

Université de Montréal

Étude des propriétés de diffusion des défauts ponctuels  
dans les alliages à haute entropie à l'aide de la  
technique d'activation-relaxation cinétique

par

**Alecsandre Sauvé-Lacoursière**

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.)  
en Physique

23 décembre 2020



# Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

---

Ce mémoire intitulé

## Étude des propriétés de diffusion des défauts ponctuels dans les alliages à haute entropie à l'aide de la technique d'activation-relaxation cinétique

présenté par

**Alecsandre Sauvé-Lacoursière**

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

*Michel Côté*

---

(président-rapporteur)

*Normand Mousseau*

---

(directeur de recherche)

*François Schiettekatte*

---

(membre du jury)



## Résumé

---

Les alliages à haute entropie forment une nouvelle classe de matériaux découverts récemment et démontrant des propriétés physiques et mécaniques très prometteuses. Ces solutions solides à phase unique présentent une grande dureté, une haute résistance à la corrosion, une bonne résistance aux dommages causés par l'irradiation ionique et une phase stable même à température élevée. Pour ces raisons, ils ont attiré l'attention pour plusieurs utilisations potentielles, notamment dans la prochaine génération de réacteurs nucléaires. Dans ce mémoire, nous étudierons la diffusion de défauts ponctuels dans l'alliage de 55Fe-28Ni-17Cr. Ces défauts sont très fréquemment créés par l'irradiation par ion ayant lieu dans les cuves des réacteurs nucléaires. Nous profiterons de l'occasion d'étudier un alliage ayant une microstructure complexe afin d'introduire et de tester une méthode du calcul du taux de transition global et local se basant sur le calcul du facteur pré-exponentiel de la théorie de l'état de transition harmonique (hTST). Ces méthodes sont implantées dans la technique d'activation-relaxation cinétique, une méthode de Monte Carlo cinétique, que nous utiliserons pour réaliser la diffusion de défauts ponctuels dans l'alliage. Nous démontrons une différence importante entre le taux de transition calculé avec et sans hTST qui peut mener à une erreur dans les propriétés calculées de diffusion des défauts. Nous démontrons également que le facteur pré-exponentiel obéit à une anti-loi de compensation de Meyer-Neldel. Le calcul local du facteur pré-exponentiel est étudié et nous démontrons qu'il est capable de reproduire le taux global pour plusieurs événements.

**Mots clés :** Alliage à haute entropie, diffusion, défauts, Monte-Carlo cinétique, théorie de l'état de transition, préfacteur



# Abstract

---

High-entropy alloys are a novel class of materials discovered recently and demonstrating promising physical and mechanical properties. These single-phase solid solutions present a high hardness, a great resistance to corrosion, a good resistance to ion radiation damages and a stable phase even at high temperature. For these reasons they have attracted the attention for numerous potential uses, notably in the next generation of nuclear reactors. In this thesis, we study the diffusion of point defects in the  $55\text{Fe}-28\text{Ni}-17\text{Cr}$  alloy. This kind of defect being very frequently created by irradiation in nuclear reactors. We will also use the occasion of having an alloy with a complex microstructure to add and test a method of computing the transition rate globally and locally based on the computation of the prefactor of the harmonic Transition State Theory (hTST). These additions will be made in the kinetic Activation-Relaxation Technique, a kinetic Monte Carlo method that will be used to study the diffusion of point defects in the alloy. We demonstrate that there is an important discrepancy between the rate computed with and without the hTST that can lead to an error in the computed diffusion properties of defects. We also show that the prefactor obeys an anti Meyer-Neldel compensation law. The local method to compute the prefactor is then studied and proven to be able to reproduce the global rate for a large number of events.

**Keywords :** High-entropy alloy, diffusion, defects, kinetic Monte-Carlo, Transition State Theory, prefactor



# Table des matières

---

Résumé .....	5
Abstract .....	7
Liste des tableaux .....	13
Liste des figures .....	15
Liste des sigles et des abréviations .....	19
Notations .....	21
Remerciements .....	25
Chapitre 1. Introduction .....	27
Chapitre 2. Alliages à haute entropie .....	31
2.1. Caractéristiques principales des HEAs .....	32
2.1.1. Haute entropie .....	32
2.1.2. Importante distorsion du réseau .....	35
2.1.3. Diffusion lente .....	36
2.1.4. Effet coquetel .....	37
2.2. Grandes familles de HEAs .....	37
2.2.1. Les alliages à faible densité .....	38
2.2.2. La famille des métaux précieux .....	38
2.2.3. La famille des composés interstitiaux .....	38

2.2.4.	La famille des métaux de transition 4f.....	38
2.2.5.	La famille des laitons et des bronzes.....	39
2.2.6.	La famille des métaux réfractaires.....	39
2.2.7.	La famille des métaux de transition 3d.....	39
2.3.	Conclusion.....	40
<b>Chapitre 3.</b>	<b>Défauts ponctuels dans les métaux.....</b>	<b>41</b>
3.1.	Les défauts ponctuels.....	42
3.1.1.	Les lacunes.....	42
3.1.2.	Les interstitiels.....	42
3.1.3.	Les substitutionnels.....	44
3.2.	Diffusion de défauts ponctuels.....	44
3.3.	Propriétés des défauts ponctuels.....	46
3.4.	Conclusion.....	48
<b>Chapitre 4.</b>	<b>Théorie de l'état de transition harmonique.....</b>	<b>49</b>
4.1.	Développement mathématique.....	49
<b>Chapitre 5.</b>	<b>Méthode sélectionnée et systèmes étudiés.....</b>	<b>55</b>
5.1.	Méthodes numériques pour l'étude de la diffusion de défauts.....	56
5.1.1.	Méthodes <i>ab initio</i> .....	56
5.1.2.	Dynamique moléculaire.....	57
5.1.3.	Monte-Carlo cinétique.....	58
5.2.	La technique d'activation-relaxation cinétique.....	59
5.2.1.	Classification topologique.....	60

5.2.2.	La technique d'activation-relaxation nouveau.....	62
5.2.3.	Monte-Carlo cinétique .....	65
5.3.	Calcul du préfacteur .....	67
5.4.	Systèmes étudiés.....	68
5.4.1.	Silicium cristallin .....	69
5.4.2.	Alliage à haute entropie.....	70
5.5.	Potentiel interatomique .....	72
5.5.1.	Potentiel EAM.....	72
5.5.2.	Choix du potentiel EAM.....	73
<b>Chapitre 6.</b>	<b>Convergence du préfacteur local et temps de calcul .....</b>	<b>77</b>
6.1.	Convergence du préfacteur calculé localement .....	77
6.2.	Temps utilisé par la méthode .....	84
6.3.	Conclusion.....	86
<b>Chapitre 7.</b>	<b>Diffusion d'une lacune dans le 55Fe-28Ni-17Cr .....</b>	<b>89</b>
7.1.	Calcul du préfacteur avec la méthode globale .....	89
7.2.	Convergence du préfacteur calculé localement .....	100
7.3.	Diffusion d'une lacune dans le 55Fe-28Ni-17Cr .....	103
7.4.	Conclusion.....	110
<b>Chapitre 8.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>113</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>117</b>
<b>Annexe A.</b>	<b>Calcul du potentiel chimique .....</b>	<b>121</b>



## Liste des tableaux

---

2.1	Entropie d'une solution solide contenant $N$ espèces atomiques en concentration équimolaire .....	34
7.1	Taux avec préfacteur constant et avec préfacteur local pour deux barrières proches	106
A.1	Potentiel chimique des différentes espèces atomiques composant notre alliage ....	122



## Liste des figures

---

2.1	Entropie (en multiple de la constante des gaz parfaits) d'une solution solide ternaire en fonction de la concentration de chaque espèce.....	33
2.2	Déplacement des atomes par rapport à leur position attendue dans un cristal parfait dans une solution solide composée à 55% de fer, 28% de nickel et 17% de chrome.....	36
3.1	Défauts ponctuels dans les métaux.....	43
3.2	Deux mécanismes pour la diffusion d'impuretés dans un cristal.....	45
4.1	Projection bidimensionnelle de la surface d'énergie potentielle d'un solide.....	51
5.1	Illustration de la classification topologique d'ART-c utilisant NAUTY.....	62
5.2	Organigramme de la technique d'activation-relaxation nouveau.....	64
5.3	Organigramme de la technique d'activation-relaxation cinétique.....	66
5.4	Deux régions utilisées lors du calcul local du préfacteur.....	69
5.5	Résultat de la stabilité du potentiel 2011 de Bonny après 14 784 échanges atomiques acceptés.....	74
5.6	Résultat de la stabilité du potentiel 2013 de Bonny après 5330 échanges atomiques acceptés.....	75
6.1	Préfacteur calculé localement dans le silicium en fonction du nombre d'atomes dans la région interne lorsque la méthode fonctionne bien.....	79

6.2	Préfacteur calculé localement dans le silicium en fonction du nombre d'atomes dans la région interne lorsque la méthode a un moins bon succès .....	80
6.3	Erreur relative moyenne du calcul du taux avec préfacteur local dans le silicium en fonction du nombre d'atomes dans la région interne .....	81
6.4	Taux de succès de la méthode locale pour le calcul du préfacteur en fonction du nombre d'atomes dans la région interne .....	83
6.5	Préfacteur calculé localement dans le silicium sans condition frontière périodique en fonction du nombre d'atomes dans la région interne .....	84
6.6	Préfacteur calculé localement dans le silicium sans condition frontière périodique en fonction du nombre d'atomes dans la région interne .....	86
7.1	Taux de transition calculé avec le préfacteur obtenu dans le cadre de la théorie de l'état de transition harmonique en fonction du taux de transition calculé à l'aide du préfacteur constant .....	91
7.2	Histogramme de la distribution des énergies d'activation trouvées lors du premier pas KMC de 22 lacunes .....	93
7.3	Préfacteur calculé dans le cadre de la hTST en fonction de la barrière d'énergie .	94
7.4	Préfacteur de la théorie de l'état de transition harmonique en fonction de la pression locale au point de selle .....	96
7.5	Préfacteur calculé dans le cadre de la hTST en fonction de la barrière d'énergie où les points sont colorés en fonction du nombre de premiers voisins de fer .....	98
7.6	Préfacteur calculé dans le cadre de la hTST en fonction de la barrière d'énergie où les points sont colorés en fonction du nombre de premiers voisins de nickel ...	99
7.7	Préfacteur calculé dans le cadre de la hTST en fonction de la barrière d'énergie où les points sont colorés en fonction du nombre de premiers voisins de chrome..	100

7.8	Préfacteur hTST en fonction de l'énergie de formation de la lacune.....	101
7.9	Préfacteur calculé localement dans l'HEA en fonction du nombre d'atomes dans la région interne .....	102
7.10	Déplacement au carré en fonction du pas Monte Carlo lors de la simulation avec préfacteur calculé localement.....	105
7.11	Déplacement au carré en fonction du pas Monte Carlo lors de la simulation avec préfacteur constant .....	106
7.12	Déplacement au carré en fonction du temps simulé lors de la simulation avec préfacteur calculé localement.....	108
7.13	Déplacement au carré en fonction du temps simulé lors de la simulation avec préfacteur constant .....	109



## Liste des sigles et des abréviations

---

Å	Angström (unité de distance)
ART-c	Technique d'activation-relaxation cinétique
ART-n	Technique d'activation-relaxation nouveau
CCA	Alliage complexe concentré (de l'anglais Complex Concentrated Alloy)
CFC	Cubique face centrée
CSA	Alliage solide concentré (de l'anglais Concentrated Solid Alloy)
EAM	Méthode de l'atome intégré (de l'anglais Embedded Atom Method)
eV	Électronvolt (unité d'énergie)
HCP	Empilement compact hexagonal (de l'anglais Hexagonal Close-Packed)
HEA	Alliage à haute entropie (de l'anglais High-Entropy Alloy)

hTST	La théorie de l'état de transition harmonique (de l'anglais harmonic Transition State Theory)
K	Kelvin (unité de température)
KMC	Monte-Carlo cinétique
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
MD	Dynamique moléculaire (de l'anglais Molecular Dynamics)
MPEA	Alliage à éléments principaux multiples (de l'anglais Multi-Principal Element Alloy)
MRM	Méthode du taux moyen (de l'anglais Mean Rate Method)
NAUTY	No AUTomorphisms, Yes? (méthode numérique)

## Notations

---

$\Gamma$	Un taux de transition
$\gamma$	Une fonction cumulative des taux de transition
$\Delta F$	Une différence d'énergie libre de Helmholtz
$\Delta S$	Une différence d'entropie
$\Delta t$	Un pas de temps
$\mu$	Un potentiel chimique
$\nu$	Une fréquence
$\nu_{cst}$	Le préfacteur constant
$\nu_{hTST}$	Le préfacteur calculé globalement à l'aide de la hTST
$\nu_{local}$	Le préfacteur calculé localement à l'aide de la hTST
$\Phi$	Un potentiel
$\rho$	Une densité

$\vec{a}$	Un vecteur d'accélération
$C$	Une concentration
$D$	Un coefficient de diffusion
$E$	Une énergie
$E_a$	Une énergie d'activation
$E_f$	Une énergie de formation
$F$	Une énergie libre de Helmholtz
$F_\alpha$	Une fonction décrivant l'énergie pour placer un atome dans un nuage électronique
$\vec{F}$	Un vecteur de forces
$G$	Une énergie libre de Gibbs
$g_I$	Un facteur géométrique
$H$	Une enthalpie
$k_B$	La constante de Boltzmann
$m$	Une masse
$P$	Une pression

$R$	La constante des gaz parfaits
$r_{ij}$	Une distance entre un atome $i$ et $j$
$S$	Une entropie
$T$	Une température
$t$	Un temps
$u$	Un nombre aléatoire compris entre 0 (inclus) et 1 (exclus)
$V$	Un potentiel
$\vec{x}$	Un vecteur de positions



## Remerciements

---

Je tiens d'abord à remercier Normand Mousseau de m'avoir donné la chance de réaliser un stage et une maîtrise dans son groupe de recherche. Je sais que je ne suis pas l'étudiant le plus facile à diriger et je tiens à souligner sa très grande patience. Je tiens également à souligner ses précieux conseils et sa grande disponibilité. Malgré son horaire chargé, il trouve toujours une manière de prendre du temps pour ses étudiants et ses étudiantes.

Je remercie également les personnes que j'ai côtoyées dans le groupe durant mon stage et ma maîtrise. Particulièrement, Mickaël Trochet qui m'a prodigué un grand nombre de conseils durant mon stage et qui a su grandement m'impliquer dans son projet de recherche et Simon Gelin pour les multiples et très intéressantes discussions sur le préfacteur et son calcul ainsi que sur ses travaux sur la loi de Meyer-Neldel.

Je tiens également à remercier Maude Marien-Demers pour son soutien et son support moral même lorsque ça n'allait pas au meilleur de la forme de son côté. Je la remercie également pour la révision de ce document qui, sans son aide, contiendrait un nombre considérable de coquilles.

Finalement, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu de près ou de loin et qui m'ont accompagné durant ce parcours mouvementé.



# Chapitre 1

---

## Introduction

L'étude des propriétés physiques et mécaniques des matériaux ainsi que la recherche de matériaux novateurs présentant des propriétés nouvelles constituent un domaine de recherche important en physique. En effet, l'amélioration de plusieurs technologies existantes ainsi que le développement de nouvelles technologies requièrent que nous repoussions constamment les frontières de notre compréhension des propriétés des matériaux que nous utilisons. Nous pouvons penser à la prochaine génération de centrales nucléaires qui demande un développement de matériaux présentant une meilleure dureté, une meilleure résistance à la corrosion et une meilleure résistance aux défauts créés par les bombardements de particules dus aux désintégrations nucléaires. À cet effet, il est nécessaire de comprendre la dynamique des défauts dans les alliages qui serviront à la production de cette prochaine génération de centrales. D'une part, il est extrêmement difficile d'obtenir des alliages parfaits et les défauts qui sont présents initialement dans l'alliage jouent un rôle important dans les propriétés physico-mécaniques de ces alliages[1]. D'autre part, il est important de comprendre la dynamique des défauts créés lors de l'irradiation par des ions dans les cuves des centrales afin de prédire correctement le vieillissement des matériaux utilisés.

Les alliages à haute entropie (HEAs) forment une classe de matériaux novateurs présentant des propriétés intéressantes pour une utilisation dans les réacteurs nucléaires. En effet, ces solutions solides composées de deux espèces atomiques ou plus en composition proche équimolaire présentent des propriétés avantageuses particulièrement en ce qui a trait à leur

résistance aux défauts causés par les bombardements ioniques. Nous pouvons également noter qu'une forte concentration de nickel et de chrome dans un alliage avec du fer ont été liées à une plus grande dureté et une meilleure résistance à la corrosion[2]. Plusieurs éléments ont été énoncés[3] dans la littérature afin d'expliquer ces propriétés soit l'effet coquetel, la haute entropie de ces alliages, le haut niveau de stress présent dans le réseau cristallin ainsi qu'une diffusion très lente. Bien que certains travaux aient pu constater que la diffusion est en effet plus lente dans ces alliages que dans les alliages traditionnels (lire non concentrés)[4], le mécanisme sous-jacent menant à cette lente diffusion n'a pas été étudié. De plus, les effets provenant de la grande distorsion du réseau sur la diffusion sont encore inconnus à ce jour.

