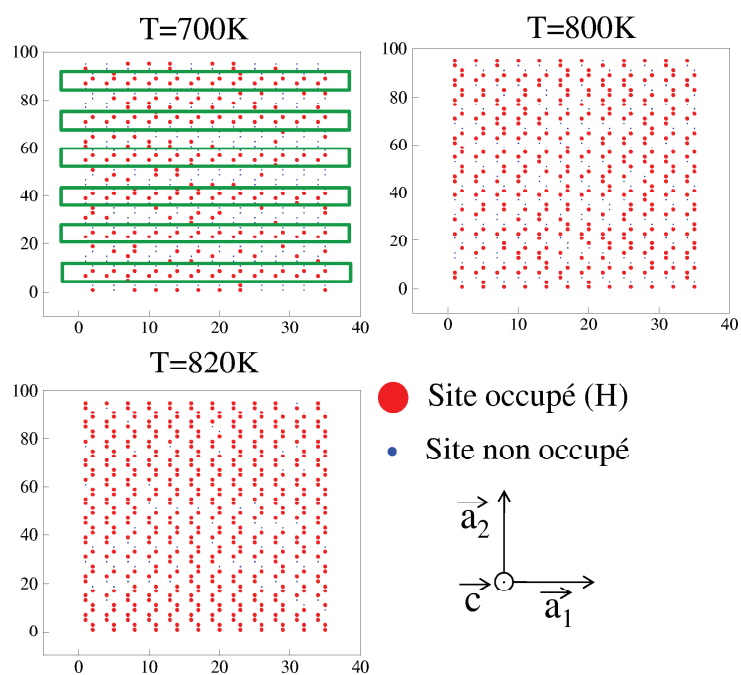


FIG. 7.7 – Transition ordre \rightarrow désordre de la phase ζ : occupation des sites tétraédriques pour diverses températures. Les rectangles indiquent les biplans d'hydrogène.

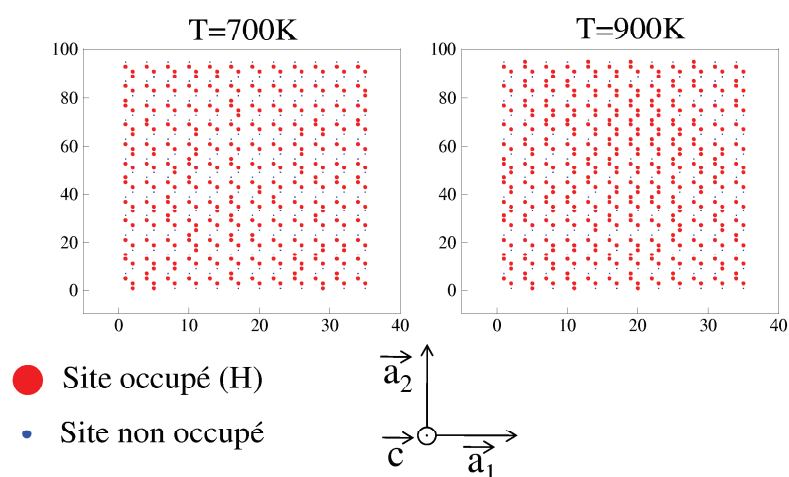


FIG. 7.8 – Transition ordre \rightarrow désordre de la phase γ' : occupation des sites tétraédriques pour diverses températures. Les rectangles indiquent les biplans d'hydrogène.

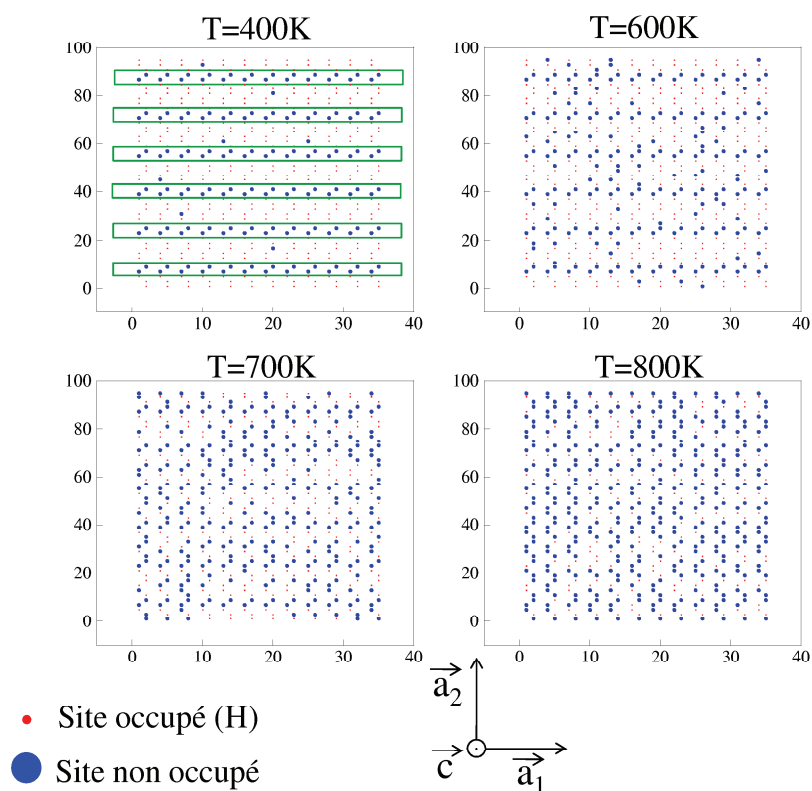


FIG. 7.9 – Transition ordre \rightarrow désordre de la phase χ : occupation des sites tétraédriques pour diverses températures. Les rectangles indiquent les biplans de lacunes. Les atomes d'hydrogène étant en large majorité, la légende a été inversée afin d'améliorer la lisibilité du graphe (cercles pour les lacunes, points pour les atomes d'hydrogène).

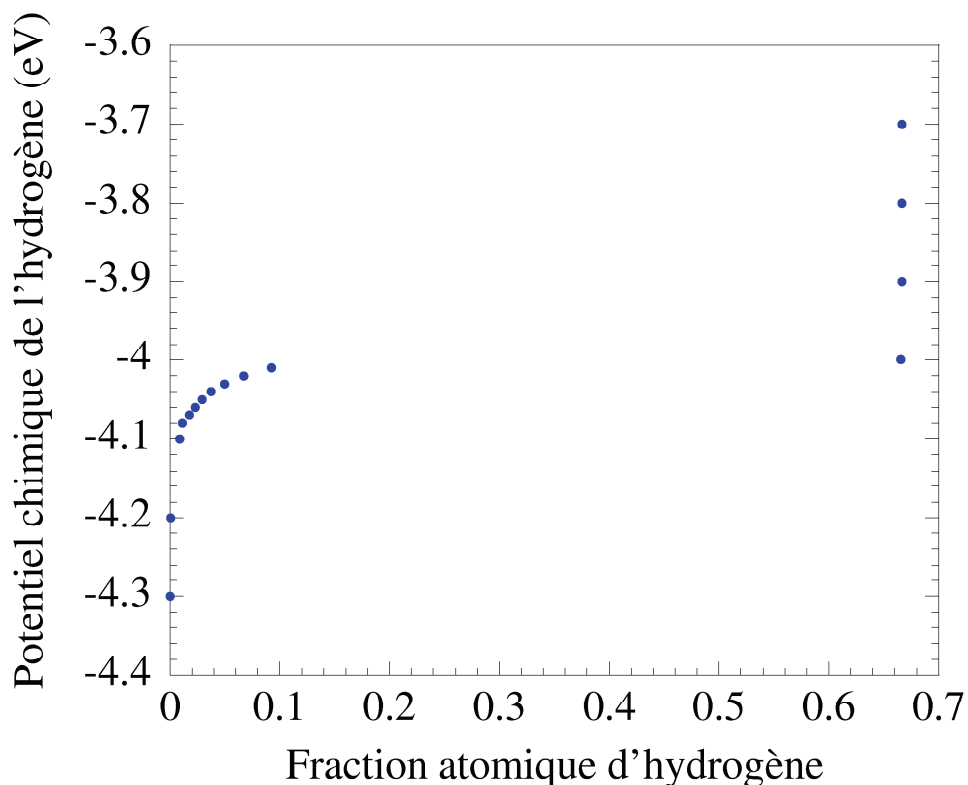


FIG. 7.10 – Phases stables pour le développement en amas réciproque du chapitre 5 (Fig. 5.10(c)) obtenues avec des simulations Monte Carlo grand canoniques (12x12x12 mailles) à la température de 500 K à partir de l'état initial Zr pur.

raison de l'absence des interactions à longue portée. La modélisation de ces effets, objet du chapitre 5, a conduit à la construction d'un modèle d'amas réciproque dont la formulation permet la prise en compte de la totalité des paires. La détermination des phases stables du système H-Zr dans le cadre de ce développement en amas réciproque offre donc la possibilité d'étudier l'effet des interactions à longue portée.

La limite de solubilité ($T = 500$ K, fig. 7.10) est la première différence notable entre les modèles à courte (Fig. 3.9(d)) et longue portée (Fig. 5.10(c)). Alors que le développement en amas direct n'admet que 1 at.% d'hydrogène en solution solide, le modèle réciproque en accepte 10 at.%, les mesures expérimentales (environ 1 at.%) étant en meilleur accord avec le modèle de courte portée. Ce résultat peut paraître étonnant, le modèle réciproque étant plus fidèle aux calculs *ab initio* que le modèle direct pour les états fondamentaux à faible teneur en hydrogène. Toutefois, cette limite de solubilité élevée est à rapprocher du comportement oscillant, constaté à $T = 0$ K (Fig. 5.10(c)) pour les faibles teneurs en hydrogène, lequel pourrait, en stabilisant artificiellement la solution solide, induire une augmentation non réaliste de la limite de solubilité.

La deuxième différence marquante avec le modèle direct tient au fait qu'aucune des phases ζ , γ' ou χ n'est trouvée métastable à cette température pour le modèle réciproque. L'hydrure ζ n'est donc pas stabilisé par les interactions à longue portée (au contraire de ce qui avait été suggéré précédemment, cf. 7.3.1), qui semblent défavoriser toutes les phases intermédiaires

entre Zr α et ϵ' . Le graphe de l'énergie en fonction de la composition (Fig. 5.10(c)) montre pourtant que, comme pour les développements en amas directs, au moins la phase γ' est stable à 0 K. Ce comportement peut provenir de la sous-estimation de l'énergie de la phase ZrH_2 , surtout si la température défavorise suffisamment γ' .

7.4.2 Effet de l'affinement des coefficients

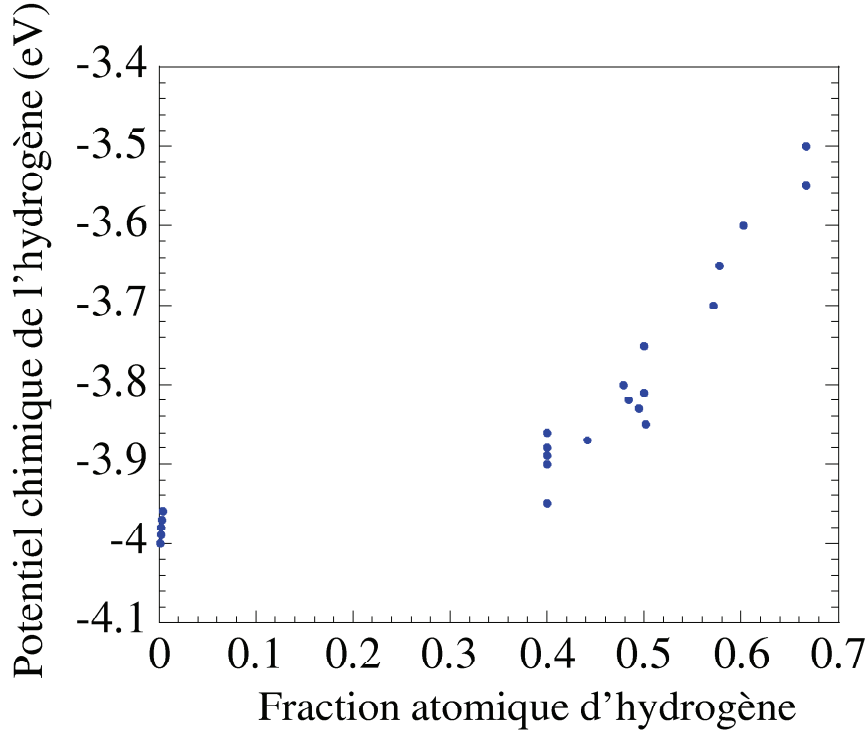


FIG. 7.11 – Phases stables pour le développement en amas réciproque "affiné" selon les trois directions \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* et \vec{c}^* du chapitre 6, obtenues avec des simulations Monte Carlo grand canoniques (12x12x12 mailles) à la température de 500 K à partir de l'état initial Zr pur.

Dans le chapitre 6, nous avons déterminé, point \vec{k} par point \vec{k} , les coefficients réciproques nécessaires à la modélisation des multicouches α/ζ de directions [100] et [001]. Le modèle "affiné" ainsi obtenu, incluant une meilleure description des propriétés associées aux grandes longueurs d'ondes ($\vec{k} \rightarrow \vec{0}$), devrait corriger, au moins en partie, le comportement peu réaliste constaté à 500 K au paragraphe précédent. Il faut toutefois rappeler que l'utilisation d'un seul type (limité à ζ) d'interface Zr/Zr₂H a imposé (cf. 6.3.3) une simplification importante, par l'affectation d'une même valeur pour tous les couples (ϕ_1, ϕ_2). Enfin, dans l'objectif d'illustrer clairement l'effet de la symétrie du modèle énergétique (pour les directions équivalentes dans l'espace réciproque, se référer à la figure 5.4) sur la morphologie des précipités, il sera utile de comparer les résultats obtenus dans le cadre d'une symétrisation partielle (\vec{a}_1^* , \vec{a}_2^*) (modèle affiné partiellement symétrique APS), puis complète (\vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , $\vec{a}_1^* - \vec{a}_2^*$) (modèle affiné symétrique AS) des coefficients.

Modèle affiné partiellement symétrique (APS)

L'introduction des coefficients correspondant aux points \vec{k} dans les directions \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* et \vec{c}^* (modèle APS) conduit à un net changement de comportement (Fig. 7.11) par rapport au modèle réciproque non affiné (Fig. 7.10), stabilisant de nombreuses structures de compositions intermédiaires. De plus, la limite de solubilité du modèle réciproque affiné est réduite de deux ordres de grandeur par rapport au modèle non affiné (passant de 10 at.% à 0.4 at.% d'hydrogène), en accord raisonnable avec les mesures expérimentales. On peut constater que, contrairement aux autres résultats grand canoniques, la composition ne croît pas de façon monotone avec le potentiel chimique de l'hydrogène, et ce malgré tous les efforts qui ont été conduits pour améliorer la convergence des calculs. Afin d'interpréter ce comportement, nous avons effectué deux calculs avec un même potentiel chimique de $\mu_H = -3.85$ eV, une même température de 500 K et deux états initiaux légèrement différents (changement du site de l'atome d'hydrogène dans la supercellule). Le premier calcul conduit à la structure présentée à la figure 7.12 pour $\mu_H = -3.85$ eV et le deuxième à une structure similaire à celle obtenue pour $\mu_H = -3.95$ eV. Dans une analogie d'ordre cinétique, ce comportement "chaotique" correspond à la conversion systématique de toute accumulation locale d'hydrogène en une couche complète ZrH_2 .

Les structures métastables obtenues avec le modèle APS ne sont pas volumiques, possédant des morphologies très hétérogènes (Fig. 7.12) caractérisées par une alternance de zones Zr et ZrH_2 de formes lamellaires. Plus précisément, il s'agit de plaquettes de type prismatique, correspondant à la formation de couches de ϵ' suivant une seule direction ($\mu_H = -3.95$ eV ou $\mu_H = -3.8$ eV) ou de structures "croisées" avec des couches de ϵ' suivant les deux directions \vec{a}_1 et \vec{a}_2 ($\mu_H = -3.87$ eV, 3.85 eV, 3.83 eV ou 3.6 eV). Les épaisseurs relatives de ces couches sont très variables, depuis des valeurs presque égales selon \vec{a}_1 et \vec{a}_2 ($\mu_H = -3.85$ eV) jusqu'à une forte anisotropie ($\mu_H = -3.87$ eV).