Afin d'étudier directement ces mécanismes à l'échelle atomique, les simulations numériques constituent un outil intéressant. Elles permettent en effet de suivre des atomes individuels, chose qui est impossible à réaliser avec des outils expérimentaux. De plus, le développement continu des méthodes numériques servant à simuler les matériaux ainsi que les capacités de calcul toujours plus grandes des ordinateurs nous permettent de simuler des cellules cristallines plus en plus grandes et sur des temps de plus en plus longs. C'est notamment le cas avec certaines méthodes de Monte-Carlo cinétique (KMC) qui permettent de simuler la diffusion de défauts sur des temps pouvant atteindre quelques secondes et nous permettent d'étudier la cinétique des défauts à l'échelle atomique[5]. Ces méthodes basées sur les chaînes de Markov doivent calculer le taux de transition entre deux maillons connectés de la chaîne afin de faire avancer l'horloge de la simulation correctement. Ce calcul est souvent réalisé dans le cadre de la Théorie de l'état de transition harmonique (hTST) qui fait intervenir une fréquence d'essai pour un saut entre deux mailles. Traditionnellement, cette fréquence d'essai (aussi appelée facteur pré-exponentiel ou simplement préfacteur) est considérée comme étant une constante valant  $10^{13} s^{-1}$ . Or, bien qu'il soit connu depuis des années que ce facteur ne soit pas une constante[6], rares sont les travaux qui n'utilisent pas sa version constante tout de même.

Dans ce mémoire, je consacrerai les chapitres 2, 3 et 4 à une introduction aux alliages à haute entropie, aux défauts ponctuels dans les métaux et à la théorie de l'état de transition

harmonique. Par la suite, le chapitre 5 sera consacré à la présentation de quelques groupes de méthodes permettant l'étude qui nous concerne, à la présentation de la méthode choisie et des systèmes qui seront étudiés (le  $^{55}\text{Fe}$ - $^{28}\text{Ni}$ - $^{17}\text{Cr}$  et le silicium cristallin). Ce chapitre traitera également du choix du potentiel interatomique et de l'implémentation de la méthode permettant le calcul global et local du facteur pré-exponentiel. Le chapitre 6 traitera des résultats obtenus lors des tests servant à valider la méthode de calcul locale du préfacteur dans un système de silicium cristallin. Une fois validée, la méthode sera appliquée au un alliage à haute entropie avec une lacune et les résultats seront présentés au chapitre 7. Un dernier chapitre clôturera ce mémoire en résumant les résultats nouveaux et certaines perspectives des présents travaux.



# Chapitre 2

---

## Alliages à haute entropie

Le terme alliage à haute entropie (HEA) est apparu pour la première fois dans un article de Yeh en 2004[7]. Ce dernier définit les HEAs comme des alliages composés de cinq espèces atomiques ou plus dans des concentrations allant de 5 à 35% du nombre d'atomes total. Plus tard, il précisa qu'un alliage à haute entropie doit respecter  $S \geq 1.5R$ , où  $S$  représente l'entropie de la solution solide où  $R$  représente la constante des gaz parfaits[8]. La grande entropie de mélange de la solution solide serait alors la principale responsable de la stabilisation de cette phase plutôt qu'une phase intermétallique en minimisant l'énergie libre de Gibbs[3].

Depuis ce premier article, d'autres termes sont apparus afin de désigner ces alliages en retirant l'accent de leur haute entropie. Une idée derrière la conception de ces alliages est alors mise de l'avant, soit l'exploration de l'immense région inexplorée de l'espace de phase des alliages comportant plusieurs espèces principales. Dans cette optique, des termes comme alliages à éléments principaux multiples (MPEAs), alliages solides concentrés (CSAs), alliages complexes concentrés (CCAs), alliages équimolaires ou alliages sans base sont apparus et peuvent être utilisés de manière plus ou moins interchangeable avec alliages à haute entropie[9]. En général, le terme alliage à haute entropie est conservé pour les alliages répondant au critère entropique de la définition originale ou pour les alliages ayant comme objectif d'obtenir une phase unique de solution solide.

## 2.1. Caractéristiques principales des HEAs

Plusieurs effets importants ont été proposés par Yeh[8] afin de différencier les alliages classiques (alliages à un élément principal) des alliages à haute entropie. Au nombre de quatre, ces effets sont la grande entropie du système, la forte distorsion du réseau cristallin, la diffusion lente et l'effet coquetel. Les prochaines sections présenteront chacune de ces hypothèses et résumeront certains résultats quant à leur preuve.

### 2.1.1. Haute entropie

La première caractéristique des HEAs est sa haute entropie. Il a été proposé que la grande différence d'entropie ( $S$ ) entre la solution solide du système et sa phase intermétallique diminue l'énergie libre de Gibbs ( $G$ ) du système. En effet, lorsque la température ( $T$ ) est suffisamment élevée la contribution entropique à l'énergie libre de Gibbs

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

domine et stabilise la phase ayant la plus grande entropie ( $S$ ).

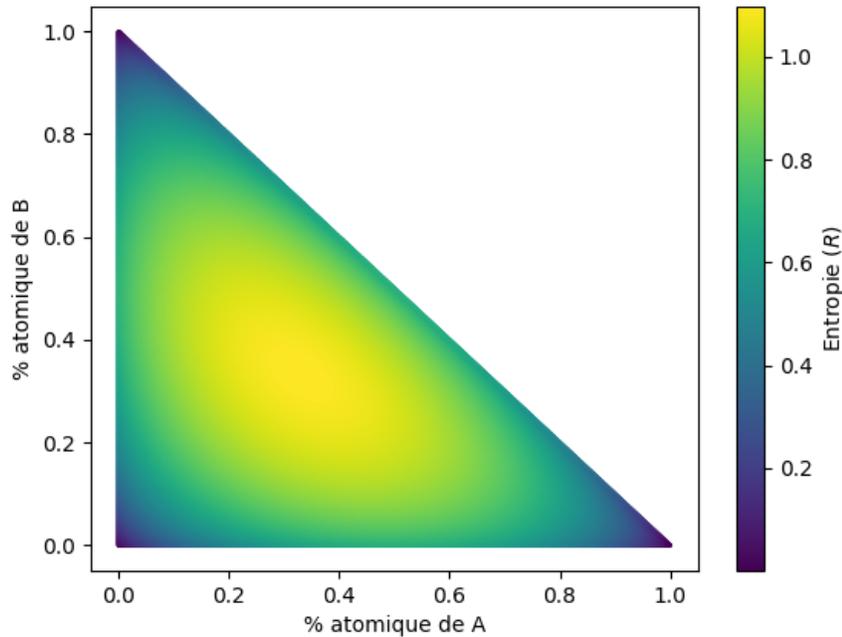
Pour une distribution d'atomes aléatoire sur un réseau, nous pouvons utiliser la formule de l'entropie de Boltzmann

$$S^{SS} = R \sum C_i \ln C_i \quad (2.2)$$

où  $S^{SS}$  est l'entropie de la solution solide,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$ . De cette dernière formule, nous pouvons aussi trouver le changement d'entropie pour une mixture de  $N$  composantes ayant la même concentration et obtenir

$$S^{SS} = R \ln N. \quad (2.3)$$

De plus, c'est lorsque tous les composés du système sont en concentration équimolaire que nous pouvons obtenir une valeur maximale pour l'entropie du système[10] tel que l'on peut le voir à la figure 2.1.



**Fig. 2.1.** Entropie (en multiple de la constante des gaz parfaits) d’une solution solide ternaire en fonction de la concentration de chaque espèce. Nous pouvons voir que le maximum est atteint lorsque la solution solide est en composition équimolaire.

Quelques valeurs d’entropie pour des mélanges équimolaires de  $N$  espèces atomiques sont disponibles dans le tableau 2.1. Nous pouvons voir que les deux définitions des HEAs se rencontrent lorsque le cristal contient 5 espèces atomiques, dans ce cristal la différence d’entropie de la solution solide dépasse la valeur de  $1.5R$  mentionnée par Yeh lorsque la concentration de chaque espèce est la même. Or, avoir 5 espèces atomiques ne garantit pas que l’on obtienne une différence d’entropie de plus de  $1.5R$ . En effet, un cristal avec 5 espèces ayant respectivement des concentrations de 5, 5, 20, 35 et 35% respecte la première définition, mais comme  $\Delta S_{mix} = 1.356R$  le second critère n’est pas respecté. Afin de vérifier si la seconde partie de la définition est vérifiée, il faut correctement calculer l’entropie de chaque système. Les entropies présentées aux équations 2.2 et 2.3 ne calculent que la partie configurationnelle de l’entropie. Or, d’autres contributions – telles que l’entropie vibrationnelle, électronique ou magnétique – peuvent avoir un impact significatif sur l’entropie bien qu’elles soient généralement considérées comme négligeables et ignorées[9]. Malheureusement, bien que des

N	1	2	3	4	5	6	7
$S^{SS}$	0	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R	1.95R

**Tableau 2.1.** Entropie d’une solution solide contenant  $N$  espèces atomiques en concentration équimolaire. Nous pouvons remarquer que pour ce genre de composé, le critère entropique pour être un alliage à haute entropie, est atteint lorsqu’il y a 5 espèces atomiques et plus dans le système.

modèles simples puissent calculer l’entropie configurationnelle d’une solution solide, ce n’est pas le cas pour les composés intermétalliques de même que les contributions additionnelles à l’entropie mentionnées précédemment.

Bien que l’entropie de la solution solide puisse stabiliser cette phase, il est toutefois faux de supposer que tous les alliages à élément principal multiple seront des solutions solides. Comme présenté à l’équation 2.1, il faut également considérer l’enthalpie ( $H$ ) du système afin de calculer l’énergie libre de Gibbs. En effet, bien que l’enthalpie d’une solution solide idéale soit nulle, il a été démontré que plus de 85% des solutions solides étudiées dans un article scientifique ne sont pas idéales. Qui plus est, l’enthalpie d’une solution solide peut même être positive alors que celle des composés intermétalliques est négative[9]. Ce faisant, l’enthalpie des différentes phases possibles peut faire compétition à l’entropie de la solution solide. Ainsi, il est possible de trouver des MPEAs en phase unique intermétallique ou même possédant une combinaison de phases intermétalliques avec ou sans phase en solution solide.

Un argument concernant le fait que les alliages à haute entropie ne respectent pas la règle des phases de Gibbs serait que la règle n’est pas respectée à cause de la forte entropie de ces alliages et stabilise un nombre réduit de phases[11]. En effet, la règle des phases de Gibbs stipule qu’une substance en équilibre thermodynamique a un nombre de phases ( $p$ ) maximal en coexistence qui dépend du nombre d’espèces atomiques ( $n$ ) et du nombre de degrés de liberté ( $f$ ). À pression constante, cette règle est

$$p = n - f + 1. \tag{2.4}$$

Or, il est important de mentionner que la valeur de  $p$  attendue est une limite maximale au nombre de phases en coexistence qui peuvent être obtenues dans une substance. Cette règle

ne précise pas le nombre de phases totales que doit posséder la substance et ne mentionne pas qu'une substance doit avoir un point où  $p$  phases sont en coexistences[9]. Par conséquent, cet argument ne peut pas servir à prouver la haute entropie du système et son effet sur le nombre réduit de phases observées.

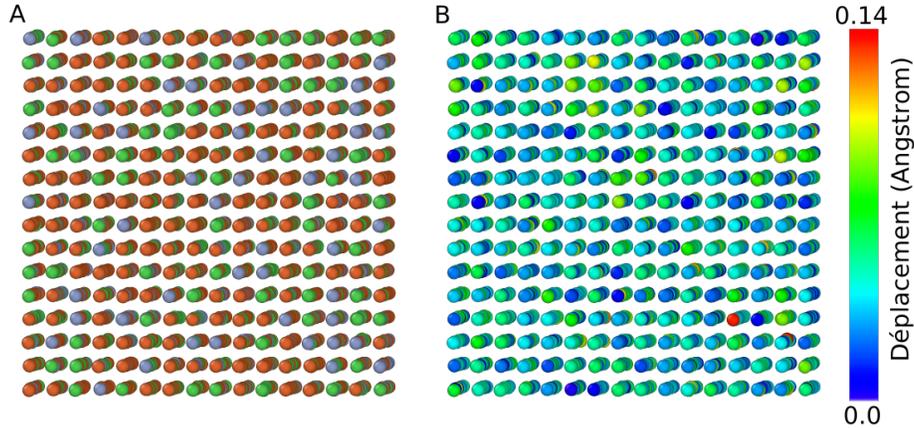
Ce faisant, bien que le nom de ces alliages indique que leur entropie soit élevée, l'effet exact de cette entropie sur ce type d'alliage est difficile à mesurer et prédire. De plus, malgré une entropie élevée, plusieurs de ces alliages présentent également des enthalpies très faibles venant complexifier la prédiction des phases stables.

### 2.1.2. Importante distorsion du réseau

Le grand nombre de composantes et la différence de tailles entre celles-ci peuvent créer une importante distorsion dans le réseau[12]. L'assemblage aléatoire d'atomes dans une solution solide peut créer un déplacement considérable des atomes de leur position cristalline en fonction des voisins présents. Ainsi, le cristal obtenu sera composé d'une très grande variété d'environnements locaux. Cette variété d'environnements locaux et le déplacement des atomes de leur position cristalline pourront également être influencés par le nombre de voisins désirés par chaque espèce atomique ou sa structure cristalline préférée. À la figure 2.2B, nous pouvons voir un exemple de ce genre de distorsion du cristal. Dans cette instance, le pic de la distribution des déplacements se trouve à 0.04 Å.

Ces distorsions du réseau sont supposées être nettement plus grandes que dans les alliages traditionnels et être responsables, entre autres, de l'augmentation de la dureté de ces matériaux ou de la réduction de leur conductivité électrique et thermique[4]. Cette distorsion du réseau pourrait également être à l'origine de certains excès d'entropie qui peuvent être observés dans certains HEAs.

Malheureusement, prouver que la distorsion du réseau est responsable de l'augmentation ou de la réduction de certaines propriétés physiques ou mécaniques d'un système et isoler son effet est ardu et la chose reste à faire. Par exemple, une grande différence entre les espèces atomiques pourrait causer une augmentation de la dureté de l'alliage de même que



**Fig. 2.2.** Solution solide composée à 55% de fer, 28% de nickel et 17% de chrome. A) Les atomes sont colorés selon leur type soit rouge pour le fer, vert pour le nickel et bleu pour le chrome. B) Les atomes sont colorés selon leur déplacement par rapport à leur position attendue dans un cristal parfait.

la structure électronique locale complexe et variée de ces systèmes pourrait influencer la conductivité électrique. Toutefois, quelques papiers sont arrivés à une conclusion opposée à cette hypothèse lorsqu'ils ont tenté de trouver des preuves qu'un réseau grandement déformé mène à une augmentation de la dureté de l'alliage[13, 14].

### 2.1.3. Diffusion lente

Il a été proposé que la diffusion est particulièrement lente dans les HEAs, du moins qu'elle soit en général plus lente que dans un alliage traditionnel. Considérant qu'un taux de diffusion nettement plus petit devrait affecter grandement le vieillissement de matériaux dans certaines conditions, le taux de croissance de joints de grains ou simplement la vitesse d'une transformation de phase, il apparaît évident que mieux comprendre et valider cette hypothèse a un intérêt important.

Il faut noter, toutefois, que cette hypothèse se base sur plusieurs observations indirectes impliquant la diffusion, telle que des transformations de phase lentes lors d'une chauffe du matériau, la formation de nanostructures lors de la solidification de certains alliages ou même une énergie d'activation plus élevée dans ce genre de systèmes[4, 15]. Malheureusement, les résultats étudiant directement la diffusion sont rares. De plus, l'interprétation des

observations secondaires nommées précédemment est toujours sujette à discussion. Certains résultats tendent même à démontrer que la diffusion ne serait pas particulièrement plus lente dans ce genre d'alliages que dans un alliage traditionnel[9].

Notons également qu'une définition ou qu'un critère afin de classer diffusion en « lente » ou « rapide » n'est pas disponible dans la littérature. L'élaboration d'un tel critère pourra possiblement être développée au fur et à mesure que les résultats d'études directes sur la diffusion dans ces alliages se multiplieront.

#### **2.1.4. Effet coquetel**

Proposé en 2003 par Ranganathan[16], l'effet coquetel mentionne simplement que les propriétés de l'alliage final ne peuvent pas être prédites à partir des propriétés de ses composantes. En effet, plusieurs propriétés de l'alliage dépendent des multiples synergies qui peuvent se manifester entre les différentes composantes de l'alliage. Cet effet peut déjà être observé dans les alliages traditionnels. Toutefois, considérant le plus grand nombre d'éléments principaux dans les HEAs, cet effet est plus soutenu dans ce genre d'alliages que dans les traditionnels. Ces propriétés émergentes peuvent provenir de plusieurs types d'interactions telles que la structure électronique ou la microstructure du système et peuvent même dépendre de divers paramètres et ce de manière non-linéaire. Les environnements locaux diversifiés des HEAs peuvent également grandement influencer les propriétés macroscopiques du produit final.

## **2.2. Grandes familles de HEAs**

Plus de 400 alliages complexes concentrés ont été rapportés dans la littérature à ce jour. Dans une revue de littérature, Miracle et Senkov[9] ont séparé ces alliages en sept grandes familles : la famille des alliages à faible densité, celle des métaux précieux, celle des composés interstitiaux, la famille des métaux de transition 4f, la famille des laitons et bronzes, celle des métaux réfractaires et, finalement, la famille des métaux de transition 3d. Dans cette revue, Miracle et Senkov présentent les principaux éléments utilisés dans ces alliages et résument

brièvement leur utilisation ainsi que la raison pour laquelle ils sont des sujets de la recherche scientifique. Parmi ces familles, les cinq premières sont apparues au cours des cinq dernières années et peu de littérature existe à leur sujet jusqu'à présent. À l'inverse, la famille des métaux de transition 3d est celle qui est la plus vieille et la plus étudiée des sept.

### **2.2.1. Les alliages à faible densité**

La famille des alliages à faible densité est née du besoin de matériaux plus légers, mais tout aussi résistants de l'industrie aérospatiale. Ces alliages sont typiquement formés d'aluminium, de béryllium, de lithium, de magnésium de scandium, de silicium, d'étain, de titane et de zinc[9]. C'est une famille difficile à produire en laboratoire principalement à cause de la grande variété de points de fusion et d'ébullition des composantes de ce type d'alliage.

### **2.2.2. La famille des métaux précieux**

Cette famille est composée d'au moins quatre éléments parmi l'argent, l'or, le cobalt, le chrome, le cuivre, le nickel, le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium[9]. C'est une famille d'alliage qui a été créée principalement pour leur qualité catalytique.

### **2.2.3. La famille des composés interstitiaux**

Cette famille comprend les alliages ayant une proportion significative de bore, de carbone ou d'azote[9]. Ces trois éléments sont présents dans un alliage ayant une forte proportion de métaux de transition 3d. Ces alliages font partie d'une famille distincte, car le bore, le carbone et l'azote ont un effet important sur la structure microscopique de l'alliage. De plus, ces alliages sont plus souvent destinés à faire des couches minces plutôt que la masse du matériau.

### **2.2.4. La famille des métaux de transition 4f**

La famille des métaux de transition 4f contient des éléments de la famille des lanthanides comme le dysprosium (Dy), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb) et le thulium (Tm)[9]. Afin

de faire partie de cette famille, quatre de ces éléments doivent être présents dans l'alliage. De plus, cette famille contient en général de l'yttrium. Cette famille n'a pas encore d'application concrète, mais nourrit plutôt le désir, jusqu'à présent purement scientifique, de découvrir des alliages à haute entropie étant une solution solide composée d'une seule phase hexagonale compacte (hcp).

### **2.2.5. La famille des laitons et des bronzes**

Les laitons et les bronzes sont deux groupes d'alliages très utilisés depuis environ 5000 ans qui sont présents sous une vaste gamme d'alliages précis. On ajoute au cuivre, à l'étain et au zinc déjà utilisés dans les alliages de bronze et de laiton des atomes d'aluminium, de manganèse et de nickel[9]. La recherche entourant ces substances a pour but d'étendre le nombre d'alliages disponibles dans ces deux familles initiales avec de nouveaux composés présentant de meilleures résistances.

### **2.2.6. La famille des métaux réfractaires**

Les alliages de cette famille sont en général créés dans le but d'obtenir des substances présentant des résistances élevées ainsi qu'une phase stable à haute température. Plusieurs applications potentielles de ces alliages se trouvent dans l'industrie aérospatiale. Pour faire partie de cette famille, un alliage doit être composé minimalement de quatre des neuf éléments réfractaires suivants : Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W et Zr[9]. Par ailleurs, dans le but de diminuer la densité de ses alliages, ils peuvent également contenir de l'aluminium ou du silicium.

### **2.2.7. La famille des métaux de transition 3d**

De loin la famille d'HEAs la plus étudiée, cette famille comprend les alliages à haute entropie composés d'au moins quatre éléments entre l'aluminium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le nickel, le titane et le vanadium[9]. L'alliage de Cantor, le CoCrFeMnNi en composition équimolaire, est probablement l'alliage à haute entropie le plus

étudié depuis son apparition en 2004. C'est également un alliage modèle du HEA présentant une phase unique en solution solide ce qui peut certainement contribuer à sa popularité.

Une seconde partie de la popularité de ces alliages peut également être expliquée par le fait que plusieurs HEAs de cette famille forment une extension des aciers inoxydables utilisés de nos jours. Les principaux éléments constituant les aciers inoxydables soit le chrome, le fer, le manganèse et le nickel sont tous utiles pour produire des composés de cette famille. Ainsi, cette famille est en partie composée de superalliages d'acier inoxydable. De la même façon, cette famille contient une extension des alliages traditionnels à base de nickel. Ces alliages présentent également de meilleures résistances que leurs contreparties traditionnelles et peuvent souvent être utilisés à des températures plus élevées.

## **2.3. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons défini les alliages à haute entropie et avons exposé leurs différents noms. Nous avons brièvement décrit les caractéristiques principales différenciant ce genre d'alliage des alliages traditionnels. Ces caractéristiques devant encore être validées ou infirmées par des études plus poussées, nous avons présenté quelques études les validant ainsi que quelques-unes les révoquant. Par la suite, nous avons défini sept grandes familles d'alliages à haute entropie. Ces familles ont été définies en fonction des éléments composant les alliages et l'intérêt de leur recherche a été démontré.

Le choix de l'alliage à l'étude dans le cadre de ce mémoire sera exposé au chapitre 5 en s'appuyant sur les informations contenues dans ce chapitre.

# Chapitre 3

---

## Défauts ponctuels dans les métaux

Il est pratiquement impossible de produire des cristaux ne contenant aucun défaut et nous savons que les défauts influencent les propriétés physico-mécaniques des systèmes dans lesquels ils se trouvent. Toutefois, bien qu'ils soient nommés « défauts », ils n'influencent pas nécessairement les propriétés des matériaux négativement. Par exemple, les dislocations augmentent grandement la plasticité des matériaux, c'est-à-dire leur capacité à se déformer sans casser et garder leur forme finale. Plusieurs livres, chapitres de livre ou articles scientifiques ont été consacrés à ce sujet[**17, 18, 19**]. La diffusion des divers défauts et leurs interactions peuvent également influencer les propriétés des solides.

Les défauts peuvent être séparés en quatre groupes en fonction de leur dimensionnalité. Le premier groupe est composé des défauts zéro-dimensionnels (ou défauts ponctuels) c'est-à-dire les lacunes, les défauts interstitiels et les défauts substitutionnels. Le second groupe consiste en des défauts uni-dimensionnels et comprend les dislocations. Le troisième groupe, les défauts bi-dimensionnels, comprend les joints de grains. Finalement, le dernier groupe est composé des défauts tri-dimensionnels, des amas de défauts interstitiels ou de lacunes.

Lors de l'irradiation d'un solide par des ions, plusieurs défauts sont créés lorsque les ions frappent les atomes. Plusieurs de ces défauts sont des défauts ponctuels. Par exemple, un ion peut frapper un atome du réseau avec assez de force pour que l'atome soit déplacé hors de sa position cristalline créant d'un seul coup une lacune et un défaut interstitiel[**20**]. De plus, l'ion s'il ne parvient pas à sortir du cristal deviendra possiblement lui-même un défaut

du cristal. Comme ce mémoire porte sur l'étude des défauts ponctuels nous les définirons et nous les présenterons les principales propriétés de ceux-ci au cours de ce chapitre.

## 3.1. Les défauts ponctuels

### 3.1.1. Les lacunes

À température nulle, dans un cristal sans défaut, tous les atomes sont sur des sites cristallins. Une lacune, comme nous pouvons le voir à la figure 3.1, représente un site cristallin inoccupé. À température finie ce défaut apparaît naturellement dans les cristaux. Sa concentration peut alors être exprimée comme[21]

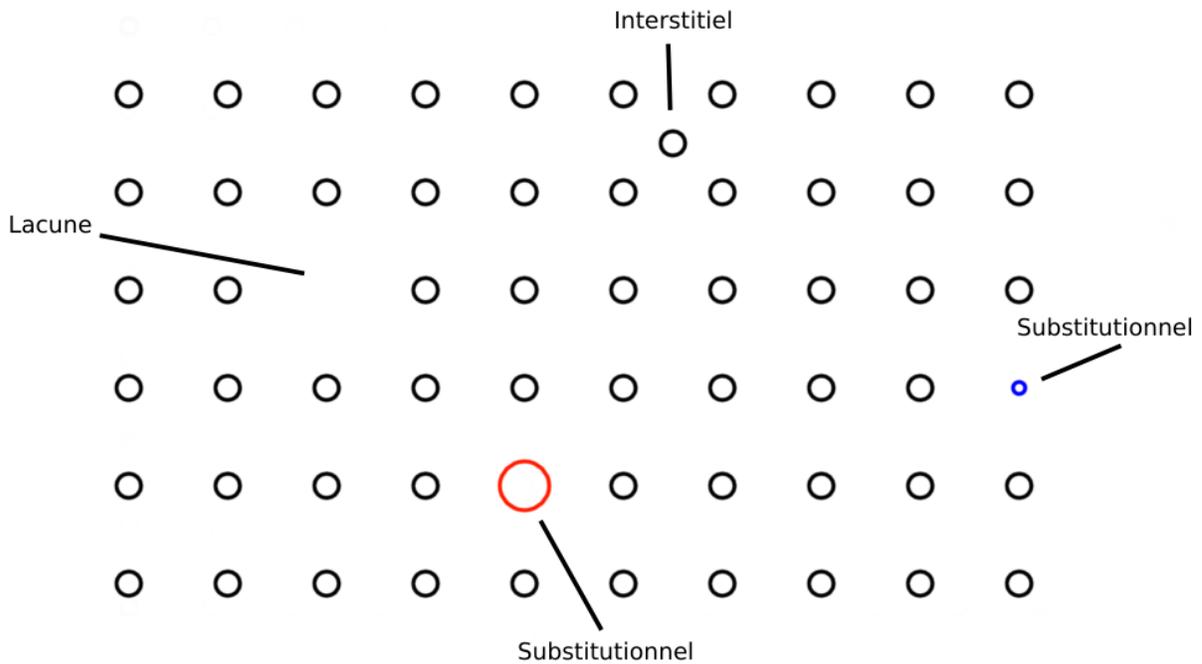
$$C_{1V} = \exp\left(\frac{-F_f}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

où  $C_{1V}$  est la concentration de lacunes dans le cristal,  $F_f$  est l'énergie de formation d'une lacune dans le cristal,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température. Thermodynamiquement parlant, l'apparition de lacunes dans le cristal est favorable, car celles-ci augmentent l'entropie de ce dernier. Toutefois, ce genre de défauts n'affecte pas grandement la structure du cristal. Les atomes voisins de la lacune auront tendance à quitter légèrement leur site cristallin afin de s'approcher de la lacune, mais ils ne tenteront pas de prendre la place de la lacune.

### 3.1.2. Les interstitiels

Les interstitiels sont des atomes se retrouvant dans un interstice du cristal, c'est-à-dire à un endroit qui n'est pas un site cristallin. Typiquement cette position se trouve entourée de sites cristallins tel qu'on peut le voir à la figure 3.1. Deux types d'interstitiels peuvent être distingués; le premier type est constitué des atomes du réseau et le second est constitué d'impuretés plus petites que les interstices.

Dans les métaux, les atomes du réseau sont souvent plus grands que les interstices et entraînent une forte distorsion du réseau, expliquant ainsi la plus grande énergie de formation



**Fig. 3.1.** Défauts ponctuels dans les métaux. Nous pouvons voir une lacune, un défaut interstitiel et deux défauts substitutionnels, soit, en rouge, un plus grand que les atomes du cristal et, en bleu, un plus petit. Ces défauts entraînent normalement une distorsion plus ou moins grande du réseau qui n'est pas affichée dans la figure.

de ce type de défaut. Ce genre de défaut prend souvent la forme d'haltère dans le réseau où deux atomes se partagent un site cristallin et sont équidistants de celui-ci. Cette configuration crée une plus grande distorsion dans la direction parallèle à l'haltère que celle dans les directions perpendiculaires à la structure. Bien que ces défauts soient moins favorables que les lacunes, ils augmentent tout de même l'entropie du système et sont thermodynamiquement favorables par rapport au cristal parfait. Leur concentration peut se calculer grâce à

$$C_I = g_I \exp\left(\frac{-E_f}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

où  $C_I$  est la concentration des défauts interstitiels dans le cristal,  $g_I$  est un facteur géométrique et  $E_f$  est l'énergie de formation d'un interstitiel. Ce facteur géométrique représente le nombre d'orientations que peut prendre l'haltère[21]. Par exemple, dans un système fcc ce facteur aurait une valeur de 3.

Le second type d'interstitiel est celui des impuretés qui sont plus petites que les interstices. De par leur taille, ce genre d'interstitiel impose un stress beaucoup moins grand sur le réseau. Ces atomes de petite taille peuvent alors diffuser relativement facilement à travers le solide. Des impuretés de plus grande taille peuvent également se trouver dans le réseau. Celles-ci ont toutefois tendance à former des structures en forme d'haltère. Peu importe leur taille, la concentration de ces impuretés ne peut pas être calculée facilement sans connaître les conditions de formation du solide.

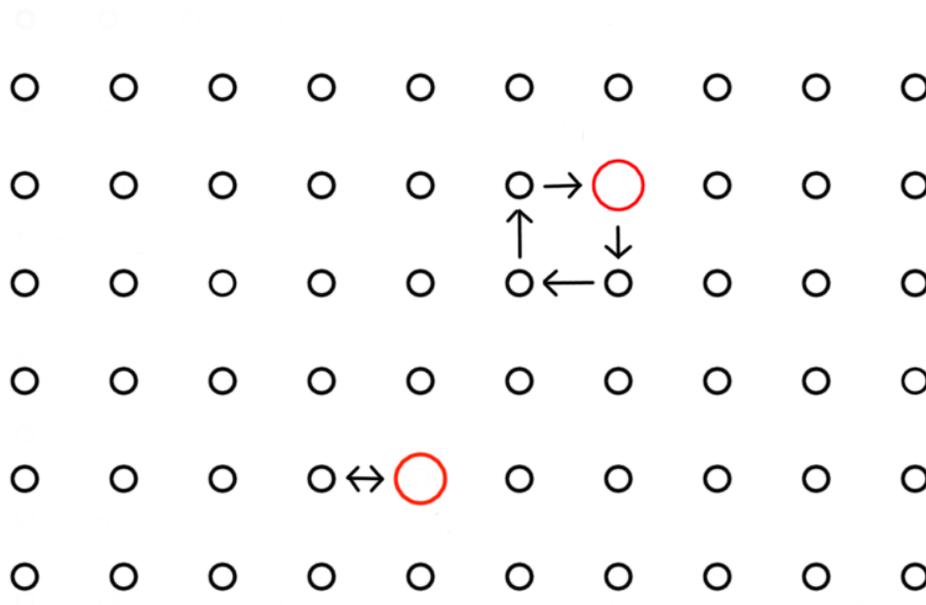
### 3.1.3. Les substitutionnels

Les atomes substitutionnels sont des impuretés qui prennent la place d'un atome du réseau sur un site cristallin tel que présenté à la figure 3.1. Les atomes substitutionnels viennent en deux variétés; les atomes plus grands ou de taille comparable à ceux du réseau et ceux qui sont plus petits. En général, les atomes plus petits que ceux du réseau ont tendance à être éjectés du site cristallin et à être remplacés par un atome du réseau. En effet, lorsqu'ils sont plus petits que les interstices du réseau, ces derniers sont poussés à prendre une position d'interstitiel et se déplacer rapidement.

Dans les systèmes ordonnés présentant plus d'une espèce atomique, un défaut substitutionnel peut également prendre la forme d'un atome d'un premier type cristallin positionné sur un site réservé à un second type et vice-versa. Dans le cas de cristaux en solution solide où la probabilité d'occupation d'un site par une espèce est proportionnelle à la concentration de l'espèce. Dans ce cas, nous ne pouvons pas avoir de défauts substitutionnels créés par des atomes de la matrice.

## 3.2. Diffusion de défauts ponctuels

Comme mentionné précédemment, la diffusion des défauts à travers le solide et l'interaction entre les défauts peut influencer grandement les propriétés physiques et mécaniques du solide ainsi que son vieillissement. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur un métal, les lacunes peuvent diffuser et former des amas qui permettront au matériau de plier, ou lorsque



**Fig. 3.2.** Deux mécanismes pour la diffusion d'impuretés (en rouge) dans un cristal présentés au début des années 1900. Le plus bas montre un échange direct et celui en haut de la figure est l'anneau.

l'amas devient trop important de casser. Les interstitiels, quant à eux, nuisent à la mobilité des dislocations[22]. Ce faisant, une grande quantité d'interstitiels peut rendre un matériau plus dur. Également, en déformant la surface de Fermi des solides dans lesquels ils sont présents, les défauts peuvent également affecter certaines propriétés électroniques.