Il faut noter que la composition ZrH_2 des hydrures obtenus provient du fait que les coefficients réciproques sont égaux pour tous les couples (ϕ_1, ϕ_2) , le modèle affiné demeurant dès lors insensible à la "chimie" du système. Il n'est donc pas possible de conclure de manière fiable quant aux compositions favorisées des précipités, mais les morphologies observées restent intéressantes à étudier. En particulier, elles démontrent la forte sensibilité des comportements thermodynamiques au choix des coefficients réciproques.

Modèle affiné symétrique (AS)

Les structures obtenues jusqu'ici par le modèle affiné ne reflètent que partiellement la symétrie d'ordre 3 (trigonale) du système puisque cette propriété n'a pas été utilisée dans le cas de la direction $[1\bar{1}0]$ (Fig. 5.4). Après symétrisation complète, le comportement à 500 K (phases métastables) est semblable à celui obtenu précédemment (Fig. 7.13). La limite de solubilité reste faible et aucune phase volumique n'est encore observée (Fig. 7.14). Certaines structures semblent toutefois plus homogènes, ce qui dénote l'effet bénéfique d'une meilleure prise en compte de la symétrie. La figure 7.15 illustre bien la symétrie d'ordre 3 de certaines des structures obtenues.

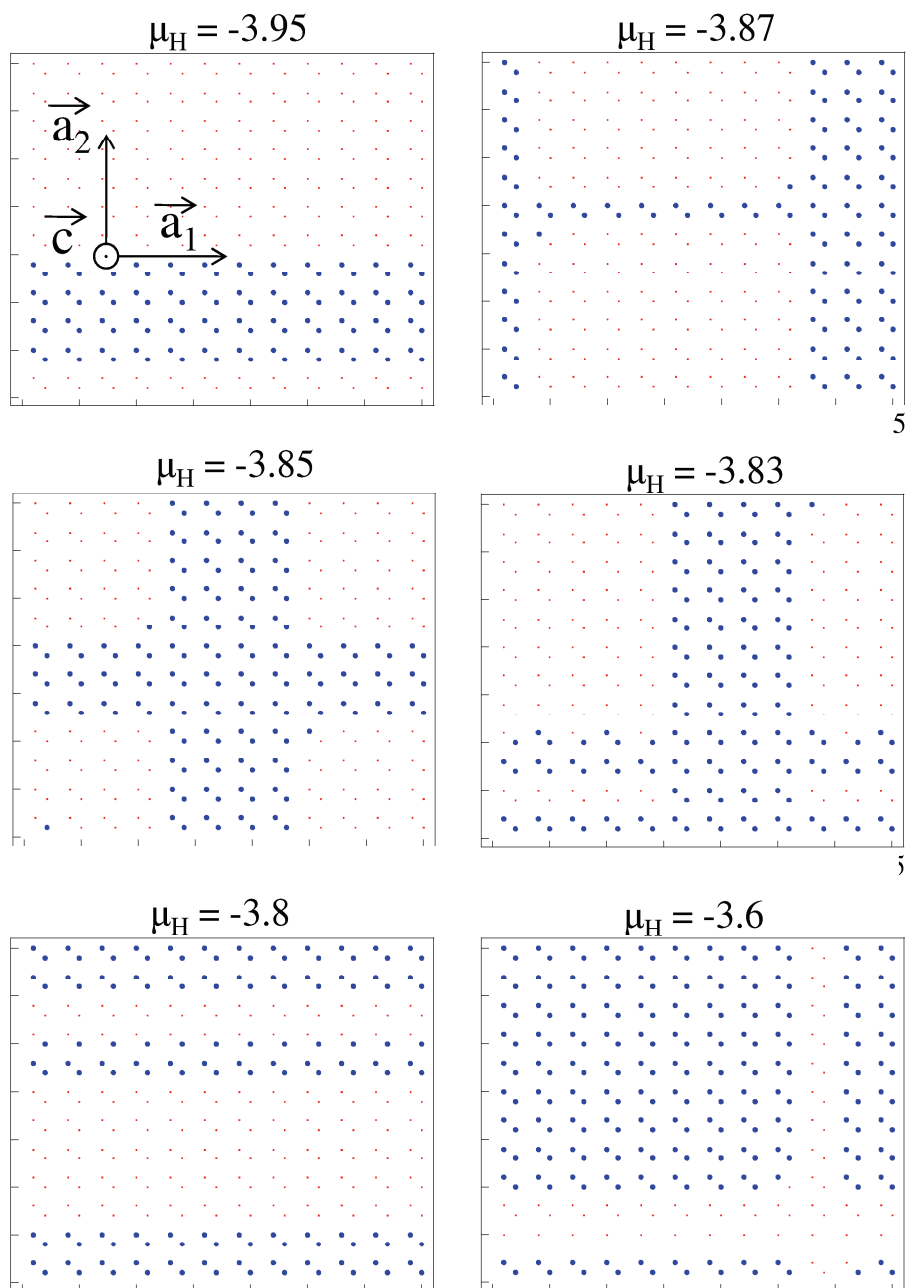


FIG. 7.12 – Morphologies ($T = 500$ K) obtenues pour différentes valeurs du potentiel chimique d'hydrogène (μ_H en eV) avec le modèle réciproque APS. Les directions \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont représentées sous la forme d'une base orthogonale.

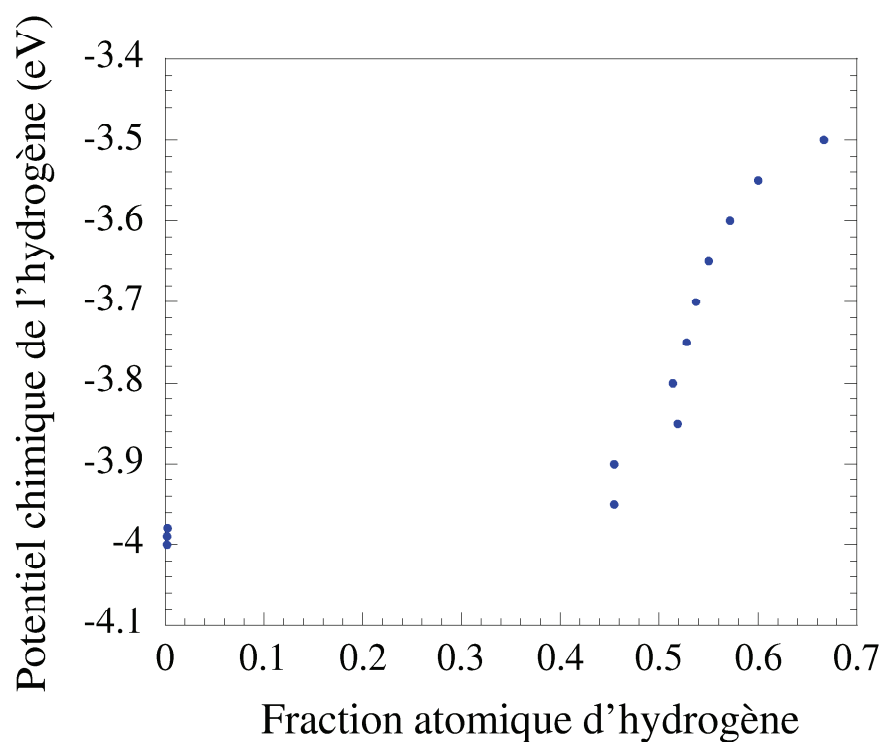


FIG. 7.13 – Phases métastables (simulation Monte Carlo grand canonique) à une température de 500 K, d'après le développement en amas réciproque AS (12x12x12 mailles).

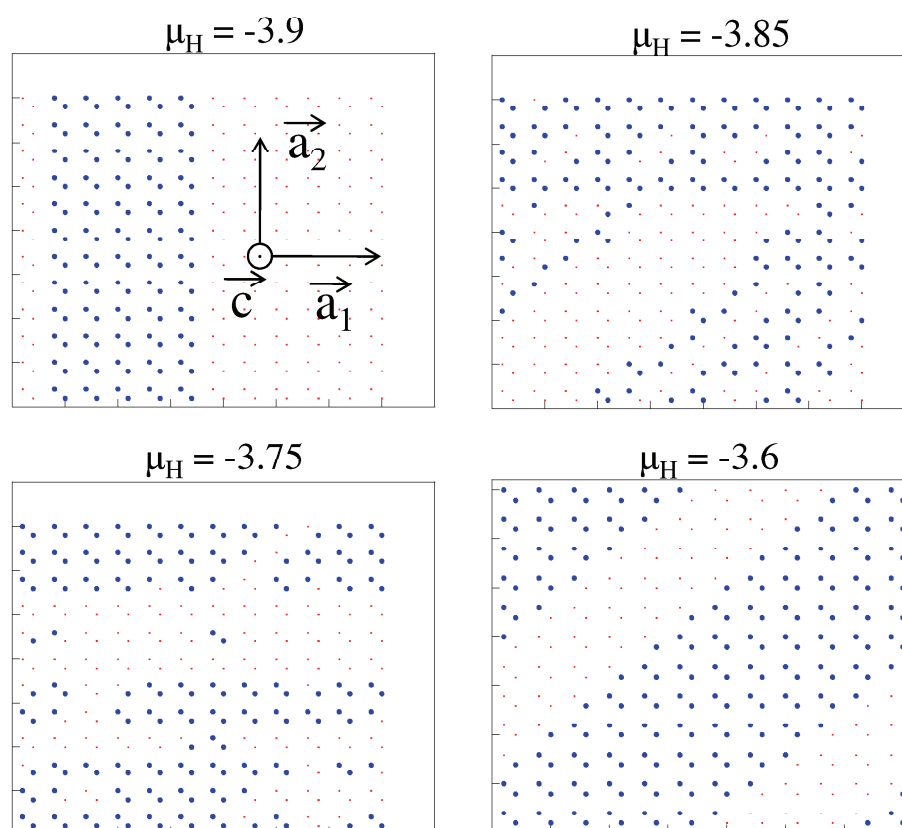


FIG. 7.14 – Morphologies ($T = 500$ K) obtenues pour différentes valeurs du potentiel chimique de l'hydrogène (μ_H en eV) avec le modèle réciproque AS.

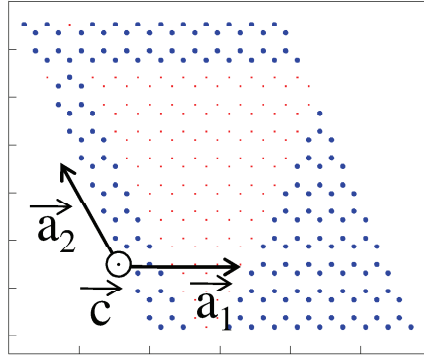


FIG. 7.15 – Morphologie obtenue à 500 K pour $\mu_H = -3.7$ eV avec le modèle réciproque AS.

Les énergies interfaciales α/ζ calculées dans la section 6.4.2 montrent que les interfaces situées dans le plan (\vec{a}_i, \vec{c}) sont défavorables par rapport à celles de plan (\vec{a}_1, \vec{a}_2) . Sur la base de cette seule contribution, les précipités devraient donc présenter une surface plus étendue dans le plan basal. La tendance inverse constatée ici peut néanmoins s'expliquer par le fait que les interfaces prismatiques sont de type α/ϵ' , conséquence de la simplification imposée au modèle quant au traitement de (ϕ_1, ϕ_2) . Le comportement manque encore de réalisme, puisque les structures obtenues (Fig. 7.14) ne présentent qu'une faible ressemblance avec les observations expérimentales des hydrures dans le zirconium, les morphologies couramment observées étant des aiguilles ou des plaquettes dans le plan basal (cf. section 1.2).

Malgré l'effet bénéfique constaté de stabilisation des composés intermédiaires, ceux-ci semblent peu réalistes, tant au niveau de la morphologie que de leur composition, indiquant la nécessité de considérer l'ensemble des couples (ϕ_1, ϕ_2) et une plus grande variété d'orientations de multicouches. Ce dernier point pourrait relever d'un traitement analytique à l'aide de l'énergie de déformation de cohérence, laquelle, grâce à la prise en compte simultanée de l'ensemble des directions cristallographiques avec respect de la symétrie, a notamment démontré son efficacité dans le système Al-Cu [112, 113, 114] (le seul alliage, avec Al-Zn [115], où la précipitation a été abordée à l'aide de développements en amas réciproques). Toutefois, contrairement aux résultats présentés dans notre travail, il s'agit pour Al-Cu de simulations effectuées à composition constante (ensemble canonique), ce qui ne permet pas réellement d'apprécier la métastabilité des précipités. Les auteurs suggèrent que cette stabilité pourrait être estimée par ailleurs, via un simple critère énergétique ($T = 0$ K) appliqué à diverses morphologies. Cette approche a permis une modélisation réaliste des zones de Guinier-Preston [116, 117] GP1 et GP2, identifiées respectivement comme une monocouche de cuivre et une alternance Cu/Al/Al/Al/Cu. Même si l'analogie avec H-Zr a ses limites, ces structures évoquent les biplans d'hydrogène mis en évidence par le modèle d'amas direct (cf 7.3.1), avec ζ (respectivement γ') de type $H_2/L_6/H_2$ (resp. $H_2/L_2/H_2$).

L'énergie de déformation de cohérence n'a pas pu être incluse dans notre modèle du fait que, contrairement à Al-Cu ou Al-Zn, le système H-Zr (i) possède une symétrie hexagonale et un caractère interstitiel, et (ii) comprend plusieurs atomes par maille élémentaire. Dans le cadre de notre travail, la seule voie d'amélioration a donc consisté en une levée de dégénérescence

des coefficients réciproques par rapport à (ϕ_1, ϕ_2) , présentée dans la section suivante.

7.4.3 Rôle des variants "chimiques" de multicouches

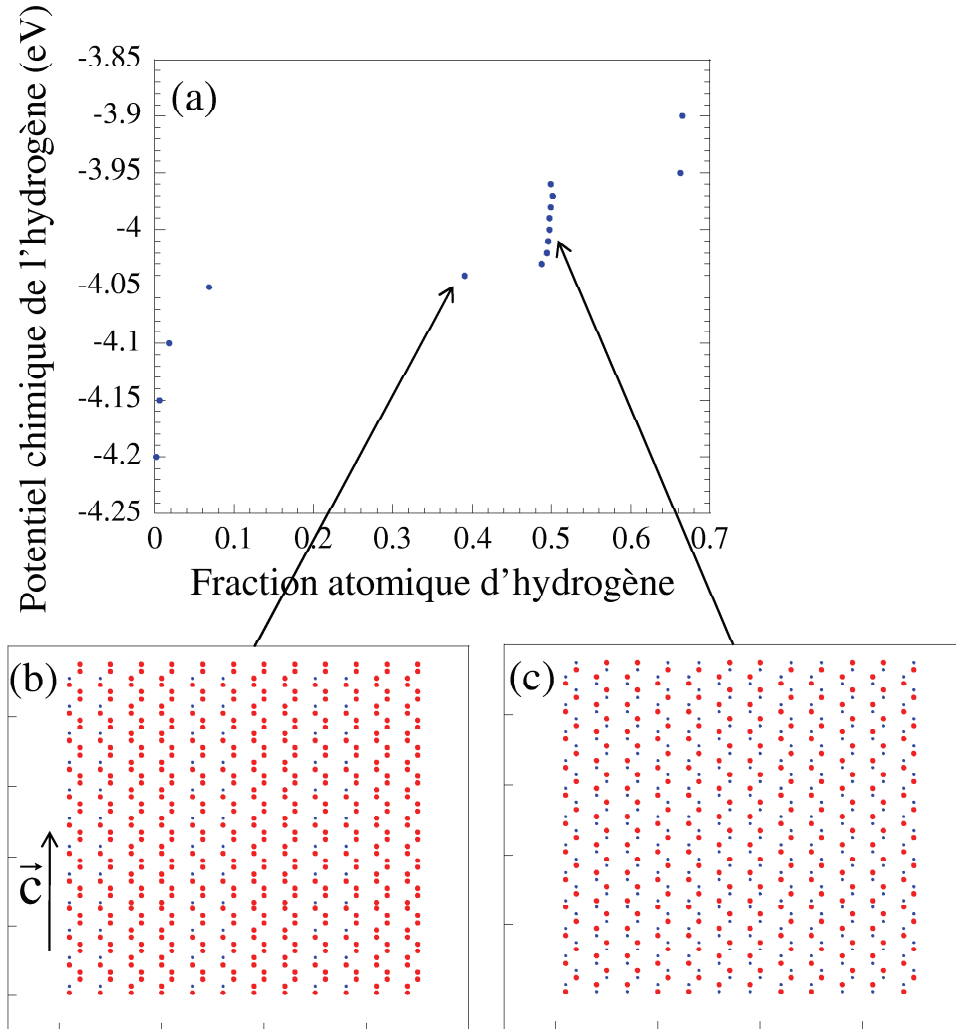


FIG. 7.16 – Influence des variants chimiques de multicouches (modèle réciproque ASV) : (a) phases métastables à 500 K, et structures obtenues pour (b) $\mu_H = -4.04$ eV ($x_H = 0.4$) et (c) $-4.03 < \mu_H < -3.96$ eV ($x_H = 0.5$).