Au début du 20e siècle, plusieurs mécanismes complexes pouvant expliquer la diffusion d'impuretés dans les solides ont été proposés. Ces mécanismes, tels que l'échange direct ou l'anneau. Ces mécanismes, illustrés à la figure 3.2, ont toutefois rapidement été exclus comme étant des mécanismes dominant de la diffusion[22]. Lors de ces processus, une grande déformation du cristal est impliquée créant une hausse importante de l'énergie du système.

Il a été alors proposé que les défauts soient les principaux vecteurs de diffusion dans les cristaux. En effet, les atomes et impuretés dans les cristaux peuvent échanger de place avec une lacune positionnée en premier voisin. Le site visé par la diffusion étant inoccupé, l'énergie d'activation et la distorsion du réseau s'en trouvent réduits, facilitant ainsi la diffusion. Dans

le cas de défauts interstitiels, c'est un mécanisme de diffusion en haltère qui est privilégié. Un des atomes de l'haltère peut alors pousser un de ses voisins hors de son site cristallin afin de le partager alors que le second atome de l'haltère initial prendra position dans le site cristallin qui n'est maintenant plus partagé. La grande compacité des métaux inhibe la diffusion des atomes par les interstices à moins que ce ne soit de petits atomes par rapport à la taille des interstices. Le défaut substitutionnel diffusera par l'un ou l'autre des mécanismes. Une lacune près de celui-ci pourrait le faire diffuser avec un saut au premier voisin puis revenir quelques moments plus tard pour effectuer un nouveau saut. Il pourrait aussi passer par un mécanisme d'haltère.

Malgré le développement de techniques toujours plus avancées afin d'étudier la diffusion des défauts, plusieurs éléments sont toujours incompris. En effet, les méthodes expérimentales peuvent en général nous informer sur la diffusion des défauts ou sur leur distribution, mais il est difficile d'aller étudier le mécanisme sous-jacent. De plus, ces méthodes peuvent difficilement étudier des défauts complexes comme les amas de lacunes[23]. De leur côté, les méthodes numériques peuvent étudier le mécanisme de diffusion et les défauts plus complexes, mais ont souvent une portée temporelle limitée. Elles dépendent également de calculs *ab initio* coûteux afin de calculer l'interaction entre les espèces ou de potentiels, moins coûteux, mais qui ne sont pas toujours disponibles ou optimisés pour l'alliage étudié.

### 3.3. Propriétés des défauts ponctuels

Afin de pouvoir étudier et décrire la diffusion de défauts ponctuels dans les cristaux, quelques caractéristiques sont importantes. D'abord, il faut connaître l'énergie de migration du défaut, aussi appelée énergie d'activation, et l'énergie de formation du défaut.

La première quantité, dans le cadre de la Théorie de l'état de transition harmonique (présentée au chapitre 4) est la différence d'énergie entre le point de selle traversé par le défaut lors de sa diffusion et le minimum qu'il a quitté afin de se déplacer. Cette quantité, dans le cas d'une diffusion composée d'un seul mécanisme, peut ensuite être utilisée afin de trouver le coefficient de diffusion du défaut grâce à la loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right). \quad (3.3)$$

Dans cette équation,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce,  $D_0$  est un facteur pré-exponentiel qui varie en fonction du mécanisme de diffusion et  $E_a$  est l'énergie d'activation du mécanisme.

La seconde quantité, soit l'énergie de formation du défaut, est importante afin de connaître la concentration du défaut dans le solide comme présenté aux équations 3.1 et 3.2. Dans plusieurs cas, les défauts pourraient être suffisamment concentrés pour avoir une chance non négligeable d'interagir. Ainsi, les défauts pourraient diffuser en groupe et ces mécanismes de diffusions pourraient devenir importants. Dans le cas d'un cristal composé d'une seule espèce, l'énergie de formation d'un défaut est donnée par[24]

$$E_f = E_N - \frac{N \pm 1}{N} E_{N \pm 1} \quad (3.4)$$

où  $E_f$  est l'énergie de formation du défaut,  $E_N$  est l'énergie du cristal parfait c'est-à-dire sans défaut,  $N$  est le nombre d'atomes dans le cristal parfait,  $E_{N \pm 1}$  est l'énergie du cristal avec le défaut. Le signe dans l'équation est choisi en fonction du type de défaut. Pour une lacune, comme un atome est retiré du cristal, le signe négatif est à choisir. Dans le cas d'un interstitiel, il faut choisir le signe positif.

Malheureusement, cette formule ne s'applique qu'aux cristaux avec une seule espèce et pour un seul défaut à la fois. Elle est donc peu appropriée pour les alliages à haute entropie. Dans le cas des cristaux à plusieurs espèces atomiques, il faut plutôt passer par

$$E_f^{VA} = E_{N-1} - E_N + \mu_A \quad (3.5)$$

pour une lacune. Pour un interstitiel[25], on utilise

$$E_f^{IA} = E_{N+1} - E_N - \mu_A. \quad (3.6)$$

Dans ces équations,  $E_f^{VA}$  ( $E_f^{IA}$ ) est l'énergie de formation d'une lacune (d'un interstitiel) de l'espèce A,  $E_{N-1}$ ,  $E_N$  et  $E_{N+1}$  ont les mêmes définitions que précédemment et  $\mu_A$  représente le potentiel chimique de l'espèce A. Le calcul du potentiel chimique est présenté à l'annexe A.

### 3.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit les divers défauts ponctuels existants dans les métaux et avons décrit brièvement leurs effets sur les propriétés macroscopiques des matériaux. Nous avons vu que les défauts étaient les principaux vecteurs de diffusion dans les solides. Nous avons exposé les limitations quant à l'étude des défauts et de leurs propriétés de diffusion au niveau numérique et expérimental. Nous présenterons des avancements concernant les méthodes numériques permettant d'étudier la diffusion de défauts au chapitre 5 où la principale méthode utilisée afin d'obtenir des données pour ce mémoire, soit la technique d'activation-relaxation cinétique, sera définie.

# Chapitre 4

---

## Théorie de l'état de transition harmonique

La théorie de l'état de transition a été développée par Henry Eyring en 1935 dans le but de décrire la vitesse de réaction de différents processus chimiques[26]. Cette théorie décrit la surface d'énergie de la réaction et plus particulièrement le minimum local associé aux réactifs, le minimum local associé aux produits et le complexe activé situé entre les deux. Ce dernier prend la forme d'un point de selle de premier ordre sur la surface énergétique.

Quelques années plus tard, en 1957, Vineyard utilisera l'approximation harmonique afin de présenter une formule permettant de calculer la fréquence d'essai (également appelée facteur pré-exponentiel ou simplement préfacteur) à l'aide des fréquences vibrationnelles du système[6]. Or, il est assez rare de voir des simulations prendre en compte ce calcul. C'est plutôt la version constante du préfacteur qui est encore la plus utilisée. Sa valeur est alors de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Dans ce chapitre, nous présenterons le développement mathématique présenté par Vineyard afin d'arriver à une équation permettant la fréquence d'essai en termes des fréquences vibrationnelles du système.

### 4.1. Développement mathématique

Le taux de transition d'un système entre deux minimums locaux pour des événements activés par excitation thermique peut être calculé à l'aide de

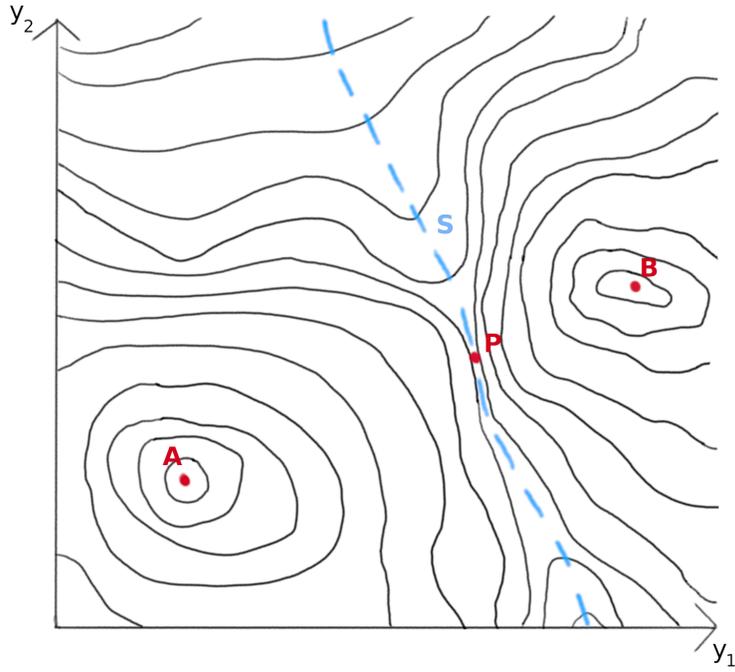
$$\Gamma = \nu \exp\left(\frac{-\Delta F}{k_B T}\right). \quad (4.1)$$

Dans cette équation,  $\Gamma$  est le taux de transition,  $\nu$  est la fréquence d'essai,  $\Delta F$  est la différence d'énergie libre du système entre le point de selle et le minimum initial,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température. Nous pouvons noter que dans des travaux plus récents,  $\Delta F$  prend souvent le nom d'énergie d'activation et est noté  $E_a$ . Dans cette équation, l'exponentielle est nommée exponentielle de Boltzmann et représente en quelque sorte la probabilité d'être au point de selle plutôt qu'au minimum initial. De cette façon, le taux de transition est simplement le produit du nombre de tentatives de passer par le point de selle multiplié par les chances de succès de la tentative.

Afin d'explicitier  $\nu$ , nous devons d'abord définir quelques points. Premièrement nous supposons que nous avons un cristal contenant  $N/3$  atomes. Par conséquent, la surface énergétique du système aura  $N$  degrés de liberté  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Nous pouvons également utiliser les coordonnées réduites du système  $y_i = \sqrt{m_i}x_i$  et supposer que le potentiel est une fonction de ces coordonnées  $\Phi(y_1, y_2, \dots, y_N)$ . Ce potentiel aura alors un minimum au point A et un second minimum adjacent au point B. Afin de séparer les deux bassins, il est nécessaire qu'il y ait un point de selle P entre les deux. De plus, nous pouvons tracer un hyperplan de  $N - 1$  dimensions perpendiculaires aux contours énergétiques de  $\Phi$ , qui passe par le point P et divise la région entre A et B. Ces éléments se trouvent sur la projection bidimensionnelle de la surface d'énergie potentielle à la figure 4.1.

Nous considérerons également qu'un point provenant du côté gauche de la surface S et arrivant à cette surface avec une vitesse non nulle passera du côté droit de la surface. En discrétisant la surface en petits éléments de volume, à l'équilibre, un système possède un nombre de points finis du côté gauche de la surface S et un nombre défini de points traversant la surface S par unité de temps. Ces valeurs seront nommées  $Q_A$  et  $I$ . À partir de celles-ci nous pouvons calculer le taux de transition de A vers B :

$$\Gamma = \frac{I}{Q_A}. \quad (4.2)$$



**Fig. 4.1.** Projection bidimensionnelle de la surface d'énergie potentielle d'un solide. Les points A et B représentent deux minimums adjacents. Le point P est un point de selle reliant les deux minimums. Le tracé en pointillé bleu représente l'hypersurface passant par le point P qui divise la région entre A et B.

À partir de cette équation, nous pouvons intégrer la densité de points du côté de A de la surface énergétique sur son espace afin d'obtenir le nombre total de points. La même chose peut être réalisée le long de la surface S. Or, pour la surface S, l'intégrale doit également être sur les vitesses possibles. Avec quelques manipulations mathématiques, il est possible d'obtenir une nouvelle équation pour le taux soit

$$\Gamma = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} \frac{\int_S \exp(-\Phi/k_B T) dS}{\int_A \exp(-\Phi/k_B T) dv}. \quad (4.3)$$

Le ratio d'intégrales que nous obtenons au membre de droite de l'équation est maintenant le ratio de deux fonctions de partition. À ce point-ci, nous pouvons utiliser l'approximation harmonique et remplacer le potentiel dans chaque intégrale par sa série de Taylor jusqu'au second ordre afin d'obtenir, au point A,

$$\Phi \cong \Phi(A) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (2\pi\nu_i)^2 q_i^2 \quad (4.4)$$

ainsi que, au point P,

$$\Phi \cong \Phi(P) + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{2} (2\pi\nu_j)^2 q_j^2. \quad (4.5)$$

Le potentiel prend alors approximativement la même forme pour les deux termes à l'exception de la sommation qui arrête au terme  $N - 1$ .

Dans cette équation,  $\nu_i$  représente les modes normaux vibrationnels et  $q_i$  représente la coordonnée normale de l'oscillateur harmonique associé au mode  $i$ . À l'aide de cette équation et de son équivalent pour l'hyperplan, nous pouvons évaluer les fonctions de partition à l'équation 4.2. Ces fonctions donnent alors les résultats suivants :

$$\prod_{i=1}^N \left( \frac{\sqrt{2\pi k_B T}}{2\pi\nu_i} \right) \exp(-\Phi(A)/k_B T) \quad (4.6)$$

$$\prod_{j=1}^{N-1} \left( \frac{\sqrt{2\pi k_B T}}{2\pi\nu_j} \right) \exp(-\Phi(P)/k_B T). \quad (4.7)$$

Encore une fois ces équations ont la même forme pour les deux termes à l'exception du produit qui s'arrête un terme plus tôt à l'équation 4.7. Ces deux résultats peuvent alors être utilisés pour calculer le taux de transition tel qu'exprimé à l'équation 4.2. Le résultat est

$$\Gamma = \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{j=1}^{N-1} \nu_j} \exp(-(\Phi(P) - \Phi(A))/k_B T). \quad (4.8)$$

En comparant l'équation 4.8 à l'équation 4.1, nous pouvons déterminer que la fréquence d'essai doit prendre la forme de

$$\nu_{hTST} = \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{j=1}^{N-1} \nu_j}. \quad (4.9)$$

Ainsi, le préfacteur peut être calculé seulement à l'aide des fréquences vibrationnelles du système au minimum initial  $\nu_i$  et au point de selle  $\nu_j$ . Nous devons retirer une fréquence au point de selle, car celle-ci est négative. Elle représente la courbure négative du point de selle. Comme nous ne considérons que les points de selle de premier ordre, une seule des fréquences est négative et doit être retirée.

Une seconde façon d'obtenir ce résultat est présentée dans l'article de Vineyard[6], mais une démonstration du résultat sera suffisante dans le cadre de ce mémoire.



# Chapitre 5

---

## Méthode sélectionnée et systèmes étudiés

Les méthodes numériques sont des outils précieux afin d'étudier les matériaux à l'échelle atomique. Toutefois, il est nécessaire de choisir un outil bien adapté au problème. Chaque type de méthode possède ses limitations temporelles et spatiales. De plus, certains problèmes pourraient nécessiter des méthodes multiéchelles faisant appel à différentes combinaisons de méthodes. Nous pouvons également noter que chacune de ces méthodes est éventuellement limitée par les composantes physiques des ordinateurs sur lesquels elles sont exécutées.

Deux grandes familles de méthodes peuvent être utilisées afin de décrire correctement les processus de diffusion des défauts dans les solides; la dynamique moléculaire (MD) et les méthodes de Monte-Carlo cinétique (KMC). Les méthodes *ab initio* peuvent également permettre de mesurer certaines quantités liées à la diffusion sans toutefois permettre l'évolution temporelle du cristal. Ce dernier groupe de méthodes résout l'équation de Schrödinger, alors que la MD s'attarde à l'équation de Newton. Les techniques KMC quant à elles se basent plutôt sur les chaînes de Markov.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents groupes de méthodes disponibles pour traiter de la diffusion de défauts dans un alliage ainsi que leurs limitations. Une attention particulière sera accordée à la méthode sélectionnée afin d'étudier la diffusion de défauts ponctuels dans un alliage à haute entropie, soit la technique d'activation-relaxation cinétique (ART-c). Cette méthode requiert un champ de force en entrée afin de pouvoir effectuer

ses calculs. Nous présenterons donc également les champs de force considérés et justifierons notre choix. Finalement, nous aborderons l'alliage étudié soit le 55Fe-28Ni-17Cr.

## 5.1. Méthodes numériques pour l'étude de la diffusion de défauts

### 5.1.1. Méthodes *ab initio*

*Ab initio* est un terme latin signifiant « depuis le commencement ». Ces méthodes étudient la diffusion dans les solides à partir de principes premiers, c'est-à-dire à partir des lois fondamentales de la physique. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) font partie de ce groupe. Les méthodes *ab initio* évitent d'utiliser des postulats additionnels et, par conséquent, sont en général assez demandantes en termes de calculs. Ce fait est reflété dans la taille des systèmes étudiés qui sont souvent composés d'une dizaine d'atomes à quelques centaines. De plus, la lourdeur de ce genre de calculs limite également l'échelle temporelle qui peut être étudiée. Ce faisant, il est difficile de comparer les résultats obtenus à partir de celles-ci avec des méthodes expérimentales.