Conformément à ce qui a été dit dans la section précédente, il s'agit ici d'estimer la dépendance des coefficients réciproques par rapport aux couples de sites (ϕ_1, ϕ_2) . La symétrie des coefficients (Fig. 5.12) montre que, suivant les directions \vec{a}^* et \vec{c}^* , les couples (1,2), (1,3) et (2,3) sont respectivement équivalents aux couples (3,4), (2,4) et (1,4). L'énergie des multicouches α/ζ étant contrôlée par le couple (2,3) (cf. section 6.3.3), il en découle que l'extension de la démarche nécessite les structures multicouches Zr/Zr₂H avec occupation successive des sites (1,2) et (1,3).

Contrairement aux précédents, le modèle (ASV) construit à partir de tous les variants chimiques présente une croissance monotone du potentiel chimique de l'hydrogène en fonction de la composition (Fig. 7.16(a)), ce qui augure d'un comportement moins chaotique. La limite de solubilité est trouvée égale à 7 at. % d'hydrogène (au lieu de 10 at. % pour le modèle initial et 0.4

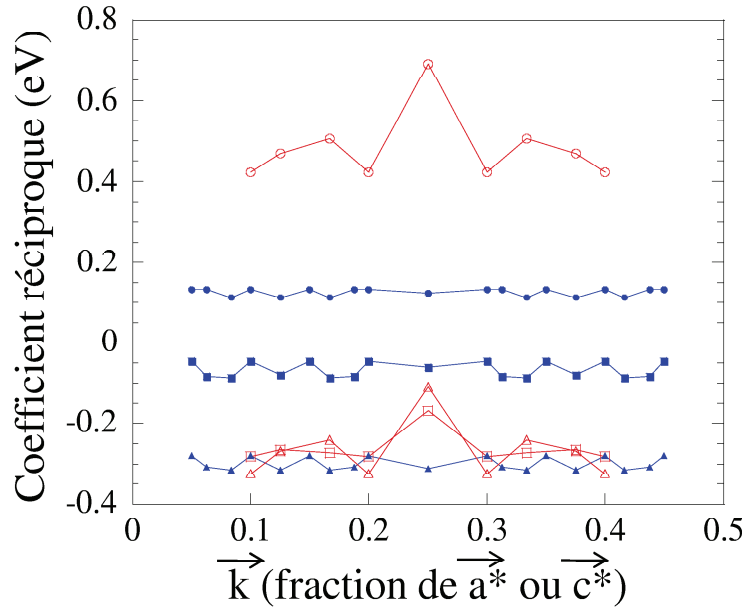


FIG. 7.17 – Coefficients réciproques suivant les directions \vec{a}^* (symboles vides) et \vec{c}^* (symboles pleins) pour les couples (1,2) (cercles), (1,3) (carrés) et (2,3) (triangles).

at.% pour les deux modèles affinés précédents), ce qui reste raisonnable par rapport à la valeur expérimentale d'environ 1 at.%. De plus, il faut noter que les composés intermédiaires, pour $x_H = 0.4$ et $x_H = 0.5$, présentent désormais une homogénéité volumique (Fig. 7.16(b) et (c)), ce qui confirme que les structures hétérogènes obtenues dans le paragraphe précédent étaient probablement dues au traitement insuffisant des couples (ϕ_1, ϕ_2) . Les composés identifiés ici ne correspondent toutefois pas aux états fondamentaux aux mêmes compositions (Fig. 5.10(d)), et l'apparition de ces structures, notamment celle de la figure 7.16(c) (même maille élémentaire que Zr α avec sites 1 et 3 occupés par H), est probablement due au choix d'une valeur nulle pour certains coefficients associés aux couples (1,3) et (2,4) (Fig. 5.12). Une remise en cause de ce choix nécessiterait d'introduire une dépendance entre maillage en points \vec{k} et symétrie, mais il faut souligner que ce point n'a encore fait l'objet d'aucune analyse bibliographique.

Après prise en compte des variants chimiques des structures multicouches, les coefficients réciproques (Fig. 7.17) présentent d'importantes fluctuations suivant \vec{a}^* , la tendance singulière du point $\vec{k} = [\frac{1}{4}00]$ semblant indiquer un comportement spécifique associé à une périodicité $4\vec{a}$. De plus, le coefficient (1,2) est le seul à présenter un caractère "répulsif", contrairement aux deux autres couples qui présentent des allures très semblables. A l'inverse, tous les coefficients se comportent approximativement comme des constantes suivant la direction \vec{c}^* , avec là encore un coefficient (1,2) de nature répulsive. On peut aussi noter que, alors que (2,3) est attractif, (1,3) est plutôt négligeable. La figure met clairement en évidence l'anisotropie du système H-Zr quant aux interactions à longue distance, en lien avec ses propriétés élastiques.

7.5 Conclusion

Ce chapitre, consacré à une étude thermodynamique des phases métastables dans le système H-Zr (pour une température de 500 K adaptée aux conditions expérimentales de précipitation cohérente), a mis en évidence la capacité d'un modèle d'amas assez rudimentaire (quelques paires de faible extension) à décrire une caractéristique structurale notable des hydrures, à savoir l'existence de "biplans" d'hydrogène, qui jouent sans doute un rôle dans la stabilité des phases ζ et γ' [118]. Bien que le cadre en soit essentiellement thermodynamique et non cinétique, cette étude suggère une séquence de précipitation $\alpha \rightarrow \zeta \rightarrow \gamma' \rightarrow \delta$. Dans le cas de ζ , la pertinence d'un modèle d'amas de courte portée semble confirmée par le caractère plutôt réaliste du comportement thermique de cette phase, qui disparaît par mise en désordre à une température proche de celle à laquelle elle se forme expérimentalement. De plus, la faible métastabilité apparente de ζ , observée par ailleurs expérimentalement, semble indiquer qu'elle ne peut se maintenir qu'en présence de contrainte externe.

A l'inverse, un modèle réciproque (paires de portée quelconque) incluant initialement un nombre limité de longueurs d'onde (quelques points dans la première zone de Brillouin) induit un comportement thermodynamique très différent, puisqu'il ne prédit aucune composition intermédiaire entre Zr et ZrH_2 . Même si les arguments expérimentaux manquent pour discréditer totalement une tendance aussi radicale à la démixtion, il est difficile de ne pas l'associer aux limitations du modèle réciproque initialement proposé. Les propriétés énergétiques de structures multicouches constituent alors un moyen commode d'affiner le spectre des coefficients réciproques, conduisant à une description plus réaliste, avec la présence de composés intermédiaires. Toutefois, les morphologies associées, très hétérogènes, soulignent la nécessité de compléter les informations issues des multicouches, aboutissant à une stabilisation raisonnable de composés intermédiaires volumiques. Une extension fondée sur la méthode de "l'énergie de déformation de cohérence" pourrait s'avérer fructueuse quant à l'analyse des morphologies de précipités, et mériterait donc de faire l'objet de travaux complémentaires.

Conclusion

Lors de cette thèse, nous avons étudié les transformations de phase dans le système H-Zr en utilisant la simulation numérique par modèles d'amas. La transition $\alpha \rightarrow \delta$ est celle qui intéresse le plus l'industrie nucléaire, δ étant le premier hydrure stable à précipiter dans la matrice. Pour comprendre la formation de δ , il est nécessaire de tenir compte de l'existence des hydrures métastables ζ et γ . En effet, l'un des mécanismes de formation de δ suggérés dans la littérature considère γ comme un intermédiaire de sa précipitation, et cet hydrure est supposé apparaître à partir d'un prémice cohérent, comme l'est ζ . La compréhension des liens entre δ , γ et ζ est donc essentielle. Nous avons privilégié ici l'étude des phases cohérentes comme ζ , a priori l'un des premiers stades de la précipitation des hydrures dans le zirconium α .

Les méthodes d'amas consistent à développer l'énergie sur une base de fonctions d'amas dépendant de la configuration du système, dont les coefficients sont ajustés par ailleurs sur des données, le plus souvent, ab initio. La mise en œuvre de la procédure d'autocohérence permet, de plus, la détermination rapide des états fondamentaux du système, ce qui n'aurait pas été possible avec la seule méthode ab initio. Il a été montré que le critère de validation mutuelle, largement utilisé, doit être complété par une procédure autocohérente permettant la convergence de l'ensemble de structures d'ajustement et de prédiction. L'hypothèse d'invariance utilisée ici a permis de faire converger le modèle d'amas pour le système H-Zr bien plus vite que les méthodes de recherche exhaustives, tout en donnant un résultat très satisfaisant à courte portée.

Pour ce qui est de modéliser les effets à longue portée, il est nécessaire de construire un modèle d'amas réciproque. La difficulté est alors reportée au fait que l'on ne peut considérer qu'un nombre limité de points \vec{k} de la première zone de Brillouin. En effet, plus les points \vec{k} sont proches de $\vec{0}$, plus les structures nécessaires à l'ajustement des coefficients qui leur sont associés ont une grande extension spatiale, extension spatiale qui est limitée par les capacités de calcul ab initio. Cet inconvénient peut être contourné à l'aide de structures multicouches (spatialement étendues dans une seule direction), qui donnent accès à ces points \vec{k} proches de $\vec{0}$. Une autre méthode pour enrichir la connaissance de la première zone de Brillouin peut être l'utilisation de l'énergie de déformation de cohérence.

Des phases d'hydrures cohérents métastables inédits, semblant pouvoir jouer un rôle dans la précipitation de δ et γ , ont été prédits au cours de ce travail. La phase γ' , obtenue au cours de ce travail, peut être en effet identifiée à la phase observée par Hägg dans les années 1930 (mais jamais réobtenue depuis lors), ou au prémice cohérent de la précipitation de γ imaginé par Carpenter. Sa structure, très similaire à celle de ζ , pourrait même suggérer qu'il

existe un lien entre ces deux phases. La phase χ possède une composition proche de celle de δ et pourrait prétendre à un rôle dans sa précipitation. Elle n'a toutefois jamais été observée expérimentalement et sa composition élevée fait penser que γ pourrait précipiter avant que χ n'ait une chance d'apparaître. Si toutefois il s'avérait que γ se forme à partir de δ et non l'inverse, comme le suggère certaines expériences, alors χ pourrait être un prémice cohérent de δ . L'étude ab initio de l'énergie des interfaces α/ζ dans les structures multicouches montre que les interfaces dans le plan basal de la maille hexagonale sont plus stables que les interfaces parallèles à \vec{c} , ce qui est en bon accord avec la morphologie des précipités.

En température (500K), les développements en amas à courte portée indiquent une bonne stabilité de γ' et χ mais une faible stabilité pour ζ . Des structures lamellaires hybrides entre ζ et γ' apparaissent, ce qui semble confirmer une certaine parenté entre les deux hydrures. Le modèle réciproque initial montre une tendance radicale à la démixtion (probablement peu réaliste) tandis que lorsque les informations de multicouches sont intégrées au modèle, une phase métastable apparaît, qui semble liée à la prise en compte des symétries par rapport au maillage en points \vec{k} initial.

Une extension de ce travail pourrait alors se fonder sur une méthode conditionnant les points \vec{k} considérés à la symétrie du système ou en utilisant "l'énergie de déformation de cohérence". Une autre voie envisageable serait de construire un développement en amas basé non sur les énergies mais sur les cols d'énergie, afin de réaliser un modèle cinétique permettant alors de compléter cette étude des hydrures dans le zirconium.

Annexe A

Coordonnées des amas du système H-Zr

TAB. A.1 – Coordonnées de maille des amas des familles R_1 à R_6^4 (P = paire, RX = distance au Xième voisin, le dernier chiffre permettant de distinguer les amas de même portée et nombre de sites).

Point		$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	
Paires	PR1	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$
	PR2	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$
	PR3	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	PR4	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
	PR5	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} -\frac{2}{3} \frac{3}{8})$
	PR6	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} -\frac{5}{8})$

TAB. A.2 – Coordonnées de maille des amas des familles R_1 à R_6^4 (Γ = triplet, RX = distance au Xième voisin, le dernier chiffre permettant de distinguer les amas de même portée et nombre de sites).

Triplets	TR3	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$
	TR41	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
	TR42	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	TR43	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$
	TR44	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} \frac{5}{8})$
	TR45	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$
	TR51	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
	TR52	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	TR53	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
	TR54	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{4}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$
	TR61	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$

TAB. A.3 – Coordonnées de maille des amas des familles R_1 à R_6^4 (Q = quadruplet), RX = distance au Xième voisin, le dernier chiffre permettant de distinguer les amas de même portée et nombre de sites.

Quadruplets	QR4 1	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$
	QR4 2	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} \frac{5}{8})$
	QR4 3	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{3}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	QR4 4	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$
	QR5 1	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
	QR5 2	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{4}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$
	QR5 3	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	QR5 4	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	QR5 5	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
	QR5 6	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	QR5 7	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$
	QR5 8	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{4}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$
	QR5 9	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
	QR6 1	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{4}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$
	QR6 2	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$
	QR6 3	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$

Annexe B

Structures-amas

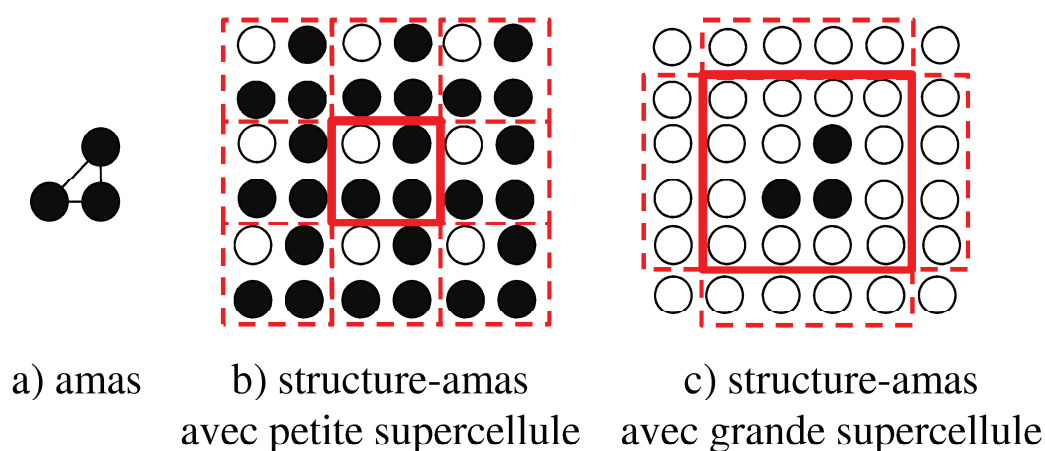


FIG. B.1 – Illustration de la nécessité de grandes supercellules pour les structures-amas. Pour être sûr que seul les indicatrices de l'amas voulu seront non nulles, il faut créer un vide autour de l'amas.

Le principe est le suivant : il s'agit de construire une structure dans laquelle toutes les fonctions d'indicatrices d'éléments chimiques d'amas $p_{I_\alpha}^\alpha(c)$ soient nulles, sauf celle correspondant au coefficient considéré. En procédant ainsi, si chaque amas et chaque chimie a sa "structure-amas", alors le système d'équations sera déterminé. Pour obtenir une telle structure, il suffit de remplir tous les sites d'une supercellule d'un élément chimique "de fond" (typiquement, l'élément chimique qui n'est pas explicitement pris en compte), sauf les sites de l'amas considéré qui seront remplis par la chimie du coefficient dont la valeur est désirée. Cela aura pour conséquence que toutes les indicatrices seront nulles sauf celles de l'amas et de ses sous-amas. Dans la Fig. B.1, un exemple de construction d'une "structure-amas" est montré. En a) se trouve l'amas pour lequel la "structure-amas" va être construite. En b), une première "structure-amas" est construite dans le carré en trait plein, mais les conditions aux limites périodiques font que de nombreuses indicatrices de type chimique d'amas autre que celles désirées sont non nulles, ce qui amène au c) où la supercellule choisie pour accueillir la "structure-amas" est plus grande et annule les autres indicatrices. Si l'on construit les structures-amas de tous les amas d'un développement, alors les coefficients pourront tous être ajustés.

Annexe C

Complément sur les développements réciproques

C.0.1 Formulation de l'énergie de paires

En utilisant les relations (5.6) pour les transformées de p-indicatrices, l'énergie de paires E_2 d'une supercellule formée de N_M mailles SJ s'écrit :

$$E_2 = \frac{N_M}{2} \sum_{\vec{k} \in PZB} \sum_{\phi_1, \phi_2} \tilde{p}^{\phi_1}(\vec{k}) \tilde{p}^{\phi_2^*}(\vec{k}) \tilde{J}^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) \quad (\text{C.1})$$

avec \tilde{J} les coefficients énergétiques réciproques :

$$\tilde{J}^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x}^{\phi_1} - \vec{x}^{\phi_2})} \sum_{m=1}^{\infty} J^{0\phi_1 m \phi_2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} \quad (\text{C.2})$$

qui mettent en évidence la portée infinie des interactions de paires prises en compte.

L'expression précédente pour E_2 peut être simplifiée notablement. Tout d'abord, les relations (5.8a) permettent d'effectuer une symétrisation par rapport aux sites de maille ϕ . L'énergie de paires (5.9) se met alors sous la forme :

$$\frac{2}{N_M} E_2 = \sum_{\vec{k} \in PZB} \left\{ \sum_{\phi_1 < \phi_2} [\tilde{p}^{\phi_1}(\vec{k}) \tilde{p}^{\phi_2^*}(\vec{k}) \tilde{J}^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) + \tilde{p}^{\phi_1^*}(\vec{k}) \tilde{p}^{\phi_2}(\vec{k}) \tilde{J}^{\phi_1 \phi_2^*}(\vec{k})] + \sum_{\phi} |\tilde{p}^{\phi}(\vec{k})|^2 \tilde{J}^{\phi \phi}(\vec{k}) \right\} \quad (\text{C.3})$$

Dans cette expression, la somme sur \vec{k} peut être réduite à l'aide des relations (5.8b), en distinguant les cas selon la parité de N_i .

Dans le cas, plus simple, où tous les N_i sont impairs, les relations (5.8b) avec $\vec{K} = 0$ permettent de limiter les sommes sur \vec{k} au domaine " $k \geq 0$ ", où la "positivité" de \vec{k} est définie par :

$$n_1 > 0, \forall (n_2, n_3) \text{ ou } (n_1 = 0; n_2 > 0, \forall n_3) \text{ ou } (n_1 = n_2 = 0; n_3 > 0) \quad (\text{C.4})$$

On en déduit $E_2 = 2E_2^{(k>0)} + E_2^{(k=0)}$, avec :

$$\begin{aligned} \frac{2}{N_M} E_2^{(k>0)} = \sum_{\vec{k} > 0} \left\{ 2 \sum_{\phi_1 < \phi_2} \left[(a^{\phi_1}(\vec{k}) a^{\phi_2}(\vec{k}) + b^{\phi_1}(\vec{k}) b^{\phi_2}(\vec{k})) X^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) \right. \right. \\ \left. \left. + (a^{\phi_1}(\vec{k}) b^{\phi_2}(\vec{k}) - b^{\phi_1}(\vec{k}) a^{\phi_2}(\vec{k})) Y^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) \right] + \sum_{\phi} |\tilde{p}^{\phi}(\vec{k})|^2 \tilde{J}^{\phi \phi}(\vec{k}) \right\} \quad (\text{C.5}) \end{aligned}$$

et :

$$\frac{2}{N_M} E_2^{(k=0)} = 2 \sum_{\phi_1 < \phi_2} \tilde{p}^{\phi_1}(0) \tilde{p}^{\phi_2}(0) \tilde{J}^{\phi_1 \phi_2}(0) + \sum_{\phi} (\tilde{p}^{\phi}(0))^2 \tilde{J}^{\phi \phi}(0) \quad (\text{C.6})$$

On a posé dans ces expressions $\tilde{p} = a + ib$ et (si nécessaire) $\tilde{J} = X + iY$.

Il faut également tenir compte des relations entre coefficients \tilde{J} découlant de la nullité des coefficients J directs sur un même site, à savoir $J^{m\phi m\phi} = 0$, laquelle implique :

$$\sum_{\vec{k} \in PZB} \tilde{J}^{\phi \phi}(\vec{k}) = 0 \implies \tilde{J}^{\phi \phi}(0) = - \sum_{\vec{k} \neq 0} \tilde{J}^{\phi \phi}(\vec{k}) \quad (\text{C.7})$$

Ainsi, en notant de manière générique $E_2(c) = \sum_i \Gamma_i(c) \tilde{X}_i$, les coefficients Γ_i sont définis de la manière suivante :

1) pour $\vec{k} > 0$ et $\phi_1 < \phi_2$

$$\begin{cases} \frac{\partial E_2}{\partial X^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k})} = 2N_M [a^{\phi_1}(\vec{k}) a^{\phi_2}(\vec{k}) + b^{\phi_1}(\vec{k}) b^{\phi_2}(\vec{k})] \\ \frac{\partial E_2}{\partial Y^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k})} = 2N_M [a^{\phi_1}(\vec{k}) b^{\phi_2}(\vec{k}) - a^{\phi_2}(\vec{k}) b^{\phi_1}(\vec{k})] \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

2) pour $\vec{k} > 0$ et $\phi_1 = \phi_2 = \phi$

$$\frac{\partial E_2}{\partial \tilde{J}^{\phi \phi}(\vec{k})} = N_M [|\tilde{p}^{\phi}(\vec{k})|^2 - (\tilde{p}^{\phi}(0))^2] \quad (\text{C.9})$$

3) pour $\vec{k} = 0$ et $\phi_1 < \phi_2$

$$\frac{\partial E_2}{\partial \tilde{J}^{\phi \phi}(\vec{k})} = N_M \tilde{p}^{\phi_1}(0) \tilde{p}^{\phi_2}(0) \quad (\text{C.10})$$

On notera que seul le cas 1 correspond à des inconnues réciproques complexes, celles-ci étant réelles dans les deux autres cas.

Lorsque certains N_i sont pairs, il faut effectuer un traitement séparé des bords de PZB correspondants, et l'ensemble précédent " $\vec{k} > 0$ " doit être remplacé par un domaine \mathcal{A}^+ d'appariement deux à deux des vecteurs \vec{k} . Ce domaine contient non seulement l'intérieur de la PZB, mais aussi les facettes et arêtes $\{n_i = \frac{N_i}{2}\}$, à l'exception des points singuliers de type $1/2\vec{K}$, pour lesquels cet appariement est impossible. Nous noterons $\mathcal{S}_{1/2}$ cet ensemble de points singuliers. L'énergie prend alors la forme $E_2 = 2E_2^{(\mathcal{A}^+)} + E_2^{(k=0)} + E_2^{(\mathcal{S}_{1/2})}$, où le terme supplémentaire s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_M} E_2^{(\mathcal{S}_{1/2})} &= \sum_{\vec{k} \in \mathcal{S}_{1/2}, \phi_1 < \phi_2, \gamma_{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) \neq 0} \\ &\left[a^{\phi_1}(\vec{k}) a^{\phi_2}(\vec{k}) + b^{\phi_1}(\vec{k}) b^{\phi_2}(\vec{k}) - \frac{\delta_{\phi_1 \phi_2}(\vec{k})}{\gamma_{\phi_1 \phi_2}(\vec{k})} \{ a^{\phi_1}(\vec{k}) b^{\phi_2}(\vec{k}) - b^{\phi_1}(\vec{k}) a^{\phi_2}(\vec{k}) \} \right] \tilde{J}^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) \\ &+ \sum_{\vec{k} \in \mathcal{S}_{1/2}, \phi_1 < \phi_2, \gamma_{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) = 0} \left\{ a^{\phi_1}(\vec{k}) b^{\phi_2}(\vec{k}) - b^{\phi_1}(\vec{k}) a^{\phi_2}(\vec{k}) \right\} \tilde{J}^{\phi_1 \phi_2}(\vec{k}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{S}_{1/2}, \phi} \left[|\tilde{p}^{\phi}(\vec{k})|^2 - (\tilde{p}^{\phi}(0))^2 \right] \tilde{J}^{\phi \phi}(\vec{k}) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

avec $\gamma_{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) + i\delta_{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) \hat{=} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}^{\phi_2} - \vec{x}^{\phi_1})}$ (dans cette dernière expression, toutes les inconnues réciproques sont réelles), d'où les coefficients Γ_i supplémentaires :

4) pour $\vec{k} \in \mathcal{S}_{1/2}, \phi_1 < \phi_2, \gamma_{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) \neq 0$

$$\frac{\partial E_2}{\partial \vec{j}_{\phi_1\phi_2}(\vec{k})} = N_M \left[a^{\phi_1}(\vec{k})a^{\phi_2}(\vec{k}) + b^{\phi_1}(\vec{k})b^{\phi_2}(\vec{k}) - \frac{\delta_{\phi_1\phi_2}(\vec{k})}{\gamma_{\phi_1\phi_2}(\vec{k})} \left\{ a^{\phi_1}(\vec{k})b^{\phi_2}(\vec{k}) - b^{\phi_1}(\vec{k})a^{\phi_2}(\vec{k}) \right\} \right] \quad (\text{C.12})$$

5) pour $\vec{k} \in \mathcal{S}_{1/2}, \phi_1 < \phi_2, \gamma_{\phi_1\phi_2}(\vec{k}) = 0$

$$\frac{\partial E_2}{\partial \vec{j}_{\phi_1\phi_2}(\vec{k})} = N_M \left[a^{\phi_1}(\vec{k})b^{\phi_2}(\vec{k}) - a^{\phi_2}(\vec{k})b^{\phi_1}(\vec{k}) \right] \quad (\text{C.13})$$

6) pour $\vec{k} \in \mathcal{S}_{1/2}, \phi_1 = \phi_2 = \phi$

$$\frac{\partial E_2}{\partial \vec{j}_{\phi\phi}(\vec{k})} = \frac{N_M}{2} \left[|\tilde{p}^\phi(\vec{k})|^2 - (\tilde{p}^\phi(0))^2 \right] \quad (\text{C.14})$$

C.1 Expression de l'énergie de déformation de cohérence dans le cas cubique

D'après Laks et al. [92], E_{CS} se calcule suivant la formule suivante :

$$\frac{1}{\Delta E_{CS}(\hat{k}, x)} = \frac{1}{(1-x)q_A(\hat{k})\Delta E_A(\alpha_B)} + \frac{1}{xq_B(\hat{k})\Delta E_B(\alpha_A)} \quad (\text{C.15})$$

avec x la fraction atomique de B, $\Delta E_A(\alpha_B)$ la différence d'énergie entre A aux paramètres cristallins de B et à ses paramètres d'équilibre et $q_A(\hat{k})$ défini par :

$$q_A(\hat{k}) = 1 - \frac{B^A}{C_{11}^A + \gamma(\hat{k})(C_{44}^A - (C_{11}^A - C_{12}^A)/2)} \quad (\text{C.16})$$

où B^A , C_{11}^A , C_{12}^A , et C_{44}^A sont les constantes élastiques du matériau A et $\gamma(\hat{k})$ est un facteur géométrique qui s'écrit, en coordonnées sphérique,

$$\gamma(\hat{k}) = \gamma(\phi, \theta) = \sin^2(2\theta) + \sin^4(\theta)\sin^2(2\phi) \quad (\text{C.17})$$

Annexe D

Annexe : Relations de symétrie

D.1 Symétrie dans le plan basal

D.1.1 Maillage 222

$$\tilde{J}^{3,4}(0\frac{1}{2}0) = \tilde{J}^{1,2}(\frac{1}{2}00) = \tilde{J}^{1,2}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) = \tilde{J}^{1,2}(0\frac{1}{2}0) = \tilde{J}^{3,4}(0\frac{1}{2}0) = \tilde{J}^{3,4}(\frac{1}{2}00) \quad (D.1)$$

$$\tilde{J}^{2,4}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) = \tilde{J}^{1,3}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{1,3}(\frac{1}{2}00) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{1,3}(0\frac{1}{2}0) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{2,4}(0\frac{1}{2}0) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{2,4}(\frac{1}{2}00) \quad (D.2)$$

$$\tilde{J}^{1,4}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) = \tilde{J}^{2,3}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{1,4}(\frac{1}{2}00) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{2,3}(0\frac{1}{2}0) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{1,4}(0\frac{1}{2}0) = -\frac{1}{2}\tilde{J}^{2,3}(\frac{1}{2}00) \quad (D.3)$$

D.1.2 Maillage 442

$$\tilde{J}^{3,4}(\frac{1}{4}00) = \tilde{J}^{3,4}(\frac{1}{4}\bar{1}0) = \tilde{J}^{3,4}(0\frac{1}{4}0) = \tilde{J}^{1,2}(\frac{1}{4}00) = \tilde{J}^{1,2}(0\frac{1}{4}0) = \tilde{J}^{1,2}(\frac{1}{4}\bar{1}0) \quad (D.4)$$

D.2 Symétrie suivant \vec{c}

D.2.1 Maillage 224

$$Re(\tilde{J}^{3,4}(00\frac{1}{4})) = Re(\tilde{J}^{1,2}(00\frac{1}{4})) = -0.414 \cdot Im(\tilde{J}^{1,2}(00\frac{1}{4})) = -0.414 \cdot Im(\tilde{J}^{3,4}(00\frac{1}{4})) \quad (D.5)$$

$$\tilde{J}^{1,4}(00\frac{1}{2}) = \tilde{J}^{1,2}(00\frac{1}{2}) \quad (D.6)$$

$$J^{(1,3)}(00p) = J^{(2,4)}(00p) = 0$$

D.3 Résumé

D.3.1 Maillage 222

couples liés

$$(1,2) = (3,4); (1,3) = (2,4); (1,4) = (2,3)$$

\vec{k} liées

$$(0\frac{1}{2}0); (\frac{1}{2}00); (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$$

D.3.2 Maillage 442

couples liés

$$(1,2) = (3,4)$$

\vec{k} liées

$$(\frac{1}{4}00) = (\frac{1}{4}\bar{1}0) = (0\frac{1}{4}0)$$

$$(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0) = (\frac{1}{2}\frac{1}{4}0) = (\frac{1}{4}\frac{1}{2}0)$$

D.3.3 Maillage 224

couples liés

$$(1,2) \text{ et } (3,4)$$

\vec{k} liées

aucune suivant \vec{c}

Maillage 222

$$(000) : (1,2) = (3,4); (1,3) = (2,4); (1,4) = (2,3); (\phi, \phi)$$

$$(00\frac{1}{2}) : (1,2) = (3,4); (1,4) = (2,3); (\phi, \phi)$$

$$(\frac{1}{2}00) = (0\frac{1}{2}0) = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) : (1,2) = (3,4); (1,3) = (2,4); (\phi, \phi)$$

$$(\frac{1}{2}00) = (0\frac{1}{2}0) = -2x(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) : (1,4) = (2,3)$$

$$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) : (1,2) = (3,4); (\phi, \phi)$$

$$\text{Im} (\frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = -0.732? (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) : (1,3) = (2,4)$$

$$\text{Im} (\frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = \text{Im} (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) = -0.268 \text{ Re} (\frac{1}{2}0\frac{1}{2}) = -0.268 \text{ Re} (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) : (1,3) = (2,4)$$

Annexe E

Calcul de l'énergie élastique de volume d'un précipité

Pour pouvoir écrire l'énergie élastique associée à un précipité inclu dans une matrice, Khachatryan [100] imagine une série d'opérations pour passer de la matrice pure à la matrice contenant des précipités (Fig. E.1).