D'un autre côté, ce genre de méthode a l'avantage de considérer les interactions et corrélations électroniques des matériaux, alors que les autres groupes de méthodes utilisent des potentiels afin de calculer les forces entre les atomes. Les méthodes *ab initio* sont d'ailleurs souvent utilisées afin de créer des potentiels interatomiques pouvant être utilisés par d'autres méthodes[27, 28]. De plus, comme ces méthodes se fondent sur les principes premiers, elles sont souvent considérées comme étant plus précises. Il faut toutefois noter que plusieurs formalismes existent et qu'ils peuvent donner des résultats variables en fonction du problème. Par exemple, dans une étude calculant le coefficient de diffusion de diverses impuretés dans l'aluminium, Mantina et al. ont pu remarquer que les coefficients de diffusion obtenus à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) se trouvaient au moins un ordre de grandeur au-dessus de ceux trouvés à l'aide de l'approximation de la densité locale (LDA)[29].

### 5.1.2. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet, comme son nom l'indique, d'étudier la dynamique de molécules ou d'atomes. Pour ce faire ce genre de méthodes résout la seconde loi de Newton. Afin de connaître la force agissant entre les atomes, des potentiels interatomiques aussi appelés des champs de force sont normalement utilisés. Ceux-ci peuvent prendre plusieurs formes. Par exemple, certains potentiels sont calculés à partir de calculs *ab initio* alors que d'autres sont empiriques, comme le potentiel de Lennard-Jones. La seconde loi de Newton prend alors la forme de

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = m \vec{a} = \vec{F} = -\nabla V \quad (5.1)$$

lorsqu'on explicite le potentiel. Dans cette équation,  $m$  représente la masse,  $\vec{x}$  le vecteur position,  $t$  le temps,  $\vec{a}$  le vecteur accélération,  $\vec{F}$  la force et  $V$  le potentiel. Sous cette forme, le potentiel d'une particule peut aisément être mis en relation avec la dérivée seconde de sa position. Ce faisant, il est possible d'intégrer cette équation pour chaque particule du système afin de le faire évoluer temporellement.

Afin de réaliser l'intégration et trouver l'état du système au temps  $t + 1$ , plusieurs intégrateurs numériques existent. En général ceux-ci sont dits symplectiques, c'est-à-dire qu'ils conservent la taille de l'espace de phase durant l'intégration. Un exemple de ce genre d'intégrateur est l'algorithme de Verlet qui est également utilisable sous inversion du temps[30]. Cet algorithme est

$$\vec{x}(t + \Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (5.2)$$

où les variables ont la même définition que pour l'équation 5.1 auxquelles on ajoute  $\Delta t$  le pas de temps.

Bien que cette technique puisse décrire la trajectoire des atomes de manière précise, elle souffre de quelques limitations. D'abord la qualité du potentiel atomique influence la qualité des résultats. Notons également que certains potentiels sont optimisés pour certains

problèmes ou pour certaines compositions atomiques précises. De plus, il est assez rare de considérer les corrélations électroniques lors de ce genre de simulations. Toutefois, certains potentiels plus coûteux en termes de calculs peuvent approximer ces corrélations. De même, la dynamique moléculaire peut être couplée à un algorithme *ab initio* afin de calculer correctement ces interactions tout en traitant l'interaction entre les atomes à l'aide d'un potentiel. Dans ce type de simulations, afin d'assurer la stabilité numérique, il faut que le pas de temps soit assez petit. Plus précisément, il est en général de l'ordre de la femtoseconde. Ce faisant, atteindre des temps de simulation comparables aux méthodes expérimentales est extrêmement difficile, et ce même avec les superordinateurs disponibles de nos jours. Cette limitation temporelle rend plus difficile l'étude de la diffusion des défauts. Comme le saut d'un défaut peut prendre quelques milliards de pas de temps, les événements diffusifs sont peu fréquents et doivent être retrouvés parmi l'énorme quantité de pas de temps ne simulant que les vibrations thermiques. Malgré ces limitations, l'utilisation d'un potentiel afin de calculer les interactions atomiques permet de simuler des systèmes contenant un nombre d'atomes nettement plus grand que ceux utilisés lors de calculs *ab initio*.

### 5.1.3. Monte-Carlo cinétique

Contrairement aux deux méthodes précédentes résolvant une équation afin de décrire la dynamique des défauts, les méthodes de Monte-Carlo cinétique sont basées sur les chaînes de Markov. Afin d'utiliser ce genre de méthodes nous avons besoin de connaître les différents états du système, comment ils sont interconnectés ainsi que la probabilité de passer d'un état à un autre. Une fois toutes ces informations en main, le système peut être placé dans un état initial. Ensuite, un état final est sélectionné parmi toutes les transitions identifiées. Typiquement, dans ce genre de simulation la probabilité de passer d'un état à un autre est décrite par la théorie de l'état de transition harmonique (hTST) décrite au chapitre 4 et prend la forme d'un taux. Ce taux peut alors être relié au temps au temps afin de faire avancer l'horloge de la simulation lors du passage d'un premier état à un second. Également,

il n'est pas rare de voir ce genre de simulation utiliser un critère Metropolis afin d'accepter ou de rejeter le pas venant d'être effectué.

Ce genre de méthode est apparue dans les années 40, comme elles impliquent une grande part de hasard, le nom du célèbre casino Monte-Carlo de Monaco leur a été attribué. Toutefois, ce n'est que dans les années 1960 qu'elles sont utilisées pour la première fois pour l'étude de la diffusion de défauts[31]. Ces méthodes ont l'avantage d'être peu coûteuses et de permettre la simulation de système nettement plus grand que les deux groupes de méthodes précédents. Cette affirmation est également vraie pour le temps simulé. Cependant, elles demandent à l'utilisateur ou l'utilisatrice de bâtir le catalogue des transitions possibles avant la simulation. Cela pose problème, car on suppose alors que la personne construisant le catalogue connaît l'entièreté des transitions avant la simulation. Il est aussi nettement plus difficile d'étudier les solides amorphes à l'aide de ce genre de méthodes. Ce faisant, d'autres techniques doivent être utilisées préalablement à la simulation afin de trouver les états et transitions possibles du système.

Plusieurs développements récents autour de ces techniques permettent d'outrepasser le problème de la construction du catalogue d'événement. Cependant, pour ce faire, les simulations doivent alors faire des calculs de force sur les atomes afin de trouver les transitions possibles à partir d'un état donné. Les champs de force  $y$  sont utilisés de façon similaire aux les méthodes de dynamique moléculaire avec les inconvénients  $y$  étant liés. Par contre, comme le KMC trouve des transitions entre différents états, les vibrations thermiques sont négligées. Ainsi, les temps de simulation atteints par les méthodes de Monte-Carlo cinétique sont tout de même plus grands que ceux atteints par dynamique moléculaire.

## 5.2. La technique d'activation-relaxation cinétique

Comme le groupe des méthodes KMC permet de simuler les plus grands temps et les systèmes les plus volumineux, nous sélectionnerons ce genre de méthode pour ce mémoire. Plus précisément, la technique d'activation-relaxation cinétique est une méthode de Monte-Carlo cinétique (ART-c) hors réseau construisant le catalogue d'événement à la volée[5]. Cette

méthode est en développement continu dans le groupe de matière condensée de Normand Mousseau. Elle a récemment été utilisée afin d'étudier la diffusion de défauts ponctuels dans des alliages binaires concentrés ayant le nickel comme élément ainsi que dans un alliage désordonné de NiFe dans le cadre de la thèse de doctorat de Sami Mahmoud[32]. Elle a ainsi déjà fait ses preuves dans les alliages concentrés et désordonnés que nous voulons étudier dans le cadre de ce mémoire.

ART-c est couplée à un algorithme d'identification topologique lui permettant aussi bien de travailler avec des systèmes cristallins[33] que des systèmes amorphes[34]. Cette identification topologique permet également de bien différencier les régions cristallines d'un solide de ses régions où il y a une déformation causée par un défaut.

Afin de construire le catalogue d'événement à la volée, ART-c utilise la technique d'activation-relaxation nouveau (ART-n). Cette seconde technique permet de se déplacer sur la surface énergétique du système autour d'un minimum afin de trouver des points de selle menant à un second minimum. Cet ensemble composé d'un minimum initial, d'un point de selle et d'un minimum final est nommé « événement » et est consigné au catalogue. Le taux de transition d'un événement est calculé à l'aide de la théorie de l'état de transition présentée en détail au chapitre 4.

Le détail du fonctionnement de chacune de ces techniques sera décrit au cours de ce chapitre. D'autres fonctionnalités sont présentes dans la méthode, mais ne seront pas discutées en détail dans ce mémoire. Par exemple, ART-c utilise la méthode du taux moyen (MRM) afin d'accélérer la simulation de bassins de minimums reliés par de faibles barrières d'énergies.

### 5.2.1. Classification topologique

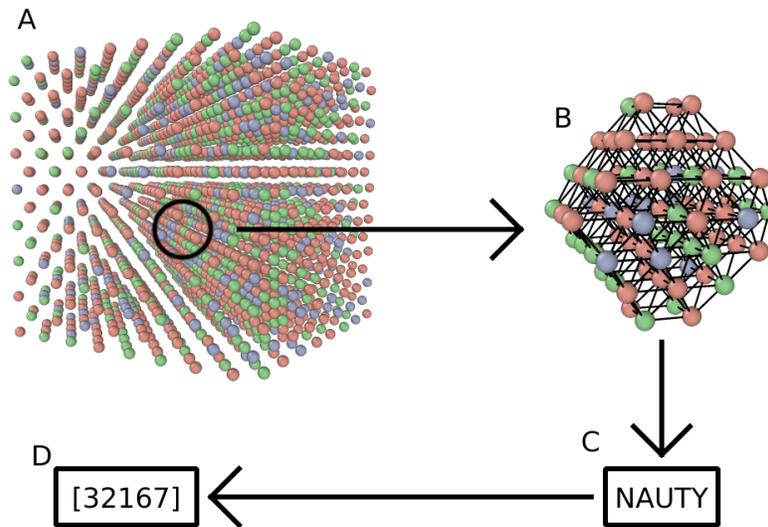
ART-c fait appel à la méthode No AUTomorphism, Yes? (NAUTY) afin de décrire la topologie entourant chaque atome. Cette façon de procéder a plusieurs avantages[35]. Le premier est de permettre le traitement de structures non cristallines et donc les défauts. De plus, l'identification topologique permet de séparer l'environnement local entourant chaque

atome en fonction de sa cristanilité ou de sa non cristallinité. Ce faisant, ART-c peut concentrer sa recherche d'événements dans les zones près du défaut et ne pas perdre de précieux temps de calcul sur les zones cristallines où la diffusion ne se produira pas. Finalement, cette façon de procéder permet d'associer un événement à une topologie plutôt qu'à un atome individuel. ART-c pourra alors réutiliser les événements du catalogue pour les atomes ayant la même topologie évitant ainsi de répéter inutilement des calculs sur un atome.

Afin d'identifier une topologie, NAUTY analyse un graphe de connectivité que lui fournit ART-c. À l'aide de ce graphe, NAUTY peut sortir une clé d'identification unique pour la topologie. Cette clé est basée sur les automorphismes présents dans le graphe et sera la même pour deux graphes identiques. Afin de construire le graphe de connectivité, nous devons premièrement définir un rayon autour d'un atome central auquel sera associée la topologie. Les atomes à l'intérieur de ce rayon seront inclus dans le graphe. De plus, nous devons définir la longueur des liens permis dans le graphe afin de connecter les atomes. Pour nos simulations, nous avons utilisé un rayon de 6 Å autour de l'atome central et nous avons connecté les atomes étant séparés d'une distance comprise entre 2.2 Å et 2.6 Å. Ces étapes sont présentées visuellement à la partie A et B de la figure 5.1. Une fois le graphe défini, il peut être envoyé à NAUTY qui l'analyse et retourne une clé topologique unique. Ces étapes sont les parties C et D de la figure 5.1.

Une fois que chaque atome a reçu une clé topologique pour le rayon de 6 Å, une seconde analyse est réalisée avec un rayon plus petit. Ce rayon est de 4 Å dans notre cas. Cette seconde clé est alors comparée à une clé topologique obtenue pour un système cristallin. Si les deux clés sont identiques, l'atome est alors considéré comme étant dans une topologie cristalline et la clé topologique trouvée avec le rayon de 6 Å est alors ignorée pour la recherche d'événements.

Lorsque les topologies non cristallines ont été identifiées, ART-c peut lancer des recherches d'événements sur celles-ci. Lorsqu'un événement est trouvé, deux nouvelles classifications topologiques sont réalisées à l'aide du grand rayon; la première au point de selle et la seconde au minimum final. Ce faisant, un événement est associé à trois clés topologiques.



**Fig. 5.1.** Illustration de la classification topologique d’ART-c utilisant NAUTY. (A) Cristal complet avec un cercle noir délimitant la région définie par un rayon autour d’un atome central. (B) Les atomes à l’intérieur de la région définie par le cercle noir sont connectés. (C) Le graphe de connectivité est envoyé à NAUTY qui l’analyse. (D) Une clé unique est retournée par NAUTY.

À partir des clés topologiques, NAUTY peut retrouver le graphe de connectivité et à partir de ce graphe ART-c peut reconstruire le système aux trois points caractérisant l’événement.

### 5.2.2. La technique d’activation-relaxation nouveau

La technique d’activation-relaxation nouveau permet à ART-c de construire son catalogue d’événements à la volée, c’est-à-dire au cours de la simulation. Cette méthode permet de surmonter un obstacle important des méthodes de Monte-Carlo cinétique, soit d’avoir à connaître le catalogue avant la simulation[36, 37, 38]. Afin de réaliser cette tâche, ART-n se déplace sur la surface énergétique du système. À partir du minimum initial dans lequel se trouve le système, ART-n essaie de trouver des points de selle de premier ordre connectant ce premier minimum à un second. L’organigramme de la méthode est présenté à la figure 5.2; celle-ci peut être divisée en trois grandes étapes :

- 1 - **Activation** : Un atome possédant une topologie non cristalline est choisi au hasard et est légèrement déplacé dans une direction aléatoire. Une fois l'atome déplacé, les forces dans la direction perpendiculaire au mouvement sont minimisées afin d'éviter une collision entre l'atome déplacé et un second atome du réseau. Des pas sont répétés de cette façon jusqu'à ce que l'algorithme mesure une première valeur propre négative dans la matrice des dérivées secondes du potentiel, aussi connue sous le nom de matrice hessienne. À ce moment, nous savons que nous venons de quitter le bassin du minimum. Une fois que cette valeur propre négative est trouvée, l'algorithme peut passer à la seconde étape.
- 2 - **Convergence** : La direction initiale du mouvement est abandonnée afin de suivre la direction du vecteur propre lié à la valeur propre. Ce vecteur propre est suivi jusqu'à ce que les forces présentes dans le système se trouvent sous un certain seuil. L'algorithme conclut alors qu'il a trouvé un point de selle et peut passer à la dernière étape. Les forces perpendiculaires au déplacement sont toujours minimisées lors de cette étape afin d'éviter les collisions. Il arrive parfois que durant les déplacements la valeur propre négative soit perdue. Lorsque c'est le cas, l'algorithme reprend à partir du minimum initial.
- 3 - **Relaxation** : Une fois point de selle trouvé, l'algorithme pousse le système légèrement au-delà de celui-ci dans la dernière direction où pointait le vecteur propre suivi jusqu'à présent. Alors, le système peut suivre la surface énergétique et tomber dans un second minimum.

Lorsque le point de selle est caractérisé, l'énergie de ce dernier peut être extraite. La différence d'énergie entre le minimum initial et le point de selle pourra alors être utilisée dans le cadre de la théorie de l'état de transition, plus précisément l'équation 4.1, afin de calculer le taux de transition de l'événement. Ce faisant, toutes les parties nécessaires à la réalisation de Monte-Carlo cinétique sont présentes, c'est-à-dire un état initial et final ainsi qu'un taux de transition les reliant.