→ L'étape 1 consiste à retirer de la matière de la matrice. Cette étape n'induit pas de variation de l'énergie, puisqu'il y a conservation de la matière et que l'énergie d'interface n'est pas prise en compte.

→ L'étape 2 consiste à modifier la phase de la matière retirée, en l'absence de contraintes extérieures. Il n'y a pas variation d'énergie élastique car chaque précipité est pris à son volume propre (contrainte nulle).

→ A l'étape 3, des forces de surface sont appliquées au précipité afin de lui faire prendre la forme du "trou" présent dans la matrice. S'il y a plusieurs types de précipités à placer dans la matrice, chacun subit un tenseur de contraintes qui, en imposant une déformation propre $\epsilon^0(p)$, induit une contrainte $\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl}(-\epsilon_{ij}^0(p))$, λ_{ijkl} étant le tenseur des modules élastiques. L'énergie élastique mise en jeu pour tous les précipités s'écrit donc :

$$\Delta E_3 = \frac{1}{2} \sum_p V_p \lambda_{ijkl} \epsilon_{ij}^0(p) \epsilon_{kl}^0(p) \quad (\text{E.1})$$

→ A l'étape 4, les précipités sont ensuite réintroduits dans la matrice. La variation d'énergie pour cette étape est nulle, les précipités ayant exactement la forme requise pour l'insertion dans la matrice.

→ La dernière étape consiste à relaxer les contraintes. Pendant la relaxation, chaque élément de volume induit un déplacement dans son voisinage, auquel s'oppose la résistance de la matrice. D'après [100], l'énergie de relaxation de l'ensemble du système s'écrit alors comme une intégrale sur le volume :

$$\Delta E_{\text{relax}} = \int_{(V)} [-\sigma_{ij}^0(\vec{r}) \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{ijkl} \epsilon_{ij}(p) \epsilon_{kl}(p)] dV \quad (\text{E.2})$$

L'énergie élastique $E^V = \Delta E_3 + \Delta E_{\text{relax}}$ du système { matrice + précipités } est donc :

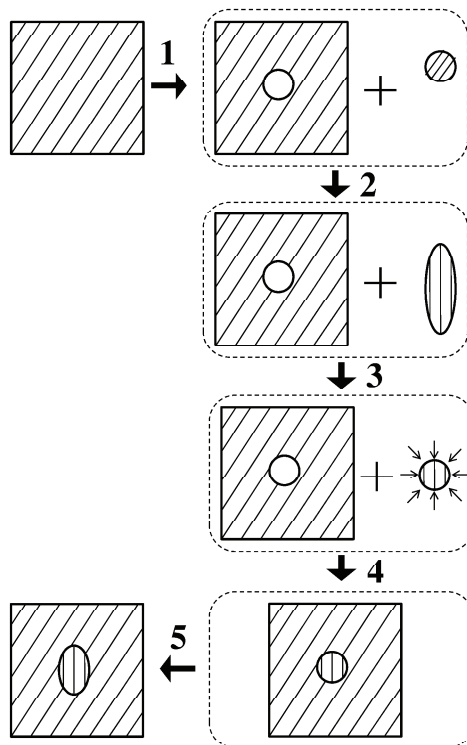


FIG. E.1 – Expérience de pensée permettant d'identifier les contributions de l'énergie élastique à l'énergie totale d'une matrice contenant des précipités de forme quelconque.

$$E^V = \frac{1}{2} \sum_p V_p \lambda_{ijkl} \epsilon_{ij}^0(p) \epsilon_{kl}^0(p) + \int_{(V)} [-\sigma_{ij}^0(\vec{r}) \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{ijkl} \epsilon_{ij}(p) \epsilon_{kl}(p)] dV \quad (\text{E.3})$$

Bibliographie

- [1] Z. Zhao, J.-P. Morniroli, A. Legris, Y. Khin, L. Legras, and M. Blat-Yriex. *Journal of Microscopy*, 232 :410, 2008.
- [2] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San Martin, and F. D. Manchester. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11 :386, 1990.
- [3] G.L. Paul P.P. Narang and K.N.R. Taylor. *J. Less-Common Met.*, 56 :125–128, 1977.
- [4] C. Domain. *Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogène et de l'iode dans le zirconium*. 2002.
- [5] Zhao Zhao. *Identification d'une nouvelle phase d'hydrure de zirconium et modélisation à l'échelle mésoscopique de sa précipitation*. 2008.
- [6] C.M. Bruff M.A. Dayananda W. Gust J. Horvath I. Kaur G.V. Kindson A.D. Le Claire G.E. Murch G. Neumann N. Stolica H. Bakkar, H.P. Bronzel and N.A. Stolwijk. *Diffusion in solid metals and alloys*. Helmut Mehrer, 1990.
- [7] J.M. Gras. *Etude bibliographique de la corrosion généralisée des alliages Zircaloy dans des conditions intéressant le fonctionnement des réacteurs à eau légère*. 1988.
- [8] M. Blat. *Etude de la corrosion généralisée d'alliages de Zircaloy-4 en milieu vapeur (400° C), primaire (350° C) et boriqé à forte teneur en lithine (360° C)*. 1993.
- [9] M. Kimpara M. Harada and K. Abe. *9th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP1132 :368, 1990.
- [10] O. Gebhardt A. Hermann G. Bart, F. Garzarolli and I.L.F. Ray. *26th NFIR steering committee*, 1994.
- [11] M.A. Krammen G.P. Smith A.M. Garde, S.R. Pati and R.K. Endter. *10th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP1245 :760, 1994.
- [12] M.N. Read M.I. Darby and K.N.R. Taylor. *Hydrogen in Metals*, 1979.
- [13] C. Lemaignan. *Science des matériaux pour le nucléaire*. EDP Science, 2004.
- [14] X. Iltis B. Berthier G. Lelièvre, C. Tessier and F. Lefèvre. *Journal of Alloys and Compounds*, 268(1-2) :308, 1998.
- [15] G. Lelièvre. *Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium*. 1998.
- [16] R.M. Treco. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 45 :873, 1953.
- [17] O. Ruano and G. Elssner. *Journal of Less Common Metals*, 40 :121, 1975.

- [18] F. Prat. *Etude et modélisation de l'effet d'hydruration sur le comportement mécanique de composants de structure en Zircaloy-4*. 1994.
- [19] L. Legras. *Influence du transport et de l'entreposage à sec sur la structure métallurgique du matériau de gainage. Représentativité d'étude*. 1998.
- [20] R. Khoda-Bakhsh and D. K. Ross. *J. Phys. F, Met. Phys.*, 12 :15–24, 1982.
- [21] J.J. Kearns. *Journal of Nuclear Materials*, 22 :292, 1967.
- [22] C.M. Schwartz and M.W. Mallett. *Transactions of the American Society Metals*, 46 :640, 1954.
- [23] A. Sawatzki and E. Vogt. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 227 :917, 1963.
- [24] B.F. Kammenzind, D.G. Franklin, R.H. Peters, and W.J. Duffin. *Zirconium in the nuclear industry : 11th symposium*, ASTM STP 1295 :338, 1996.
- [25] J.J. Kearns. *Journal of Nuclear Materials*, 43 :330, 1972.
- [26] C.S. Zhang, B. Li, and P.R. Norton. *Journal of Alloys and Compounds*, 231 :354, 1995.
- [27] D.L. Douglass. *IAEA-Atomic Energy Review*, Supplement :123, 1971.
- [28] R.V. Jan F. Garzarolli and H. Stehle. *Atomic Energy Review*, 17 :31, 1979.
- [29] G.J.C. Carpenter. *Journal of Nuclear Materials*, 48 :264, 1973.
- [30] G.W. Lorimer B. Nath and N. Ridley. *Journal of nuclear Materials*, 58 :153, 1975.
- [31] D. Whitwham. *Revue de Métallurgie*, 57 :2, 1960.
- [32] P.P. Narang, G.L. Paul, and K.N.R. Taylor. *Journal of the Less Common Metals*, 56 :125, 1977.
- [33] G. Hägg. *Z. Pys. Chem.*, B6 :221, 1930.
- [34] R.L. Beck. *Trans. ASM*, 55 :542–555, 1962.
- [35] F.P. Campos S.S. Sidhu, N.S. Satya Murty and D.D. Zauberis. *Advances in chemistry series*, 39 :87–98, 1963.
- [36] G.W. Lorimer J.S. Bradbrook and N. Ridley. *Journal of nuclear Materials*, 42 :142, 1972.
- [37] T. Tanaka S. Yamanaka and M. Miyake. *Journal of nuclear Materials*, 167 :231, 1989.
- [38] G.J.C. Carpenter. *Acta Metallurgica*, 26 :1225–1235, 1978.
- [39] I.G. Ratishvili. *Phys. Met. Metallogr.*, 55 :34–43, 1983.
- [40] N.G. Baazov V.V. Gogova A.G. Mandzhavidze, V.M. Fedorov and J.Lecejewicz. *Phys. Met.*, 3 :917–922, 1983.
- [41] V.F. Petrunin, V.P. Glazkov, V.I. Savin, V.A. Somenko, V.K. Fedotov, S.Sh. Shil'shteyn, , and S.V. Marchenko. *Phys. Met. Metallogr.*, 46 :181–184, 1978.
- [42] A. Aladjem. *Solid State Phenomena*, 49-50 :281, 1996.
- [43] D.O. Northwood and D.T.H. Lim. *Metallography*, 14 :21, 1981.

- [44] C.D. Cann and E.E. Sexton. *Acta Metallurgica*, 28 :1215, 1980.
- [45] J.H. Root and R.W.L. Fong. *Journal of Nuclear Materials*, 232 :75, 1996.
- [46] D. Khatamian J.H. Root W.M. Small and O.T. Woo. *Acta Materialia*, 51 :2053, 2003.
- [47] J.H. Root W.M. Small and D. Khatamian. *Journal of Nuclear Materials*, 256 :107, 2003.
- [48] H.L. Yakel Jr. *Acta Crystallographica*, 11 :4651, 1958.
- [49] C.P. Kemter, R.O. Elliot, and K.A. Gschneider. *J. Chem. Phys.*, 33 :837–840, 1960.
- [50] K.E. Moore and W.A. Young. *J. Nucl. Mater*, 27 :316–324, 1968.
- [51] R.E. Rundle, C.G. Shull, and E.O. Wollen. *Acta Crystallographica*, 5 :22, 1952.
- [52] G.G. Libowitz. *Journal of Nuclear Materials*, 5 :228, 1962.
- [53] M.A. Huber D. Whitwham and J. Hérenguel. *Acta Metallurgica*, 7 :65, 1959.
- [54] L.Heaton S.S. Sidhu and D.D. Zauberis. *Acta Crystallographica*, 9 :607, 1956.
- [55] O.T. Woo and G.J.C. Carpenter. *Scripta Metallurgica*, 20 :423, 1986.
- [56] T.W. Haas B.C. Lamartine and J.S. Salomon. *Applied Surface Science*, 4 :537, 1980.
- [57] M.N. Read M.I. Darby and K.N.R. Taylor. *Phys. stat. sol.*, a50 :203, 1978.
- [58] C. Domain, A. Legris, and R. Besson. *Acta Materialia*, 50 :3513–3526, 2002.
- [59] R. Besson C. Domain and A. Legris. *Acta Materialia*, 52 :1502, 2004.
- [60] R. Khoda-Bakhsh and D.K. Ross. *J. Phys. F Met. Phys.*, 12 :15, 2002.
- [61] P.A. Stadelmann. *Ultramicroscopy*, 21 :131–145, 1987.
- [62] D. de Fontaine. *Solid State Physics*, 34 :73, 1979.
- [63] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in Alloys*. Elsevier Science, New York, 1991.
- [64] J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias. *Physica A*, 128 :334, 1984.
- [65] A. van de Walle and G. Ceder. *J. of Phase Equilibria*, 23 No 4 :348, 2001.
- [66] V. Vaithyanathan, C. Wolverton, and L. Q. Chen. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :125503, 2002.
- [67] C.H. de Novion. *L'ordre et le désordre dans les matériaux*, page 243, 1984.
- [68] M. Brunel and F. De Bergevin. *J. Phys. Chem. Solids*, 30 :2011, 1969.
- [69] M. Brunel F. De Bergevin and M. Gontrand. *J. Phys. Chem. Solids*, 33 :2011, 1972.
- [70] M. Sauvage and E. Parthe. *Acta Crystallographica*, A28 :607, 1972.
- [71] M. Sauvage and E. Parthe. *Acta Crystallographica*, A30 :239, 1974.
- [72] R. De Ridder G. Van Tendeloo D. Van Dyck and S. Amelinckx. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 38 :663, 1976.
- [73] R. De Ridder D. Van Dyck G. Van Tendeloo and S. Amelinckx. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 40 :669, 1977.
- [74] D. Van Dyck R. De Ridder G. Van Tendeloo and S. Amelinckx. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 43 :541, 1977.
- [75] J.W.D. Connolly and A.R. Williams. *Phys. Rev. B*, 27 :5169–5172, 1982.

- [76] M. H. F. Sluiter, C. Colinet, and A. Pasturel. *Phys. Rev. B*, 73 :174204, 2006.
- [77] S. V. Barabash, S. Müller V. Blum, and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 74 :035108, 2006.
- [78] M. H. F. Sluiter and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, 71 :212201, 2005.
- [79] Nikolai A. Zarkevich and D. D. Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :255702, 2004.
- [80] Volker Blum and Alex Zunger. *Phys. Rev. B*, 70 :155108, 2004.
- [81] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles. *Phys. Rev. B*, 74 :075324, 2006.
- [82] A. Diaz-Ortiz, R. Drautz, M. Fähnle, H. Dosch, and J.M. Sanchez. *Phys. Rev. B*, 73 :224208, 2006.
- [83] J.C. Thomas, J.M. Millunchick, N.A. Modine, and A. Van Der Ven. *Phys. Rev. B*, 80 :125315, 2009.
- [84] T. Mueller and G. Ceder. *Phys. Rev. B*, 80 :024103, 2009.
- [85] C. Domain. *J. Nucl. Mater.*, 351 :1, 2006.
- [86] G. Vérité, F.W. Willaime, and C.C. Fu. *Solid State Phenom.*, 129 :75, 2007.
- [87] R.C. Pasianot, R.A. Perez, V.P. Ramunni, and M. Weissmann. *J. Nucl. Mater.*, 392 :100–104, 2009.
- [88] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54 :11169, 1996.
- [89] G. Kresse and J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.*, 6 :15, 1996.
- [90] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, 46 :6671, 1992.
- [91] M. Yu. Lavrentiev, R. Drautz, D. Nguyen-Manh, T.P.C. Klaver, and S.L. Dudarev. *Phys. Rev. B*, 75 :014208, 2007.
- [92] David B. Laks, L. G. Ferreira, Sverre Froyen, and Alex Zunger. *Phys. Rev. B*, 46 :12587–12605, 1992.
- [93] Volker Blum, Gus L. W. Hart, Michael J. Walorski, and Alex Zunger. *Phys. Rev. B*, 72 :165113, 2005.
- [94] G. L. W. Hart and R. W. Forcade. *Phys. Rev. B*, 77 :224115, 2008.
- [95] M. D’Avezac and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 78 :064102, 2008.
- [96] G. Trimarchi and A. Zunger. *J. Phys. Condensed Matter B*, 20 :295212, 2008.
- [97] C. Wagner and W. Schottky. *Z. Phys. Chem. B*, 11 :163, 1930.
- [98] R. Besson. *Acta Materialia*, 58 :379, 2010.
- [99] M. Bayes and M. Price. *Philo. Trans. R. Soc. London*, 53 :370, 1763.
- [100] Khachaturyan. *Theory of structural transformations in solids*. John Wiley and sons. Inc., 1983.
- [101] J.D. Esheby. *Proc. Roy. Soc. (A)*, 241 :376, 1957.
- [102] J.D. Esheby. *Proc. Roy. Soc. (A)*, 252 :561, 1959.
- [103] M. Asta and S.M. Foiles. *Phys. Rev. B*, 53 :2389, 1996.