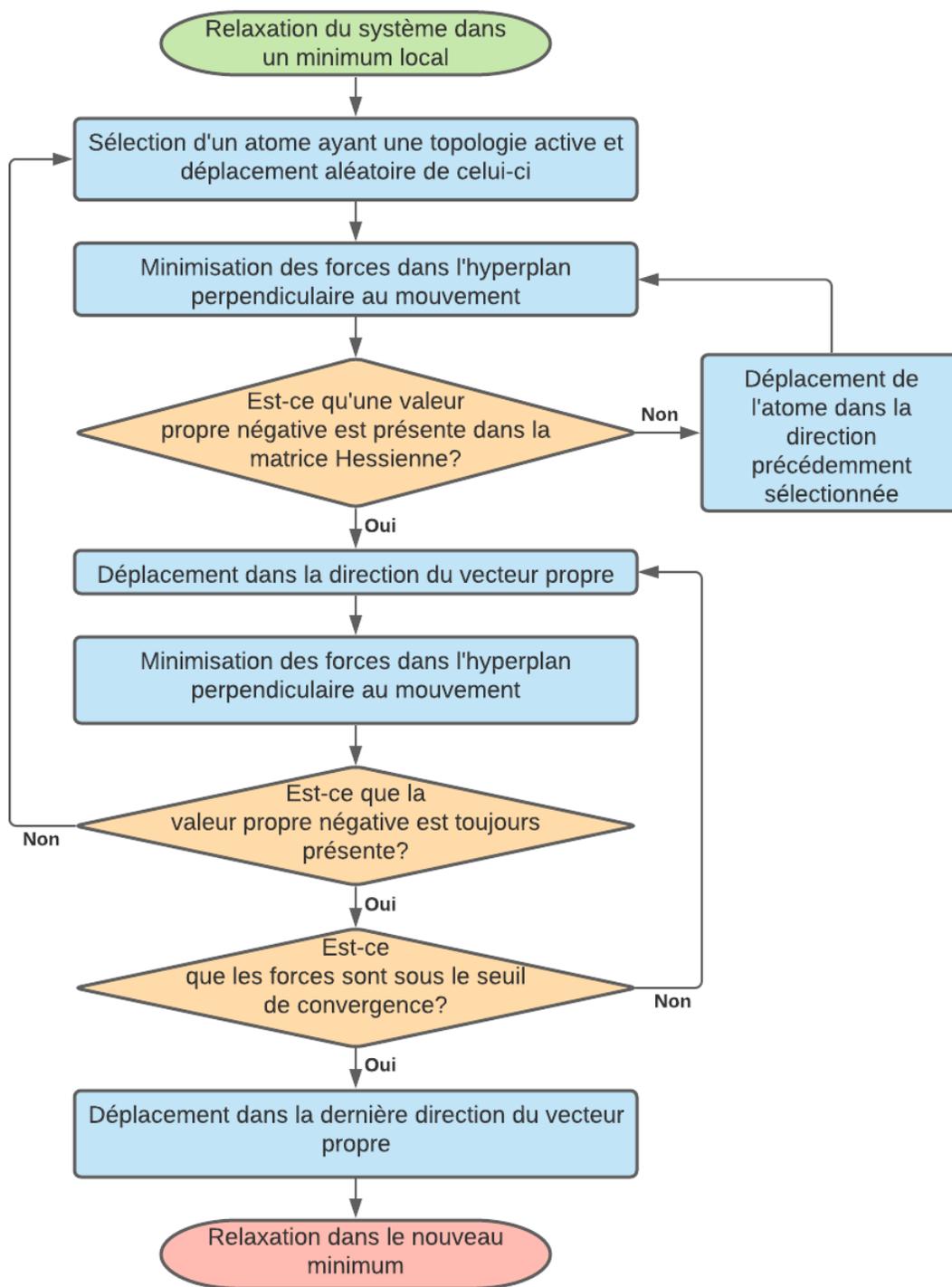


Fig. 5.2. Organigramme de la technique d'activation-relaxation nouveau.

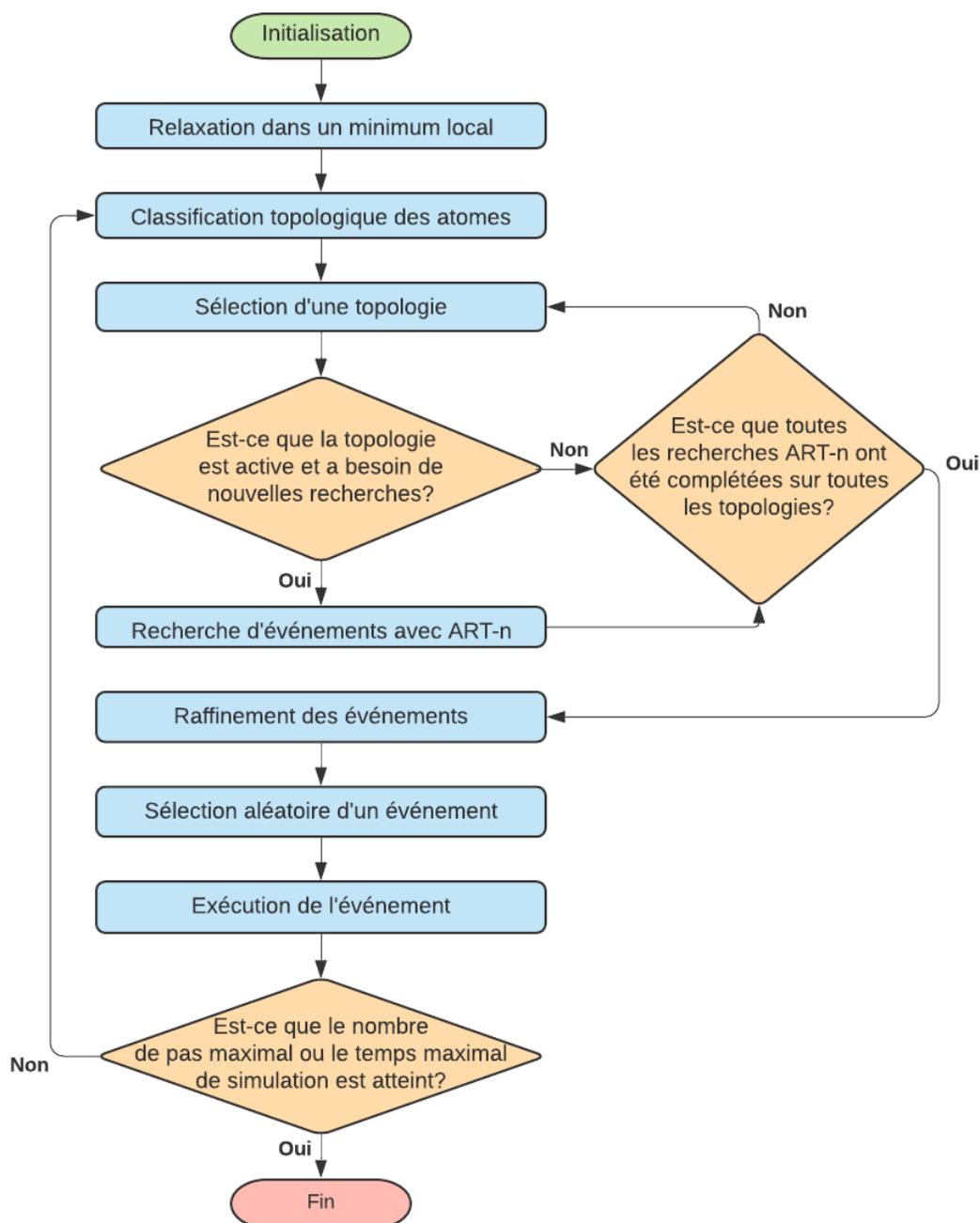
Sur chaque nouvelle topologie trouvée, ART-c lancera 10 recherches d'événement avec ART-n. Puis, lorsqu'une topologie est trouvée plus d'une fois, de nouvelles recherches d'événements seront lancées. Le nombre total de recherches lancées sur une topologie croît avec le logarithme du nombre total de fois qu'elle a été trouvée. Cette façon de procéder nous assure de faire plus de recherches sur les topologies les plus fréquentes et donc d'avoir une plus grande confiance que le catalogue d'événements sera complet. Toutefois, rien ne peut garantir la complétude de ce dernier.

### 5.2.3. Monte-Carlo cinétique

Le dernier morceau servant à construire ART-c est la partie de Monte-Carlo cinétique. Une fois que le catalogue d'événements est complété, nous pouvons réaliser un pas de Monte-Carlo. Lorsqu'un atome est sélectionné pour un pas et que les transitions possibles sont déterminées, celles qui sont comprises dans 99,9% du taux total sont raffinées. La reconstruction des événements à partir de la topologie est générale. Ce faisant, il est nécessaire de raffiner les événements afin de définir avec plus de précision le minimum initial et le point de selle et d'obtenir plus de précision sur l'énergie d'activation. Une fois le pas complété, l'algorithme retournera à la classification topologique et la recherche d'événements avant de réaliser un second pas. La procédure est répétée jusqu'à ce que le nombre de pas désiré soit atteint ou que l'horloge de la simulation ait atteint un seuil. L'organigramme d'ART-c est présenté à la figure 5.3.

À partir d'un minimum et du catalogue d'événements, la procédure pour réaliser un pas est la suivante :

- 1 - Sélectionner un atome au hasard ayant une topologie non cristalline;
- 2 - Établir la liste des transitions possibles pour cet atome, raffiner ces événements et former la liste des taux de transition reliés aux transitions possibles ( $\Gamma_i$ );
- 3 - Calculer la fonction cumulative  $\gamma_j = \sum_{i=1}^j \Gamma_i$  où  $j$  prend des valeurs de 1 à  $N$  où  $N$  est le nombre total de transitions possibles;
- 4 - Tirer un nombre aléatoire  $u \in [0,1]$ ;



**Fig. 5.3.** Organigramme de la technique d'activation-relaxation cinétique.

- 5 - Trouver la transition  $j$  pour laquelle  $\gamma_{j-1} < u\gamma < \gamma_j$ ;
- 6 - Mettre à jour l'horloge de la simulation  $t_{n+1} = t_n + \Delta t$  où  $\Delta t = -\frac{\log u}{\gamma_N}$ ;
- 7 - Retourner à l'étape 1.

### 5.3. Calcul du préfacteur

Au cours des travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire, deux nouvelles fonctionnalités ont été ajoutées à la technique d'activation-relaxation cinétique afin de calculer le préfacteur. La première est le calcul global du préfacteur et la seconde est son calcul local.

Le calcul du facteur pré-exponentiel de façon globale est réalisé lors de la recherche d'événements à l'aide d'ART-n. Lorsqu'un point de selle est trouvé, nous avons entre les mains la position de tous les atomes du réseau. Avec ces positions nous pouvons calculer la matrice dynamique du système, c'est-à-dire la matrice des dérivées secondes du potentiel pondérées par la racine de la masse des particules. En diagonalisant cette matrice, nous obtenons ses valeurs propres. Ces valeurs propres sont les fréquences vibrationnelles au point de selle présentées à l'équation 4.9. Nous pouvons réaliser la même opération avec les positions atomiques au minimum initial. Avec toutes ces informations, nous pouvons ensuite calculer le préfacteur.

Nous remarquons toutefois que le calcul de cette quantité est assez lourd computationnellement parlant. En effet, afin d'obtenir cette matrice plusieurs évaluations des forces entre les atomes doivent être réalisées afin de calculer leur dérivée. Par la suite, il faut diagonaliser cette matrice afin d'en extraire les valeurs propres. Malheureusement, diagonaliser une matrice est une opération très demandante numériquement. Pour une matrice carrée pleine et sans astuces pour accélérer le calcul, la complexité numérique est de  $\mathcal{O}(N^3)$ . Ici  $N$  est la taille de la matrice. La taille de cette matrice pour un système tridimensionnel contenant  $n$  atomes serait de  $3n$ . Le nombre d'opérations nécessaires pour diagonaliser la matrice augmente donc environ comme  $27n^3$ . Pour des systèmes raisonnablement grands, la diagonalisation de la matrice devient rapidement un facteur important dans le temps requis par l'algorithme pour effectuer ses calculs. Comme la matrice dynamique est symétrique, nous pouvons gagner un peu de temps, mais la complexité numérique va tout de même, au mieux, comme  $\mathcal{O}(N^2 \log N)$ .

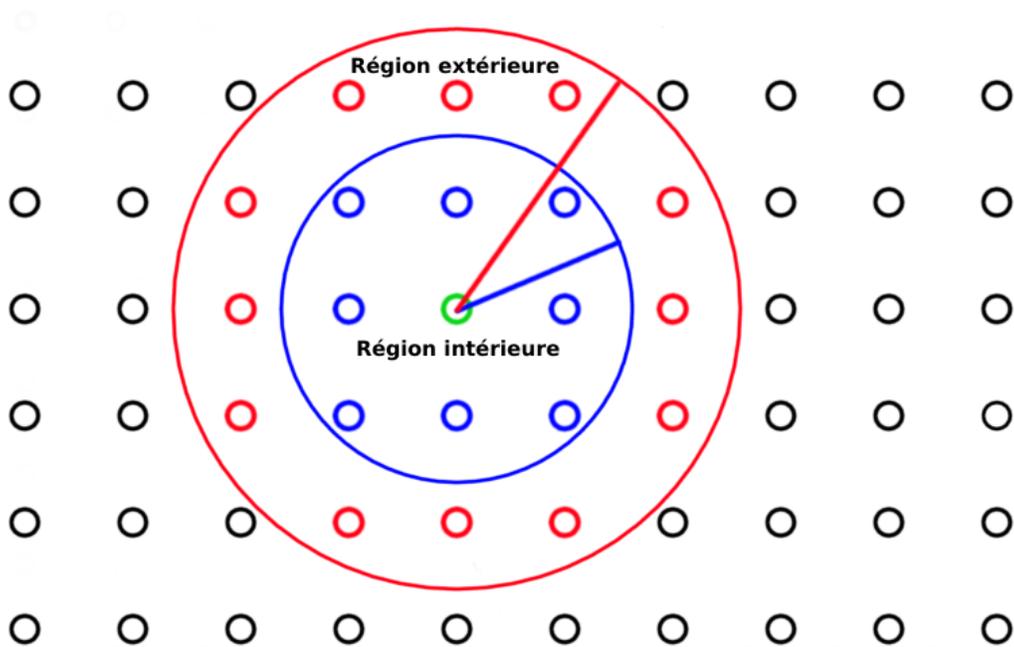
Dans cette optique, nous avons développé une méthode permettant de calculer le préfacteur de manière locale, c'est-à-dire en ne diagonalisant que la partie de la matrice dynamique

associée aux atomes les plus près du défaut. Celle-ci nous permet de gagner du temps à deux niveaux. D'abord en réduisant grandement la taille de la matrice que nous devons diagonaliser, puis en réduisant le nombre de calculs de force nécessaires afin de construire la matrice dynamique. Seules les forces sur les atomes concernés par la diagonalisation sont calculées. Comme il faut construire et diagonaliser la matrice au minimum initial et au point de selle, ce gain de temps est doublé.

Afin de déterminer quels atomes seront inclus dans la région à diagonaliser, nous commençons par définir un rayon, nommé rayon intérieur, qui délimitera une région autour de l'atome se déplaçant le plus durant l'événement. Cet atome sera alors désigné comme l'atome central. Nous calculerons les éléments de la matrice dynamique reliés aux atomes de cette région et ignorerons les autres éléments. Un second rayon doit être défini autour de l'atome central afin de limiter le nombre de calculs de force nécessaires. Ce second rayon, nommé rayon extérieur, est plus grand que le rayon intérieur d'une longueur correspondant à la coupure du potentiel utilisé. Il est inutile d'utiliser une longueur plus grande et une longueur plus petite induira une erreur sur les forces calculées sur les atomes de la région intérieure. De plus, il ne peut pas être plus grand que la moitié de la taille de la boîte de simulation. De cette façon, la seconde zone contient tous les atomes qui ont une force non nulle sur les atomes de la région intérieure et ignore les autres. Ces deux régions peuvent être visualisées à la figure 5.4. En bleu, nous avons les éléments associés à la région intérieure, en rouge ceux associés à la région extérieure, l'atome central est en vert et les atomes noirs sont ignorés par le calcul.

## 5.4. Systèmes étudiés

Deux systèmes ont été utilisés afin d'obtenir des résultats dans le cadre de ce mémoire. Le premier est un système de silicium cristallin qui nous a permis de tester la méthode de calcul du préfacteur global ainsi que local. Le second est l'alliage à haute entropie dans lequel nous avons étudié la diffusion de défauts ponctuels. Comme cette partie du projet est financée par Électricité de France (EDF) dans le but d'étudier un alliage qui pourrait



**Fig. 5.4.** Deux régions utilisées lors du calcul local du préfacteur. L'atome central est en vert. Le rayon intérieur, la région intérieure et les atomes inclus dans cette région sont en bleu. Le rayon extérieur, la région extérieure et les atomes de cette région sont en rouge. Les atomes en noir sont ignorés par le calcul.

être utilisé dans une prochaine génération de réacteurs nucléaires, le choix de l'alliage et sa composition a été laissé à ceux-ci. Les deux systèmes seront décrits au cours de la présente section.

### 5.4.1. Silicium cristallin

Nous avons d'abord construit un système de silicium cristallin composé de 4096 atomes de silicium dans une structure diamant avec une lacune unique. Ce faisant, un total de 4095 atomes sont présents dans la boîte de simulation finale. Cela représente un système cubique ayant un côté mesurant 43.467 Å et étant composé de 8 x 8 x 8 cellules.

Afin d'analyser le comportement du facteur pré-exponentiel calculé, nous lançons 8 simulations où un seul pas sera réalisé afin de construire le catalogue pour ce pas et d'obtenir les taux calculés pour les événements. Les rayons intérieurs afin de calculer le préfacteur

sont respectivement de 3, 4.5, 5.5, 8, 10.5, 13 et 15.5 Å. La dernière simulation sera celle calculant le préfacteur à l'aide de la totalité de la boîte. Cette boîte possède des conditions frontières périodiques.

De plus, afin de nous assurer que le préfacteur converge nous avons lancé des simulations sans condition frontière périodiques. De cette façon, le rayon extérieur peut être aussi grand que nous le voulons. Par conséquent, notre région intérieure pourra également contenir un plus grand nombre d'atomes. Ces simulations utilisent des rayons intérieurs de 3, 9, 13, 16, 18, 21, 23, 25, 27, 30 et 76 Å.