- [104] P. Ewald. *Ann. Phys.*, 369 :253–287, 1921.
- [105] C. Wolverton, V. Ozolins, and A. Zunger. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :2749, 2000.
- [106] Volker Blum and Alex Zunger. *Phys. Rev. B*, 72 :020104, 2005.
- [107] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, and I.P. Ipatova. *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*. Academic Press NY and England, 1971.
- [108] A.P. Sutton and R.W. Balluffi. *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford Science Publications, 1995.
- [109] Y. Mishin. *Acta Materialia*, 52 :1451–1467, 2003.
- [110] M. Fèvre, A. Finel, Y Le Bouar, and C. Varvenne. *Colloque national MECAMAT*, page 103, 2009.
- [111] C. Wolverton. *Acta mater.*, 49 :3129, 2001.
- [112] C. Wolverton. *Phil. Mag. Letters*, 79 :683, 1999.
- [113] V. Vaithyanathan, C. Wolverton, and L.Q. Chen. *Acta Materialia*, 52 :2973, 2004.
- [114] J. Wang, C. Wolverton, S. Muller, Z. Liu, and L. Chen. *Acta Materialia*, 53 :2759, 2005.
- [115] S. Muller, C. Wolverton, L. W. Wang, and A. Zunger. *Acta Materialia*, 48 :4007, 2000.
- [116] Guinier. *Nature*, 142 :669, 1938.
- [117] Preston GD. *Nature*, 142 :570, 1938.
- [118] L. Holliger, A. Legris, and R. Besson. *Phys. Rev. B*, 80 :094111, 2009.

Hexagonal-based ordered phases in H-Zr

Laurent Holliger,^{*} Alexandre Legris,[†] and Rémy Besson[‡]*Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, CNRS UMR 8517, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

(Received 23 March 2009; revised manuscript received 2 September 2009; published 25 September 2009)

Recent research has shown the possible presence of α -based hydride superstructures in the two-phase α - δ equilibrium region of H-Zr. This evidences the relevance of investigating the coherent phase diagram at the atomic scale, a task performed in this paper using a combination of cluster expansion (CE) and electronic structure methods. Our work points out the existence of various metastable ordered structures, some of them CE predicted and confirmed by the *ab initio* calculations, and shows the H-Zr system as conveniently described by CEs not exceeding fourth-neighbor interactions. Apart from second-order long-range interactions parallel to the c axis, these interactions stabilize these hydrides as stackings of “ H biplanes” parallel to the basal plane.

DOI: 10.1103/PhysRevB.80.094111

PACS number(s): 61.66.Dk, 64.60.De, 64.70.kd

I. INTRODUCTION

Hydrogen in metals constitutes an issue focusing vast scientific efforts devoted to the search of new energy supplies.¹ In the case of zirconium, an additional technological interest arises from the use of Zr alloys² in nuclear industry, essentially as cladding materials submitted to corrosion phenomena producing important amounts of hydrogen. The absorption of H by the metal and the subsequent hydride precipitation may lead to significant embrittlement, depending on the hydride distribution and the thermodynamic conditions. Understanding the mechanisms of hydride formation is therefore an important safety issue, as well as a fundamental one, involving different stable and metastable hydride phases,³ the influence of which is still poorly known. At moderate temperature, the equilibrium phase diagram is rather simple in the 0 (Zr) to 2/3 (ZrH₂) domain of H atomic fraction: phase separation should occur between an α Zr(H) solid solution with low H content and a ZrH_{2-x} ($x \approx 0.4$) δ phase with fluorine (CaF₂) structure. For higher H amounts, a nearly stoichiometric bct (“body-centered tetragonal,” $c/a < 1$) ZrH₂ ϵ compound appears, in equilibrium with δ . In addition, a metastable γ phase (“face-centered tetragonal,” $c/a > 1$) with composition close to ZrH is often experimentally observed after quenching. More recently, a new ordered compound (called ζ) fully coherent with α Zr was detected, with a composition close to Zr₂H.⁴ γ being the most frequently studied phase, a question arises about the nature of the early stages of its precipitation, which may involve coherent clusters either of type ZrH (Ref. 5) (henceforth called γ') or ζ .⁴ TEM observations show that both the ζ and γ precipitates show characteristic morphologies, with needles parallel to the basal plane of the hexagonal lattice and aligned along the compact crystallographic directions.

These observations emphasize the relevance of studying properties of the coherent Zr-H system on a hexagonal lattice. To this aim, cluster expansion (CE) methods are currently the best theoretical tool for the atomic-scale study of thermodynamic properties in condensed-matter science,^{6,7} including both stable and metastable systems. When using these methods, two major difficulties, however, arise: (i) the reliable determination of those relevant clusters to be taken

into account, (ii) the numerical assessment of the corresponding energy coefficients. Such limitations have been partly overcome during the last decade through the introduction of statistical procedures, enabling to optimize the selection of clusters that enter in a CE, coupled with atomic-scale electronic structure calculations. These elements have turned these cluster-based configurational energetic descriptions into better predictive tools for equilibrium thermodynamic calculations,⁷ and more recently to describe kinetic processes in alloys.⁸ Finally, the interest of studying the H-Zr system is raised further by the fact that CE methods have scarcely been applied to hexagonal systems.⁹ The present work is organized as follows: the underlying methodology is described in Sec. II, the CE elaboration and resulting low-temperature (low-T) properties are investigated in Sec. III, and Sec. IV uses this CE modeling to infer hydride properties at moderate temperatures (500 K).

II. METHODS

A. Clusters in the H-Zr system

In the present investigation of H-Zr properties, the Zr sublattice (reasonably supposed to be vacancy free and inaccessible to H atoms) was not taken into account in the CE modeling, hence a pseudobinary model including H atoms and “vacancies,” both located on the tetrahedral¹⁰ sublattice (Fig. 1). Such an implicit treatment of inert species is widespread in configurational thermodynamics of nonmetallic—especially ionic—systems [for instance, oxides (Ref. 11)]. Within the CE framework, the energy can be written quite generally as a function of the configuration:

$$E(c) = \sum_{\alpha, I_\alpha} J_I^\alpha p_{I_\alpha}^\alpha(c), \quad (1)$$

where the coefficients J_I^α are the (unknown) cluster-energy coefficients, and $p_{I_\alpha}^\alpha(c)$ are cluster “chemical indicators.” It has been shown that the latter can be chosen in various ways^{6,12} (including different forms of polynomials), designed to provide eventually more tractable formalisms for subsequent applications in analytical schemes, such as the cluster variation method (CVM). In the present case, since no CVM

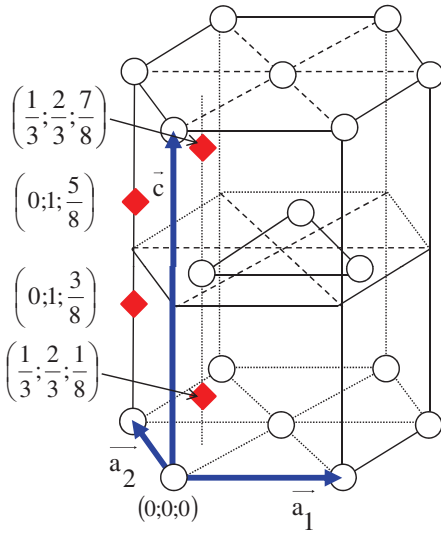


FIG. 1. (Color online) Interstitial sites in the α H-Zr structure. The spheres (resp. diamonds) represent zirconium atoms (resp. tetrahedral interstitial sites).

developments were intended for H-Zr, we adopted a lighter and equivalent choice, simply defining $p_{I_\alpha}^\alpha(c)$ as products (over each cluster) of site indicators, that take the value 1 if the cluster α has chemistry I_α , 0 otherwise. Since the emergence of accurate *ab initio* methods for energy calculations, the coefficients $J_{I_\alpha}^\alpha$ are now currently fitted on the energies of structures calculated *ab initio*, an approach followed in the present work. The symmetry of the underlying crystal permits to greatly reduce the number of coefficients by assigning equal values to the $J_{I_\alpha}^\alpha$ of symmetry-related clusters.¹³

A critical issue when constructing CEs is the necessarily finite range of the interactions (CE truncation), which may lead to a reduced predictive accuracy when long-range elastic effects are important. In particular, it has been shown that the properties of multilayered substitutional solutions involving size-mismatched atoms can be more adequately modeled by introducing so-called “mixed-basis” (MB) CEs (see, for instance, Ref. 14), in which the pair part of the CE is reformulated in reciprocal space, as a sum over \vec{k} wave vectors in the Brillouin zone. Although the MBCE formalism, in principle, therefore enables to take into account pair interactions with arbitrary distance, its efficiency critically depends on the treatment of the long wavelengths terms (“ $k=0$ singularity”),¹⁵ which requires to get a precise enough picture of the relevant k values around the origin of the Brillouin zone. This is practically achieved by the preliminary evaluation, from continuum elasticity arguments, of a “constituent strain energy,” then subtracted from each *ab initio* energy in the structure set before the MBCE is finally fitted on the corrected energies. While this procedure was shown to yield improved results in presence of sharp heterophase interfaces within substitutional solutions, it has not been extended to interstitial systems. Since we are primarily concerned here with bulk thermodynamics of H-Zr (for which such interfacial effects are probably less important), and elasticity is partially accounted for by the atomic relaxations

TABLE I. Number of clusters (excluding \emptyset and \bullet) within each R_n^p family for the α H-Zr system.

Range, n	Number of sites, p						
	2	3	4	5	6	7	8
2	1						
2	2						
3	3	4					
4	4	10	14	15			
5	5	15	28	35	39	40	
6	6	17	33	43	50	52	53

of the input *ab initio* structures, the present approach will be restricted to “real-space” short-range (nonreciprocal) CEs, leaving for future works any further treatment of elastic effects. Indeed, in the case of H-Zr, owing to the significant relative lattice expansion of the limiting coherent phase ZrH_2 with respect to α Zr (2% in the basal plane and 15% along the c axis), such refined treatments of the elastic effects may be valuable, especially when investigating the formation of coherent vs incoherent precipitates [as already evidenced in other systems such as Al-Zn (Ref. 16)], a task, however, far beyond the scope of the present work.

As previously stated, only a limited number of multisite clusters can be used practically, and approximations on the range (R) and on the number of sites (p) of a cluster must therefore be introduced. Following the classification of clusters proposed in Ref. 17 for cubic materials, the range will refer throughout to the neighbor shells in the tetrahedral sublattice, with R_n^p the ensemble of clusters containing at most p sites separated of each other by at most the n th neighbor distance. The interest of such a classification stems from the fact that increasing both parameters leads to an exact expression for the energy.⁶ Table I displays the number of clusters for the families of the H-Zr system up to $n=8$ and $p=6$. The cluster coordinates (up to triplets) are referenced in Table II.

The exponentially increasing number of cluster combinations with (n, p) prevents from selecting relevant clusters via an exhaustive search on R_n^p . Two routes can be followed to overcome this difficulty: either using heuristic minimization schemes [Monte Carlo (MC) or genetic algorithms¹⁸], or by performing an exhaustive search on a restricted ensemble of CEs built from R_n^p . In this work, the second approach was chosen with the invariant cluster expansion (ICE) approximation. Under this assumption, introduced¹⁹ and partly justified¹² by previous works, including a cluster implies to retain all its subclusters. For some systems,¹⁷ ICEs have been found to converge more rapidly with (n, p) than noninvariant ones. Table III indicates the number of ICEs for each family. Due to computational limitations, the present study was restricted to R_6^4 , namely, to quadruplets and to the sixth neighbor shell. In this context, instead of a total number of ICEs equal to 2^{34} , the largest number of candidate CEs that have to be handled in the present work is reduced to 346 747 for R_6^4 .

B. Fitting of H-Zr energetics

The next step, after building clusters and ICEs, consists in choosing the set of structures for the CV fitting procedure.

TABLE II. Cluster site coordinates for optimal CEs of R_3 - R_6 (R_x =neighbor range, the last figure distinguishes between clusters of same range and number of sites).

Point		$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$			
Pairs	PR1	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$		
	PR2	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$		
	PR3	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$		
	PR4	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$		
	PR5	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} -\frac{2}{3} \frac{3}{8})$		
	PR6	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} -\frac{1}{8})$		
Triplets	TR3	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$	
	TR41	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$	
	TR43	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$	
	TR44	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} \frac{5}{8})$	
	TR45	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	
	TR52	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{3}{8})$	
	TR53	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$	
	TR54	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{4}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	
	TR61	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	
	Quadruplets	QR42	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$	$(\frac{4}{3} \frac{2}{3} \frac{5}{8})$
QR44		$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(\frac{1}{3} \frac{2}{3} -\frac{1}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{1}{3} -\frac{1}{3} -\frac{1}{8})$
QR51		$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$
QR59		$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{3}{8})$	$(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{8})$	$(-\frac{1}{3} -\frac{2}{3} \frac{1}{8})$

The formation energy of a structure S containing (N_{Zr}, N_H) atoms is

$$E_f(S) = E(S) - N_{Zr} \times E^0(Zr) - N_H \times E^0(H), \quad (2)$$

where $E(S)$, $E^0(Zr)$, and $E^0(H)$ are obtained from *ab initio* calculations. The density-functional theory energies of the set of structures were determined with the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) (Refs. 20 and 21) combining the use of ultrasoft pseudopotentials and plane-wave developments of the single-electron wave functions. The calculations were done with the GGA functional of Ref. 22. The reference energies are $E^0(Zr)=-8.403$ eV/atom and $E^0(H)=-3.884$ eV/atom, respectively, the cohesive energy of pure Zr and of isolated H in α Zr. All calculations included atomic and supercell shape relaxations, implying that the elastic interactions are at least partly accounted for by the CEs.

 TABLE III. Number of invariant CEs for each R_n^p family for α H-Zr.

Range, n	Number of sites, p							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	1	5						
3	1	9	10					
4	1	17	162	328	334			
5	1	33	1790	46076	70219	84966	85026	
6	1	65	4964	346747	701180	912181	914401	914461

As regards assessing the quality of CEs, the simple root-mean-square criterion is well known to be useless, since it systematically selects the maximal CE and thus may not give a realistic picture of the prediction accuracy of CEs.^{14,23} The cross-validation (CV) criterion²⁴ is frequently used as a measure of the prediction ability of a CE. The CV procedure divides the structure set into two subsets (“fit” and “prediction” structures), which, respectively, are used to fit the CE coefficients and calculate the prediction error. Different ways of constructing these sets have been proposed (for a discussion, see Ref. 25). Although more elaborate criteria have been recently developed for substitutional systems,¹⁴ the present work, dealing with much less commonly investigated interstitial solid solutions, was carried out using the most frequent “leave-one-out” (LOO) CV criterion, a seemingly reasonable compromise of tractability and accuracy.