### 5.4.2. Alliage à haute entropie

L'alliage à haute entropie qui est étudié dans le cadre de ce mémoire est le 55Fe-28Ni-17Cr. Cet alliage a été sélectionné afin d'étudier dans le futur un alliage de fer, nickel, chrome, manganèse et titane. Or, un potentiel contenant l'ensemble de ces cinq éléments n'existe pas. Il est également impossible de trouver un potentiel rassemblant quatre des cinq éléments sélectionnés. L'alliage choisi est donc un modèle plus simple qui permettra de réaliser certaines études préliminaires en vue d'étudier l'alliage à cinq éléments. L'alliage sélectionné est connu pour être stable en laboratoire[28].

Il fait donc partie de la famille des métaux de transition 3d et pourrait donc être considéré comme un super alliage d'acier inoxydable. Ce choix est tout à fait approprié pour l'usage anticipé considérant que ce sont des aciers inoxydables qui sont présentement utilisés dans les réacteurs nucléaires. Cet alliage est une solution solide ne possédant qu'une seule phase fcc. Il est d'ailleurs important pour cette étude que ces deux propriétés soient préservées. Bien que cet alliage ne contienne pas 5 espèces atomiques différentes et que son entropie n'ait pas été explicitement calculée, l'objectif principal de cet alliage est d'obtenir un alliage concentré possédant une phase unique. Ce faisant, il peut entrer dans la définition d'alliage à haute entropie présentée précédemment.

La boîte de simulation représentant ce système sera cubique et aura 8 cellules par côté. La taille d'une cellule a été initialement choisie comme la moyenne d'un cristal pur de fer, d'un

cristal pur de chrome et d'un cristal pur de nickel. La boîte est constituée de 2048 atomes placés au hasard sur des sites cristallins en fonction de leur proportion désirée. Ainsi, le système composé à 55% de fer contient 1126 atomes de ce type, les 28% de nickel représentent 573 atomes et les derniers 17% représentés par le chrome comptent un total de 349 atomes. Les atomes sont placés dans une boîte ayant des conditions frontières périodiques.

Une fois la boîte de simulation sans défaut créée, celle-ci a été passée au Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) afin de minimiser la pression sur le système. Cette minimisation a été réalisée à 0 K afin de n'engendrer qu'une redimensionalisation du système afin d'optimiser le paramètre de réseau. Ce dernier après la minimisation a une valeur de 3.5510 Å.

Une fois le système minimisé, 22 boîtes de simulations différentes ont été créées en retirant un atome du système. Nous obtenons ainsi 22 cristaux de 2047 atomes avec une lacune. De cette façon, nous avons créé 12 lacunes de fer, 6 de nickel et 4 de chrome, respectant approximativement la proportion de chaque espèce dans le système initial.

Ces 22 systèmes peuvent alors évoluer durant 1 pas de KMC afin de remplir le catalogue d'événement sans étudier la diffusion. Ces simulations servent à analyser le comportement du préfacteur et le taux de transition des événements dans ce système avant de lancer des simulations avec diffusion. Nous pourrions ainsi observer le comportement du facteur pré-exponentiel en fonction de l'environnement local des lacunes au minimum ainsi qu'aux points de selle et voir l'effet du type de lacune sur le résultat.

La version locale du préfacteur a ensuite été étudiée dans un des systèmes. Pour ce faire des rayons de 2.9 Å, 3.8 Å, 4.7 Å, 6.9 Å, 8.1 Å et 8.9 Å ont été utilisés. Ces rayons se trouvent tous entre deux pics de la fonction de distribution radiale afin d'éviter une variation du nombre d'atomes dans la région intérieure dû à la distorsion importante du réseau.

Afin d'étudier la diffusion d'une lacune dans l'HEA, nous avons sélectionné une des 22 configurations initiales et avons effectué 42 pas de KMC. Ces pas ont été faits en calculant le préfacteur de manière globale afin d'obtenir le plus de précision possible sur le résultat obtenu malgré le coût computationnel plus élevé.

## 5.5. Potentiel interatomique

Afin d'effectuer des recherches d'événements, ART-n est couplée à LAMMPS, une méthode de dynamique moléculaire qui peut être utilisée sous la forme d'une librairie de fonctions. Dans ce cas, LAMMPS calcule les forces entre les atomes à l'aide d'un potentiel et retourne les forces à ART-n qui peut ensuite effectuer la recherche d'événements. Plusieurs potentiels interatomiques ont été développés au cours des dernières années afin de calculer l'interaction entre certains groupes d'atomes. Ces potentiels tentent de reproduire de façon classique certaines caractéristiques des atomes présentes au niveau quantique afin de ne pas avoir à calculer explicitement ces interactions.

Dans le cas du système de silicium, le potentiel sera celui introduit par Stillinger et Weber[39]. Ce potentiel a déjà été utilisé avec ART-c pour étudier la diffusion de défauts dans le silicium cristallin[33]. Comme le système de silicium ne servira qu'à calibrer le calcul du préfacteur global et local et que la diffusion ne sera pas étudiée, le choix du potentiel importe peu. Ainsi, nous ne décrirons pas ce potentiel au cours de la prochaine section.

L'étude des propriétés de diffusion des HEAs est un projet qui entre dans une collaboration avec Électricité de France. Ce faisant, il nous a été suggéré d'utiliser les potentiels de type méthode de l'atome intégré (EAM) de Bonny pour les systèmes de fer, nickel et chrome. Deux potentiels de ce genre ont été produits par Bonny et nous discuterons du choix de potentiel lors de cette section. Nous présenterons également ce qu'est un potentiel EAM.

### 5.5.1. Potentiel EAM

Les potentiels EAM ont été proposés pour la première fois par Foiles, Baskes et Daw en 1986[40]. Cette méthode permet de calculer une approximation de l'énergie en la divisant en plusieurs contributions. Ces contributions sont calculées à partir de méthodes *ab initio* à l'aide d'un modèle de liaisons fortes et sont consignées dans un fichier en fonction de termes plus simples afin d'être réutilisées. Pour ce genre de potentiel, seule la distance entre les atomes est nécessaire. L'énergie potentielle est calculée à l'aide de

$$E_i = F_\alpha \left( \sum_{i \neq j} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}). \quad (5.3)$$

Où  $E_i$  est l'énergie potentielle de l'atome  $i$ ,  $F_\alpha$  est une fonction décrivant l'énergie nécessaire afin de placer l'atome  $i$  de type  $\alpha$  dans le nuage électronique créé par la somme des densités de charge où se trouve l'atome  $i$ ,  $\rho_\beta$  est la densité de charge de l'atome  $j$  de type  $\beta$ ,  $r_{ij}$  est la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$  et  $\phi_{\alpha\beta}$  est une fonction de potentiel à deux corps. La somme de tous les  $E_i$  fournira l'énergie totale du système.

### 5.5.2. Choix du potentiel EAM

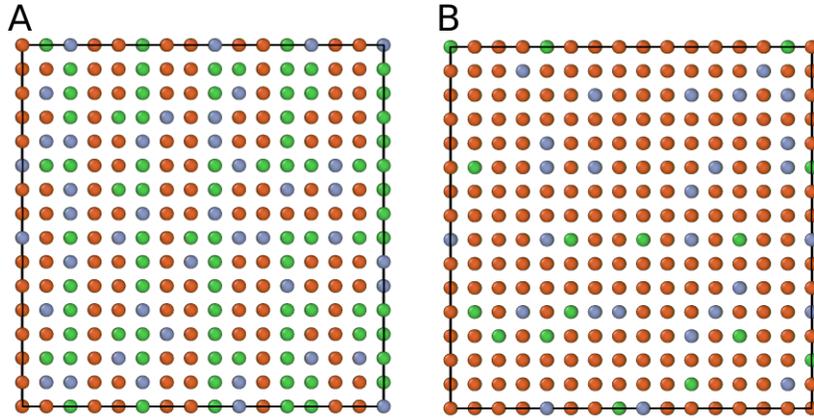
Comme mentionné précédemment, deux potentiels EAM ont été créés respectivement en 2011 et 2013 par Bonny afin de simuler des systèmes de fer, nickel et chrome[27, 28]. Le premier a été optimisé pour l'étude de la diffusion de dislocations dans un système de 70Fe-10Ni-20Cr alors que le second a été optimisé pour l'étude de la diffusion de défauts ponctuels. Dès lors, nous pouvons penser que le second potentiel devrait être plus approprié pour ce mémoire.

Toutefois, avant d'arrêter notre choix, nous avons étudié la stabilité de ces potentiels. Pour ce faire, nous avons réalisé des tests consistant en un échange d'atome accepté ou rejeté selon un critère de Metropolis à 500 K. Ce critère consiste à accepter l'échange si cet échange réduit l'énergie du système. Dans le cas où l'énergie est plus grande, un nombre aléatoire  $u \in [0,1[$  était tiré et le pas était accepté si

$$u < \exp\left(\frac{E_i - E_f}{k_B T}\right). \quad (5.4)$$

Où  $E_i$  est l'énergie du système avant l'échange et  $E_f$  celle après l'échange. 100 000 échanges ont été réalisés avant de regarder et d'analyser le résultat final pour chaque potentiel.

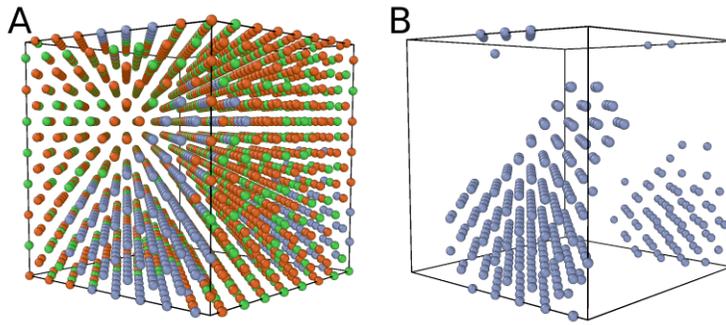
Pour le potentiel datant de 2011, un total de 14 784 échanges atomiques ont été acceptés sur les 100 000 réalisés. Le résultat final est présenté à la figure 5.5. Nous pouvons voir que la nature fcc de la structure initiale est préservée par le potentiel. Cependant, un certain degré d'ordre a été introduit durant les échanges. En effet, le résultat final ressemble grandement



**Fig. 5.5.** Résultat de la stabilité du potentiel 2011 de Bonny après 14 784 échanges atomiques acceptés. Les atomes de fer sont en rouge, ceux de nickel en vert et le chrome est en bleu. A) Une alternance de deux plans composés majoritairement de fer avec un plan composé d'un mélange de nickel et de chrome. B) Vue d'un plan de fer typique avec quelques impuretés de nickel et de chrome.

à une structure  $L1_0$ . Dans ce genre de structure, normalement binaire, un plan d'atomes A est présent en alternance avec un plan d'atomes B. Dans ce cas-ci nous pouvons voir, à la figure 5.5B, que nous avons deux plans composés majoritairement de fer en alternance avec des plans composés essentiellement de nickel et de chrome. Un peu de désordre a été préservé dans le système notamment dans les plans de nickel et chrome où les atomes occupent des positions aléatoires. Également dans les plans de fer, les impuretés occupent des sites aléatoires. Un ratio parfait pour obtenir des plans exclusivement de fer et des plans exclusivement composés de nickel et chrome aurait été deux tiers des atomes de fer et le reste composé d'un mix de nickel et de chrome. Bien que nous ne soyons pas tout à fait à ce ratio, nous sommes assez près de celui-ci pour voir émerger la structure qui pourrait en résulter.

Pour le potentiel FeNiCr 2013 de Bonny, 5330 échanges atomiques ont été acceptés. L'énergie finale du système se trouve alors à  $-8898.10eV$  bien en dessous de l'énergie avant les échanges de  $-8593.26eV$ . Le résultat final de ces échanges est fourni à la figure 5.6. Nous pouvons voir que les atomes de chrome quittent l'alliage afin de créer un amas de chrome. Ce faisant, un alliage composé essentiellement de fer et de nickel est laissé à l'arrière. Nous pouvons toutefois remarquer que la nature désordonnée de l'alliage initial est toujours



**Fig. 5.6.** Résultat de la stabilité du potentiel 2013 de Bonny après 5330 échanges atomiques acceptés. Les atomes de fer sont en rouge, ceux de nickel en vert et le chrome est en bleu. A) Système complet obtenu après les échanges. B) Tous les atomes du système n'étant pas des atomes de chrome ont été retirés afin de mieux visualiser l'amas de chrome s'étant formé.

présente dans cette partie de l'alliage. Nous pouvons également remarquer que le cristal est resté dans une phase fcc.

Comme ces deux potentiels ne semblaient pas préserver la structure initiale, nous avons testé la stabilité du potentiel 2013 avec l'alliage utilisé dans l'article présentant ce potentiel. Cet alliage est une solution solide de 70Fe-10Ni-20Cr. Encore une fois, 100 000 échanges atomiques ont été tentés avec un critère Metropolis. Le résultat final est similaire à celui obtenu avec notre système. Nous pouvons voir que le chrome quitte l'alliage afin de former un amas pur.

Avec ces tests de stabilité, nous avons pu réaliser que les deux potentiels ne préservent pas l'alliage initial et intègrent un certain degré d'ordre dans chacun des résultats finaux. Cependant, la structure fcc est préservée dans les deux cas ce qui est une caractéristique primordiale à conserver dans notre alliage. Afin d'établir notre choix, nous devons noter que la nature des échanges atomiques dans le potentiel 2011 est nettement plus locale que celle des échanges du potentiel 2013. En effet, afin d'obtenir la structure finale obtenue avec le potentiel 2011, des échanges d'atomes voisins pourraient être effectués en très grande partie. Ce faisant, le déplacement d'un défaut ponctuel avec ce potentiel pourrait rapidement introduire un degré d'ordre non négligeable. À l'inverse, les échanges du potentiel 2013 doivent être à plus grande portée afin que les atomes de chrome loin de l'amas s'y retrouvent. Ce faisant, un défaut ponctuel ne pourrait pas rapidement induire de l'ordre dans le système.

En effet, afin de créer ce genre de gros amas de chrome, il faudrait que le défaut dirige un atome de chrome vers l'amas à coup de saut au premier voisin, qu'il revienne à un site atomique approprié pour rapprocher le chrome de l'amas et qu'il dirige encore une fois ce dernier vers l'amas. Ce processus prendrait alors un temps considérablement plus long qu'induire de l'ordre dans le système à l'aide du potentiel 2011. Comme ce processus requiert une grande quantité de sauts du défaut, nous pourrions ignorer l'ordre que pourrait induire le défaut dans ce cristal, car l'échelle de temps sur laquelle diffusera le défaut sera nettement plus courte que celle où l'ordre commencera à apparaître dans le cristal.

À la lumière de ces résultats, nous utiliserons le potentiel FeNiCr 2013 de Bonny lors de nos simulations.

# Chapitre 6

---

## Convergence du préfacteur local et temps de calcul

Dans le cadre de ce mémoire, des modifications ont été apportées à la technique d'activation-relaxation cinétique. Ces développements portaient sur l'ajout du calcul du préfacteur dans la méthode, plus précisément sur l'ajout de la possibilité de faire ce calcul de manière locale tel que décrit dans le chapitre 5. Afin de tester les ajouts, la méthode a été appliquée à un système de silicium cristallin. Ce système est bien connu et le potentiel utilisé pour calculer les forces a été utilisé dans plusieurs études.

Trois points importants ont été vérifiés afin de tester la méthode. D'abord, est-ce que le préfacteur calculé localement converge vers la valeur calculée globalement lorsque le nombre d'atomes utilisé augmente et comment se comporte l'erreur en fonction du nombre d'atomes dans la région intérieure. Le temps requis pour utiliser la méthode en fonction de la taille de la région intérieure est également extrait afin d'avoir une idée nette du temps que l'on peut gagner avec la méthode.

### 6.1. Convergence du préfacteur calculé localement

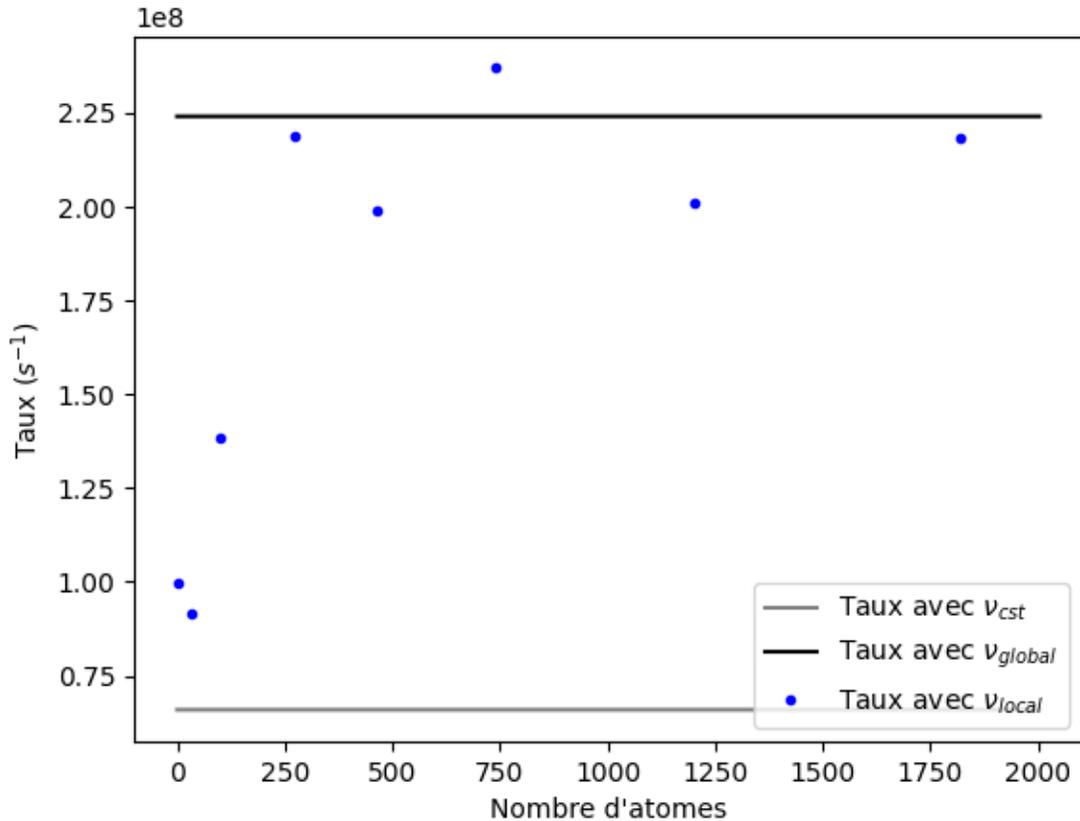
Afin de vérifier l'efficacité de la méthode, nous avons lancé des simulations sur le système de silicium cristallin avec des conditions frontières périodiques. Des rayons internes de 3, 4.5, 5.5, 8, 10.5, 13 et 15.5 Å ont été sélectionnés. Ces rayons équivalent à 4, 16, 34, 98, 274,

464 et 740 atomes dans la région interne. Une lacune se trouve dans la région interne dans chacun des cas.