III. GROUND-STATE PROPERTIES

In cluster modeling of materials, the required optimal CEs not only should be efficient within the input data set, but also should correctly reproduce the whole ground-state properties. While some works have been performed using CEs constructed from the CV procedure associated with a nonevolutive structure set, it has been pointed out recently¹⁴ that such an approach may lead to the unexpected presence of spurious ground states. Since fixing this deficiency requires an iterative update of the structure set (see below), it therefore seems useful to detail somewhat the present investigation devoted to the poorly known H-Zr. We will thus present in the next section the CEs obtained from a CV procedure applied with

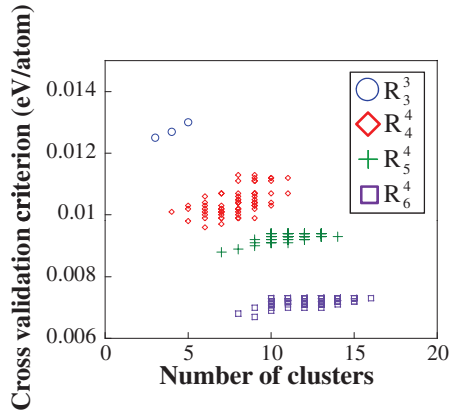


FIG. 2. (Color online) Comparison between the cross-validation minima of the R_n^4 cluster families, with the initial ensemble of 77 structures.

a fixed structure set, before turning to the role of the structure set enrichment.

A. Cross-validation fitting of CEs

Since in current CE methods, the structure set is a key ingredient, some words about it have to be given first. When tackling a new system, for which no such structures have been calculated with *ab initio* methods, this set requires to be constructed “from scratch,” by proper choice of a sufficient number of (more or less) ordered compounds relevant for the system considered. In our case, an initial structure set was available, as already employed in previous investigations of the stable variants of ζ Zr_2H .⁴ Although sufficient to deal with CEs included in R_3 , this set had to be enriched in order to be also convenient for R_6 , thus leading to a much larger (77) ensemble. Beginning the present α H-Zr study with this structure set composed of 77 elements (each containing at most 32 tetrahedral sites), Fig. 2 shows the results of the corresponding CV selection. The minimum zone of each R_n is rather shallow, suggesting that several ICES might be equally favorable. Considering the trends associated with increasingly larger R_n families, it should be noted first that raising n improves the optimal CV score, which lies between 13 (R_3) and 7 (R_6) meV/atom.

As for the simplest family R_3 , its CV criterion appears not to be improved by the addition of the TR3 triplet. In fact, the R_3 ICE which has the lowest CV criterion is particularly simple, since it contains only two clusters (besides the empty cluster (\emptyset) and the point (\bullet), implicit throughout): the pairs PR1 and PR2. This illustrates that the addition of a larger number of clusters does not necessarily improve the quality of prediction of CEs. Increasing the range up to the R_4 family (16 clusters), the ICE with the lowest CV criterion still offers moderate complexity, as it contains now 5 clusters: four pairs (PR1, PR2, PR3, PR4) and one triplet (TR44) (Fig. 3). Note that, although available, quadruplets are not selected in the optimal ICES. Further increasing the range up to R_5 (30 clusters) confirms these clearcut trends, with an optimum of six clusters (PR1, PR2, PR3, PR5, TR3, TR52). It should be noted that the optimal CEs for R_4 and R_5 have close CV

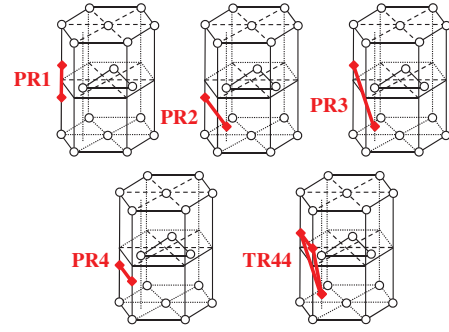


FIG. 3. (Color online) Relevant cluster figures for adequate CE description of the α H-Zr system.

values (≈ 10 meV/atom), thus significantly improving the score obtained with R_3 , at the only expense of a reasonably heavier modeling. Finally, the R_6 family (35 clusters) again shows an optimum with only eight clusters: five pairs (PR1, PR2, PR3, PR5, PR6) and three triplets (TR3, TR52, TR61), with a second noticeable jump of the CV score (7 meV/atom). The CV criterion therefore seems to confirm that the H-Zr energetics can be described quite precisely with light CE modeling. It also clearly points out the quadruplets as irrelevant cluster figures for H-Zr, suggesting that the energetics of the system has reached sufficient convergence with respect to the number of sites of clusters. Finally, it also appears unfavorable to consider CEs with more than ~ 10 to 15 clusters.

The CV criterion is reputedly an efficient way to build CEs with real predictive ability. However, in order to reach a sufficient level of reliability, its use should be followed with a more thorough ground-state search. To this aim, an efficient procedure to perform an exhaustive symmetry-filtered direct enumeration of the configurational variants for a given superlattice has been proposed recently.²⁶ However, in order to lead to reasonable computational efforts, it should be applied to superlattices containing less than ≈ 20 sites, whereas the systems considered in our work involve 32 tetrahedral sites (see below). An extrapolation of the data provided in Ref. 26 then indicates that the time required for a single ground-state search should exceed two months, which rules out this direct enumeration scheme for our purpose. The ground states of the H-Zr system were thus found by simulated annealing calculations using a MC Metropolis algorithm, the system being initially given a sufficient temperature ($T \approx 500$ K) and then slowly cooled down to 0 K. Because of the intricate coupling between CE and *ab initio* calculations, the latter being tractable only for a limited number of atoms (see Sec. III B), this MC ground-state determination was restricted to $2 \times 2 \times 2$ supercells, giving rise to 32 possible composition values. On-the-fly selection of the minimum energy configuration (rather than the last one) yielded $T=0$ K energy-composition profiles, the smoothness of which gives reasonable confidence in the efficiency of the search.

As displayed in Fig. 4(a), the $T=0$ K energy-composition curves for R_3 and R_4 both show a realistic behavior, following rather closely the convex hull of the *ab initio* data set on the whole Zr-ZrH₂ composition range. *Ab initio*—CE energy differences appear to be lower than 10 meV/atom, a reason-

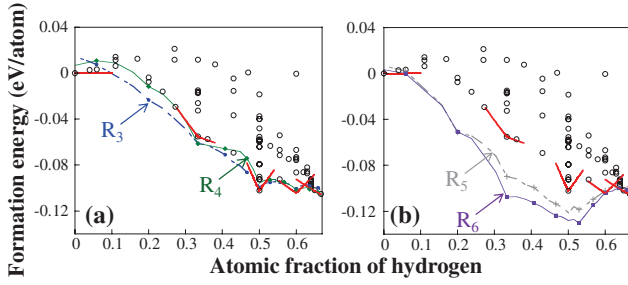


FIG. 4. (Color online) Ground-state properties of H-Zr for the optimal ICEs deduced from the cross-validation procedure applied to (a) R_3 and R_4 and (b) R_5 and R_6 (initial set of 77 structures, empty circles). Also shown (straight lines) are the low-temperature independent-defect slopes around several compounds with noticeable stoichiometries (see Sec. IV for details).

able accuracy with respect to the absolute values of the formation energies. More precisely, the best candidate seems to be the R_4 CE, which demonstrates an enhanced (although limited) trend to phase separation between Zr and ZrH. Whereas the behavior of R_3 in this composition range is almost linear (as would result from a CE limited to \bullet), R_4 seems to favor the recently evidenced ζ hydride, with composition Zr_2H . Moreover, with a roughly zero slope for low H contents, R_4 accounts for the reduced H solubility in Zr, whereas the R_3 behavior is consistent with unexpectedly large amounts of diluted H at low temperature. It should be noted that the use of the canonical Monte Carlo algorithm allows to explore compositions which at equilibrium should lead to phase separation (hence inaccessible to grand canonical Monte Carlo). For $x_H > 1/2$, both R_3 and R_4 seem to identify a new (not contained in the *ab initio* structure set) stable compound with stoichiometry Zr_2H_3 , this CE prediction being confirmed in the subsequent study (next section). An experimental confirmation of this feature may, however, be made difficult by the proximity (in terms of H content) of the equilibrium δ hydride with CaF_2 structure, the high stability of which may prevent such metastable compounds from appearing, even in a transient way. On the whole, R_4 seems a good candidate for further investigation of the thermodynamic properties of the H-Zr system. Although beyond the scope of the present analysis, it might also be instructive to refine the analysis, in order to identify which clusters specific to R_4 (PR3, PR4, TR44) are responsible for its improve-

ment of the ground-state properties with respect to the simpler R_3 model.

Conversely, as illustrated by Fig. 4(b), the situation appears to be quite different when considering the ground-state properties predicted by R_5 and R_6 , the energy-composition curves being strongly shifted down with respect to the *ab initio* data set. The R_5 and R_6 CE's yielded by the CV procedure thus appear inadequate for further modeling of H-Zr, since the structures obtained as most stable at each composition are in fact spurious ground states. This clearly indicates that the R_5 and R_6 CE's have not reached convergence with respect to the structure set, confirming that this issue is indeed critical in CE elaboration.¹⁴ Before turning to this point, it should be stressed that R_4 and R_5 display quite distinct ground-state behaviors, whereas they were found close to each other in terms of mere CV criterion (cf. Fig. 2). This again emphasizes the limit of a pure CV approach for the determination of an optimal CE.

B. Autocoherent refinement of CE's

The previously mentioned deficiency of R_5 and R_6 suggests to carry out an autocoherence (AC) procedure, aimed at guaranteeing the convergence with respect to the set of structures, and iterated until a sufficient match is attained between the CE and *ab initio* ground-state energies. This AC procedure, similar to that employed with heuristic selection of CE's via genetic algorithms,¹⁴ will be applied here in the framework of invariant CE's. One AC step practically consists in (i) adding to the structure set several selected spurious ground states corresponding to large *ab initio* CE-energy differences, (ii) performing again the complete (CV + ground state search) scheme. Although the previously obtained optimal R_3 and R_4 CE's seem to have reached the required convergence (as they apparently predict no spurious ground state), this important point deserves a more detailed checking. Therefore, while mainly aimed at improving the quality of the larger R_5 and R_6 CE's, AC will be performed consistently for all R_n families, including R_3 and R_4 . The optimal ICE's yielded by AC are described in Table IV.

As any CE improvement should benefit first to the most remarkable (stable or strongly metastable) ordered compounds of the system, it is natural to consider in priority the relevant compositions. According to this rule, four structures were therefore selected at the first AC iteration. Firstly, the

TABLE IV. Clusters selected by the cross-validation criterion in the R_n^p family for each step of autocoherent procedure. Such a notation as PR1-5 means that (PR1, PR2, PR3, PR4, PR5) are included in the invariant CE.

AC step (number of structures)	R_3^3	R_4^4	R_5^4	R_6^4
Initial (77)	PR1-2	PR1-4 TR44	PR1-3 PR5 TR3 TR52	PR1-3 PR5-6 TR3 TR52 TR61
First (81)	"	PR1-2 PR4	PR1-5 TR3 TR52-4 QR59	PR1-6 TR3 TR52-4 QR59
Second (88)	"	"	PR1-5 TR3 TR41 TR43-5 TR52 QR42 QR44	PR1-6 TR3 TR41 TR45 TR51-3 QR51 QR59

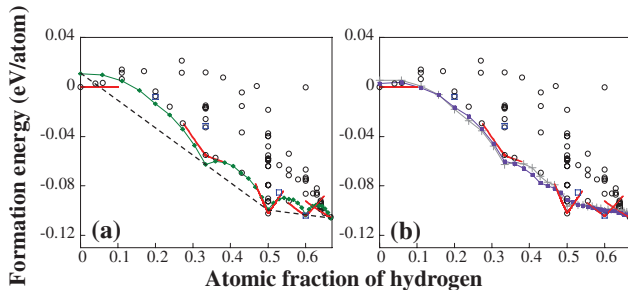


FIG. 5. (Color online) CE ground states of H-Zr at the first iteration of the autocohesent procedure (Sec. III B), (a) for R_4 (dashed line=CE convex hull indicating phase separation) and (b) for R_5 and R_6 (81 structure set, same symbols as in Fig. 4).

clear prediction by both R_3 and R_4 of a metastable Zr_2H_3 compound at the initial CV procedure required to take it into account. Moreover, as a secondary metastable compound was previously detected (see Fig. 4) by all CEs at Composition Zr_4H , the corresponding CE-favored structure was also added to the set. Thirdly, a satisfactory modeling of the properties of the recently identified Zr_2H hydride was required, and the erroneously stable structure at this composition was also introduced in the fitting set. Finally, the initial CV fitting seems to indicate that $x_H=1/2$ corresponds to a limit between two distinct composition zones, with an enhanced trend to ordering above this value [Fig. 4(a)], hence the importance of a correct energetic description around ZrH. As R_6 on the contrary favors H excess, checking of this surprising feature thus imposed to add to the set the off-stoichiometric Zr_8H_9 compound.

The new CV fitting with this set of 81 structures is found to have no effect on the optimal R_3 CE, which confirms that, within the framework of interactions limited to the third neighbor shell, the optimization scheme is indeed complete, pointing out a remarkably simple CE formed with only the first two tetrahedral pairs. It should be emphasized that such a simple modeling seems sufficient to reasonably reproduce the H-Zr bulk properties on the whole Zr-ZrH₂ composition domain (the short range of interactions may, however, be inadequate to describe sharp heterophase interfaces).

On the contrary, an important effect of the structure set enrichment is detected for the optimal CE of the R_4 family, the previously selected TR44 triplet being now discarded, as well as the third neighbor pair PR3. The new optimal R_4 ICE thus extends the optimum for R_3 by mere addition of the fourth neighbor pair PR4, again leading to a noticeably light modeling for H-Zr. The ground-state properties of this new R_4 optimum are displayed in Fig. 5(a). It confirms the trend to phase separation below $x_H=1/2$, as well as the privileged role of Zr_2H . On the whole, including PR4 improves the smoothness of the energy-composition profile in each two-phase zone. The trend to long-range ordering is increased above ZrH, with two-phase (metastable) fields limited by Zr_2H_3 . The properties of the Zr(H) dilute solution, however, persistently appear to be difficult to describe accurately, as the CE-predicted energy of pure Zr is overestimated by more than 10 meV/atom. This failure may be, either due to the limited number of structures with low H content in the set (as

TABLE V. Formation energy coefficients (eV) of the optimal ICEs of R_3 and R_4 (the latter both for the 77- and 81-structure sets).

Cluster	R_3	R_4 (77-structure)	R_4 (81-structure)
\emptyset	-0.613	-0.641	-0.636
\bullet	0.222	0.244	0.318
PR1	0.104	0.098	0.091
PR2	-0.075	-0.075	-0.076
PR3		0.049	
PR4		-0.001	-0.028
TR44		-0.053	

it requires *ab initio* calculations on exceedingly large supercells), or a hint of longer-ranged interactions overlooked in the present modeling. Table V sums up the values of the formation energy coefficients of the R_3 and R_4 optimal CEs. The first two columns show that including (PR3, PR4, TR44) does not modify deeply the contribution of the common clusters. For R_4 , using a 77-structure set clearly yields an oscillatory decaying influence of the pair coefficients, an effect sought in the framework of MBCEs (Ref. 15) and arising spontaneously here. Moreover, increasing the structure set for R_4 mainly entails a moderate change for \bullet , demonstrating the stability of the CE scheme.

The situation is also strongly modified for R_5 and R_6 : the enlarged structure set somewhat raises the complexity of the optimal CEs, the latter containing, respectively, 10 and 11 clusters. Another feature seems to be the emergence of a well-defined (the same for R_5 and R_6) fifth-neighbor quadruplet (QR59), whereas no such four-site figure (among 16 available, see Table I) was selected within R_4 . As a refinement of the analysis (not performed here), the relevance of this QR59 selection (which may appear somewhat arbitrary) could be tested by identifying the clusters contained in the best CEs around the optimum. As expected, the resulting ground-state properties [Fig. 5(b)] of R_5 and R_6 optimal CEs are deeply modified, showing now more satisfactory energy-composition profiles. In particular, the behavior for $x_H < 1/2$ is of comparable, or higher, accuracy than obtained from the R_4 ICE, with a much better description of the dilute Zr(H) solution. Since for low hydrogen amounts, the H atoms (or H clusters) necessarily interact via their elastic energy fields, the latter feature suggests that the multisite interactions included in R_5 and R_6 CEs are (partially) able to account for these long-range effects, at least in this domain of composition (this may, however, not be the case for higher H contents). On the other hand, R_5 and R_6 show a surprising behavior beyond ZrH, with almost linear profiles totally overlooking specific ordering in the intermediate Zr_2H_3 compound. This constitutes the main discrepancy between the simple pair CEs of R_3 and R_4 , and the longer-ranged multisite ones of R_5 and R_6 . Due to the importance of this issue for a proper choice of the H-Zr energy model, we will return to this CE comparison in the next section.

As the various models obtained at this stage no longer show erroneous ground states at characteristic compositions, this probably means that the CE convergence reached with

the 81-structure set is sufficient. In order to check this point, one more AC step was performed, adding several (7) new compounds with various compositions between pure Zr and ZrH. The energy-composition profiles deduced from this 88-structure set yields the same R_4 optimum previously, confirming that the convergence is reached for this family. As for R_5 and R_6 , on the contrary, this second AC iteration surprisingly entails the emergence of new spurious ground states on the whole composition domain. This erroneous behavior for R_5 and R_6 could be corrected again by further iterations of AC (not shown for brevity), however, with a persistent “oscillating” behavior (erroneous prediction—correction) that may be related to the LOO CV criterion adopted, since the latter is known to favor artificial complexity of the CEs.²⁵ This point would deserve further investigation, for instance, by employing a “leave many out” variant of the CV criterion, as suggested in Ref. 25. Anyway, this remark does not invalidate the previous conclusions about the optimal CEs obtained at the initial and first AC steps.

C. Cluster expansions and point defects in Zr_xH_y

The foregoing analysis was intended to provide a thorough insight of the effect of the various parameters entering the elaboration of a CE energy model. The R_n^p adopted hierarchy revealed two quite distinct ground-state behaviors (R_3 - R_4 vs R_5 - R_6) related to the complexity of the optimal ICEs. More extensive investigations (including thermodynamic calculations, interface studies,...) would be beneficial, in order to discriminate between these two types of models. Leaving these investigations for future work, we will go on here with low-temperature properties, confronting the previous CE ground-state predictions with those deduced from an independent-point-defect approach (IPDA), much easier to handle than CEs, and successively applied to a few ordered compounds relevant for H-Zr. The basic quantities required to perform an IPDA analysis, namely, the grand canonical defect energies (see, for instance, Ref. 27), were calculated using the same *ab initio* method (VASP) as employed to get the energies of the structure set. As the present CE analysis mainly points out the local (meta) stability of three structures, namely, ZrH, ζ Zr₂H, and Zr₂H₃, the properties of these ordered compounds around stoichiometry can therefore be analyzed in an IPDA framework. Our goal here is not to study the point defect properties inferred from the above CE modeling, but rather to draw the reader’s attention on the link between CE and IPDA, since both approaches usually form the subject of separate publications although they address quite close issues. In spite of its simplicity, IPDA is exact in the limiting case of low departures from stoichiometry (δx) and $T \rightarrow 0$ K, and can therefore be regarded as a reference point for the behavior of CEs around ordered compounds, both approaches being expected to yield identical results. Discrepancies may thus be the hint, either of defect clustering (probably an exceptional case in the low ($\delta x, T$) domain, dealt with by IPDA refinement—see below for Zr₂H₃) or of the inadequacy of the CE considered. In the present H-Zr system, for which several CEs of seemingly close merits could be built, IPDA may therefore help to discriminate between these CEs.

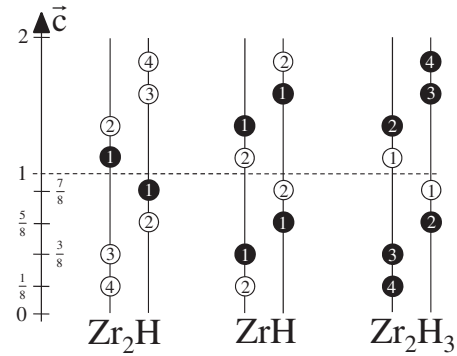


FIG. 6. Tetrahedral site occupancies of the structures used for independent-defect calculations (full circle=H, empty circle =unoccupied site).

In this scheme, the following point defects were considered (Fig. 6): (i) for ZrH, (V_1, H_2) (H vacancy on site 1 and interstitial H on site 2), (ii) for Zr₂H, (V_1, H_2, H_3, H_4) (vacancy on site 1, interstitial H on sites 2, 3, and 4), (iii) for Zr₂H₃, (H_1, V_2, V_3, V_4) (interstitial H on site 1, vacancy on sites 2, 3, and 4), namely, two- and four-defect modelings. A low-temperature calculation of the IPDA free energy of a given ordered compound yields roughly straight lines which provide information (local slopes of the energy-composition curves) that can be compared to the previous CE modelings. For completeness, dilute Zr(H) and substoichiometric ZrH₂ were also modeled along the same lines, and the local IPDA behaviors in the five relevant composition ranges are displayed in Figs. 4 and 5 (it can be noticed that the slopes calculated with the IPDA analysis closely follow the *ab initio* data). The comparison with the CE behavior shows that R_3 and R_4 should probably be preferred, since they globally yield better free energy derivatives (chemical potentials) of the main ordered phases around stoichiometry. Admittedly, R_5 and R_6 CEs, after iteration 1 of AC, provide for ζ Zr₂H (and also for the dilute H solution) a picture very consistent with IPDA, but their behavior is probably not satisfactory beyond $x_H = 1/2$, where IPDA confirms the strong ordering tendency already deduced from R_3 and R_4 CEs, thus invalidating R_5 and R_6 .

Due to its key position (at the heart of the composition zone where CE discrepancies are prominent), the compound Zr₂H₃ must be investigated in detail. In particular, IPDA can be considered as a valid low- T , low δx description only when possible “structural” complex defects are taken into account.²⁸ Since the latter IPDA analysis was confined to single-site point defects, its stability should be tested with respect to the inclusion of double defects. Such a test was performed for Zr₂H₃, by insertion into the IPDA formalism of the six possible first double defects, resulting in an improved ten-defect IPDA model. The corrected IPDA free energy is not modified with respect to the previous one (including only single defects) below $T \approx 500$ K, which reinforces the previous conclusion of strong ordering around Zr₂H₃. This also means that the latter compound should not be prone to “structural” (low- T) complexes. It is worth noticing the agreement between the CE and IPDA approaches, respectively, having a global or local character (with respect to

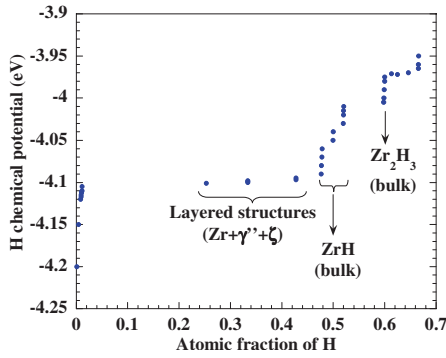


FIG. 7. (Color online) Grand canonical Monte Carlo calculation at $T=500$ K, using the optimal R_4 CE and a $12 \times 12 \times 12$ supercell (6912 sites).

composition). This reinforces a major conclusion of the present analysis, namely, that the R_4 CE presented above should probably be preferred for further thermodynamic modeling of α H-Zr.

IV. DISCUSSION: HYDRIDE PRECIPITATION

In the context of the present work, it is interesting to tackle the practically important issue of hydride precipitation in H-Zr. Although at equilibrium only the incoherent δ phase Zr_2H_{1-x} should form, the question arises as to which mechanisms do favor the emergence of coherent ZrH (Ref. 5) or Zr_2H (Ref. 4) precipitates, all the more since the previous analysis indicates that, in the $T=0$ K limit, both types of particles should have similar stabilities. The above CE modeling was therefore used to get preliminary information about the expected precipitation sequence of these hydrides. For this purpose, we performed finite-temperature Monte Carlo calculations within a grand canonical scheme, allowing for H-vacancy “transmutations” in the interstitial tetrahedral sublattice of a 6912-site system, in order to overcome the possible limitations induced by the previously used $2 \times 2 \times 2$ supercell. The H chemical potential μ_H was varied over a sufficient range, in order to explore the whole $x_H \in [0; 2/3]$ composition range, the μ_H increment being reduced down to 1 meV when necessary. For each μ_H value, the system was first equilibrated using a 5×10^6 -step run (in order to ensure a sufficient $\sim 10^3$ MC steps/site of supercell), and the average x_H was calculated with a second run of similar size. The evolution of the system being sometimes found to proceed by sudden composition changes (associated with overall layered morphologies—see below), the convergence in these cases was checked through much longer (2×10^8 MC steps) runs, in order to eliminate “spurious” (nonphysical) metastable states.

Figure 7 shows the corresponding $\mu_H(x_H)$ dependence at $T=500$ K. At this temperature, the solubility limit of H reaches $\sim 1\%$, a result reasonably agreeing with the experimental estimations³ of $\sim 0.2\%$. Beyond this limit, the system directly switches towards (γ') ZrH_{1-x} ($x_H \approx 42\%$), which thus appears as the first ordered compound with significant bulk stability. For a narrow range of μ_H , the α - γ' two-phase

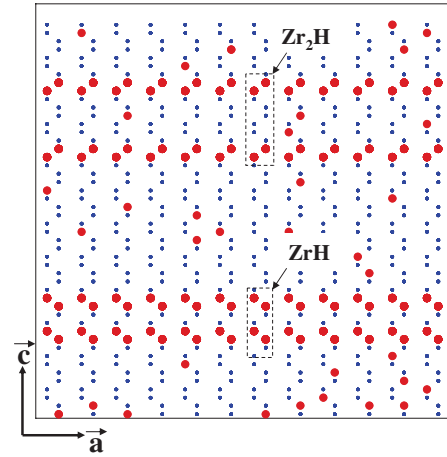


FIG. 8. (Color online) Typical $\zeta/\alpha/\gamma'$ lamellar H arrangement obtained at 500 K for a Monte Carlo simulation (see text for details), the global composition of the system being Zr_3H (H atoms and empty tetrahedral sites are represented by full circles and dots, respectively).

domain is partially occupied by layered structures with global compositions Zr_3H and Zr_2H . However, these structures are not single-phase compounds, but gradually denser pile ups of (0001) H planes, the relative position of these planes inducing layered arrangements of locally α , ζ , and γ' character. Below $x_H=0.5$, the observed lamellar microstructures (Fig. 8) may be described in terms of stacking of double H planes (“biplanes”) along the c axis, as depicted previously by Fig. 6. It should be emphasized that ζZr_2H is not found to form spontaneously, which may be a hint (admitting, from Ref. 4, the existence of ζ particles in bulk form) that the stability of ζ depends on weak and long-range (elastic) interactions, which are not accounted for by the present short-range CE model. These low interactions should be responsible for the arrangements of the aforementioned H biplanes, possibly contributing to the relative stability of γ' and ζ . However, the good agreement between the CE and *ab initio* results (Fig. 5) suggests that the present modeling grasps the essential part of the energetics of the H-Zr system, consisting in strong interactions within the basal plane and leading to biplane formation. For larger H contents, the finite-temperature simulation also confirms the stability of a bulk phase with composition Zr_2H_3 , having the characteristics of a strongly ordered compound and showing a dissymmetric behavior (off stoichiometry only for H excess). It should be noted that the possible existence of Zr_2H_3 is a prediction of the CE modeling, which would be fruitfully confronted with experimental measurements of the composition within hydrides.

As mentioned above, the equilibrium δ (CaF_2) Zr_2H_{1-x} hydrides are believed to form from γ (fct) ZrH particles. The efforts devoted to understand the formation of these γ particles gave rise to two distinct interpretations, depending on the composition of the preexisting germs which undergo the hcp \rightarrow fct dislocation-induced transformation. Whereas the first hypothesis⁵ admitted for these germs a composition x_H nearly 0.5, recent experiments seem to indicate that a much lower H content is required, with the introduction of a new ζ

compound.⁴ Our work points out the possibility of strong fluctuations of compositions (between Zr_2H and ZrH) in these germs, which, however, are described in all cases by stackings of H biplanes. Another noticeable point concerns the strong stability of Zr_2H_3 , which might be closely related to the appearance of ϵ precipitates, in a way similar to the formation of γ from γ' or ζ . More precisely, a $Zr_2H \rightarrow \epsilon$ sequence might constitute an alternative to the usually proposed $\delta \rightarrow \epsilon$ mechanism.

V. CONCLUSION

In order to shed light on the physical processes of hydride precipitation in zirconium, the aim of the present work was to model the coherent α H-Zr system by cluster methods.

This study evidences the existence of several metastable structures in the composition domain $x_H=0.2-0.65$, which suggests that the formation of stable (δ) or metastable (γ) hydrides is triggered by the emergence of coherent phases, as also shown experimentally. In spite of this wealth of configurations, the most adequate cluster expansions show a remarkable simplicity, implying only a few pairs, and leading to an enhanced stability for layered structures along the c axis (H biplanes). The main energetic properties of the α H-Zr system can thus be conveniently described by short-ranged interactions. However, obtaining more subtle information about the actual arrangement of (0001) H biplanes requires to refine the energy model by including long-range interactions parallel to c , a feature that may be fruitfully described with mixed-basis cluster expansions.

*laurent.holliger@ed.univ-lille1.fr

†alexandre.legris@univ-lille1.fr

‡Author to whom correspondence should be addressed.
remy.besson@univ-lille1.fr

¹Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).

²A. Aladjem, *Solid State Phenom.* **49-50**, 281 (1996).

³E. Zuzek, J. Abriata, A. San-Martin, and F. Manchester, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11**, 385 (1990).

⁴Z. Zhao, J.-P. Morniroli, A. Legris, Y. Khin, L. Legras, and M. Blat-Yriex, *J. Microsc.* **232**, 410 (2008).

⁵G. Carpenter, *Acta Metall.* **26**, 1225 (1978).

⁶J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).

⁷F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys* (Elsevier Science, New York, 1991).

⁸V. Vaithyanathan, C. Wolverton, and L. Q. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125503 (2002).

⁹N. A. Zarkevich and D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **67**, 064104 (2003).

¹⁰P. Narang, G. Paul, and K. Taylor, *J. Less-Common Met.* **56**, 125 (1977).

¹¹A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 045702 (2008).

¹²M. H. F. Sluiter and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **71**, 212201 (2005).

¹³Z. W. Lu, S.-H. Wei, A. Zunger, S. Frota-Pessoa, and L. G. Ferreira, *Phys. Rev. B* **44**, 512 (1991).

¹⁴S. V. Barabash, V. Blum, S. Müller, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **74**, 035108 (2006).

¹⁵D. B. Laks, L. G. Ferreira, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46**, 12587 (1992).

¹⁶S. Müller, L.-W. Wang, A. Zunger, and C. Wolverton, *Phys. Rev. B* **60**, 16448 (1999).

¹⁷M. H. F. Sluiter, C. Colinet, and A. Pasturel, *Phys. Rev. B* **73**, 174204 (2006).

¹⁸V. Blum, G. L. W. Hart, M. J. Walorski, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **72**, 165113 (2005).

¹⁹N. A. Zarkevich and D. D. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 255702 (2004).

²⁰G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).

²¹G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).

²²J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).

²³L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, *Phys. Rev. B* **74**, 075324 (2006).

²⁴M. H. F. Sluiter, Y. Watanabe, D. de Fontaine, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **53**, 6137 (1996).

²⁵V. Blum and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **70**, 155108 (2004).

²⁶G. L. W. Hart and R. W. Forcade, *Phys. Rev. B* **77**, 224115 (2008).

²⁷B. Meyer and M. Fahnle, *Phys. Rev. B* **59**, 6072 (1999).

²⁸R. Besson, A. Legris, and J. Morillo, *Phys. Rev. B* **74**, 094103 (2006).