Nous avons d'abord étudié l'évolution du taux de transition en fonction du nombre d'atomes inclus dans la région interne et avons porté le tout en graphique. Deux exemples du genre de résultat pouvant être obtenu à l'aide de cette méthode sont présentés aux figures 6.1 et 6.2. À la première de ces figures, nous pouvons voir que l'événement est très bien décrit par le calcul du préfacteur local. Sur cette figure, la droite grise représente le taux de transition calculé à l'aide du préfacteur constant et la droite noire représente le taux calculé avec le préfacteur calculé globalement. Nous pouvons déjà remarquer qu'il existe une différence significative entre les deux droites. Cette première figure est le genre de figure qui peut typiquement être obtenue à l'aide de la méthode. Nous voyons que lorsque le nombre d'atomes dans la région interne augmente le taux de transition calculé converge rapidement vers la valeur attendue représentée par la droite noire. Dans ce cas, nous pouvons voir que le point représentant 274 atomes est très près de la valeur attendue et qu'il oscille autour de cette dernière par la suite. Ainsi, un sous-groupe d'atomes peu nombreux suffit à faire converger la valeur du préfacteur.

Cependant, tous les événements ne sont pas décrits de manière aussi optimale à l'aide du calcul local. Nous pouvons voir à la figure 6.2 un second événement où le taux a été calculé avec le facteur pré-exponentiel local. Toutefois, la convergence vers la valeur attendue semble plafonner lorsque le système atteint 274 atomes. Nous pouvons toutefois remarquer que les derniers points sont plus proches de la ligne noire représentant le taux calculé avec la méthode globale que le taux avec le préfacteur constant désigné par la ligne grise. Ainsi, bien que nous n'ayons pas tout à fait la même précision qu'à la figure 6.1, le résultat final est tout de même plus près de la valeur calculée globalement qu'avec la constante. Ce faisant, un utilisateur ou une utilisatrice pouvant tolérer l'erreur considérable réalisée pourrait tout de même inclure un certain degré d'entropie vibrationnel dans le calcul du taux.

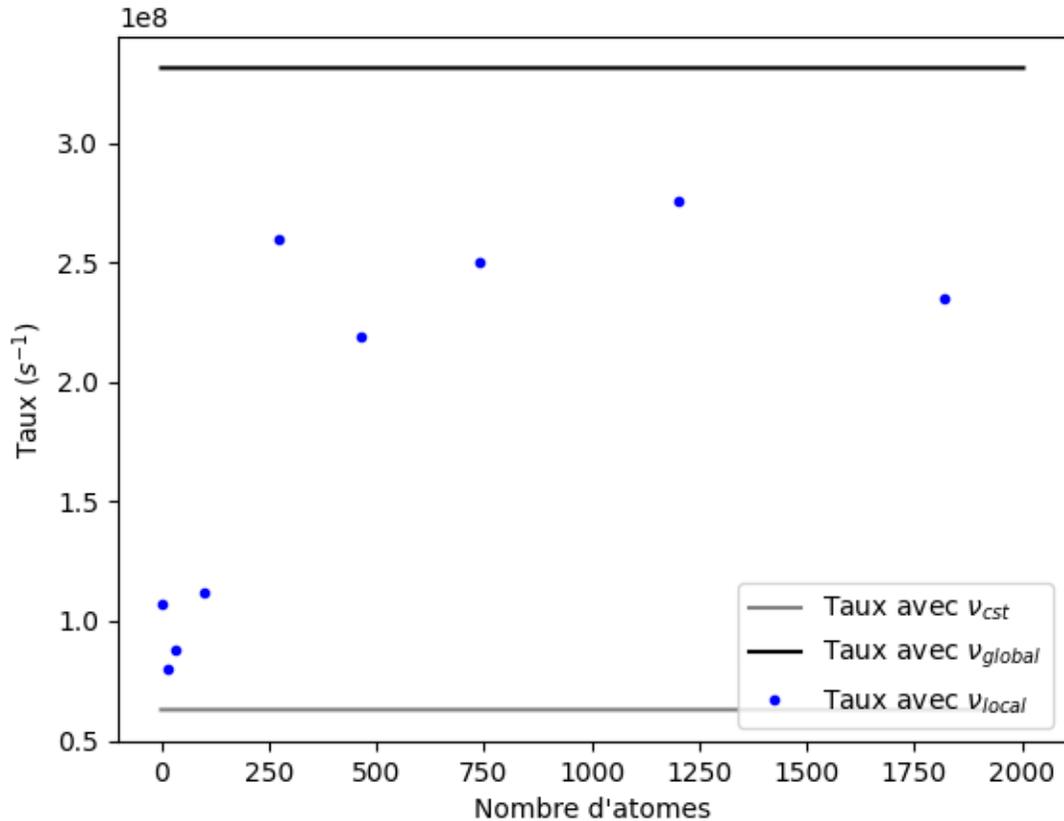
Il est important de noter que puisque les taux représentent le produit de plusieurs termes qui peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur, l'oscillation autour de la droite noire vue



**Fig. 6.1.** Préfacteur calculé localement dans le silicium en fonction du nombre d'atomes dans la région interne lorsque la méthode fonctionne bien. Les points calculés localement convergent rapidement vers la valeur calculée à l'aide de la méthode globale (droite noire). La droite grise représente le taux calculé à l'aide du préfacteur constant.

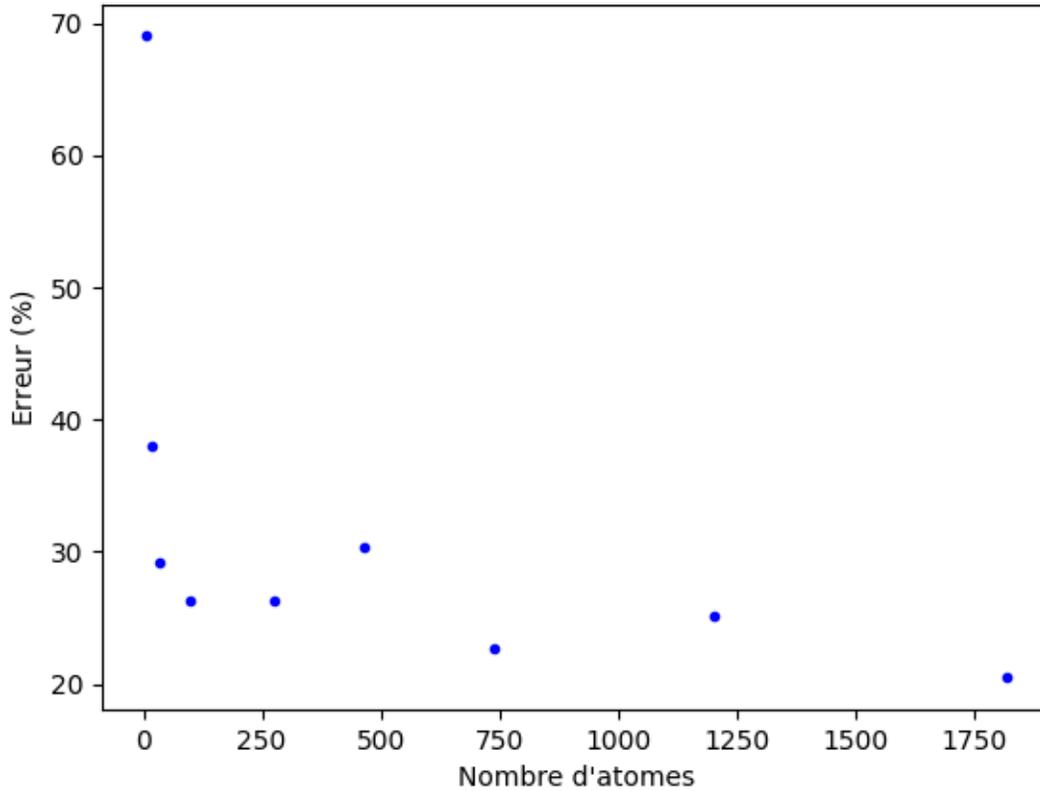
à la figure 6.1 est tout à fait normale. Une petite variation dans les positions atomique peut résulter en un changement significatif dans les fréquences obtenues lors de la diagonalisation de la matrice dynamique. Ces changements peuvent alors également avoir un impact non négligeable sur le préfacteur trouvé et donc le taux obtenu. De même, à la figure 6.2, en considérant la variation qu'il peut y avoir dans les fréquences, le fait d'obtenir un taux du même ordre de grandeur et aussi près de la valeur attendue est excellent.

Ainsi, les événements analysés de cette façon tombent dans l'une ou l'autre des catégories ci-dessus. C'est-à-dire que soit les points convergent vers la valeur attendue et oscillent autour celle-ci ou ils convergent vers celle-ci, mais plafonnent avant de l'atteindre. Nous avons tracé, à la figure 6.3, l'erreur en fonction du nombre d'atomes dans la région intérieure afin de



**Fig. 6.2.** Préfacteur calculé localement dans le silicium en fonction du nombre d'atomes dans la région interne lorsque la méthode a un moins bon succès. Les points calculés localement s'approchent de la valeur calculée globalement (droite noire), mais lorsque la région interne atteint un peu moins de 300 atomes la convergence semble arrêter. La droite grise représente le taux calculé à l'aide du préfacteur constant.

mieux visualiser son évolution. L'erreur qui est représentée sur la figure est la moyenne de la différence en pourcentage entre le taux calculé avec le préfacteur local et celui calculé avec le préfacteur global. Nous pouvons voir une rapide diminution de l'erreur moyenne avec l'ajout de seulement quelques atomes dans la région interne. Toutefois, une fois que la région interne atteint une cinquantaine d'atomes, l'erreur moyenne ne diminue plus de façon aussi drastique. Ainsi, l'erreur atteint environ 25% avec seulement quelques dizaines d'atomes puis il faut plusieurs centaines d'atomes supplémentaires pour qu'elle diminue à environ 20%. Encore une fois, de 20 à 25% d'erreur peut sembler grand, mais une petite variation sur les positions



**Fig. 6.3.** Erreur relative moyenne du calcul du taux avec préfacteur local en fonction du nombre d'atomes dans la région interne.

atomiques peut causer une variation significative dans le résultat du calcul. Ce pourcentage d'erreur est donc tout à fait acceptable pour la méthode.

Il faut toutefois noter que l'erreur à la figure 6.3 n'inclut pas l'erreur que l'algorithme effectuerait sur les événements sélectionnés au cours d'une simulation. En effet, lors d'une simulation d'une monolacune dans du silicium cristallin Trochet et al. ont trouvé que seuls les événements avec une barrière de 0.51 eV avaient été sélectionnés durant les 5000 pas de la simulation[33]. Les événements à partir desquels ont été produites les figures 6.1 et 6.2 sont des événements à 0.51 eV. Dans ce cas, les points à la figure 6.1 représentent un taux plus grand que ceux de la figure 6.2, le premier événement aurait alors plus de chances d'être sélectionné dans une simulation et minimiserait l'erreur. Il faut noter, que l'inverse pourrait

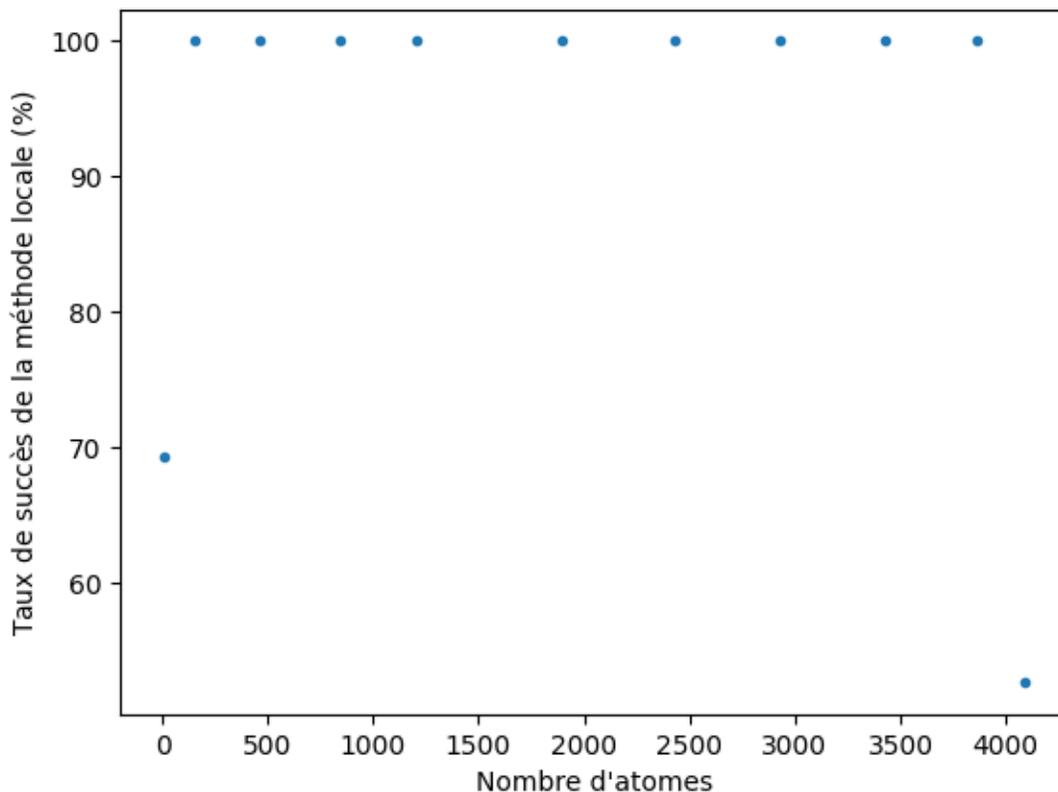
également être probable dans un autre système. L'événement comportant la plus grande erreur pourrait être sélectionné.

Nous nous sommes demandé si en retirant les conditions périodiques de la boîte et donc en incluant un plus grand nombre d'atomes dans notre région interne la situation s'améliorerait pour l'événement moins bien décrit par la méthode. Pour ce faire, nous avons utilisé le même système de silicium, mais avons retiré les conditions périodiques de la boîte et avons utilisé des rayons internes de 3, 9, 13, 16, 18, 21, 23, 25, 27, 30 et 76 Å. Ces rayons représentent un nombre d'atomes de 4, 157, 463, 847, 1205, 1897, 2428, 2929, 3429, 3860 et 4094 atomes. La méthode globale a également été utilisée.

Dans ce cas, retirer les conditions périodiques de la boîte vient avec le problème qu'il peut y avoir une quantité importante de vide inclus dans la région interne et externe. Lorsque le rayon interne devient trop grand, le taux de succès de la méthode chute drastiquement. En effet, lorsque beaucoup de vide est inclus dans cette région, il est fréquent qu'au moins une deuxième valeur propre négative apparaisse lors de la diagonalisation de la matrice au point de selle. Les événements sont alors rejetés et la méthode échoue. Nous pensons que les modes vibrationnels mous à la surface du solide introduisent plusieurs zéros dans la matrice dynamique. La présence de ces modes pourrait alors être responsable de l'échec de la méthode.

Nous avons tracé le taux de succès de la méthode en fonction du nombre d'atomes dans la région interne à la figure 6.4. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que le taux de succès de la méthode est de 100% lorsque le nombre d'atomes est suffisamment grand et qu'il y a peu ou pas de vide dans la région interne. Nous pouvons voir qu'avec seulement 4 atomes, la méthode a un très faible taux de succès en plus d'avoir une précision relativement faible à la figure 6.3. De la même façon, un trop grand nombre d'atomes dans une boîte sans condition périodique réduit le taux de succès. La précision relative de la méthode est également moins bonne lorsque le taux de succès est moins bon.

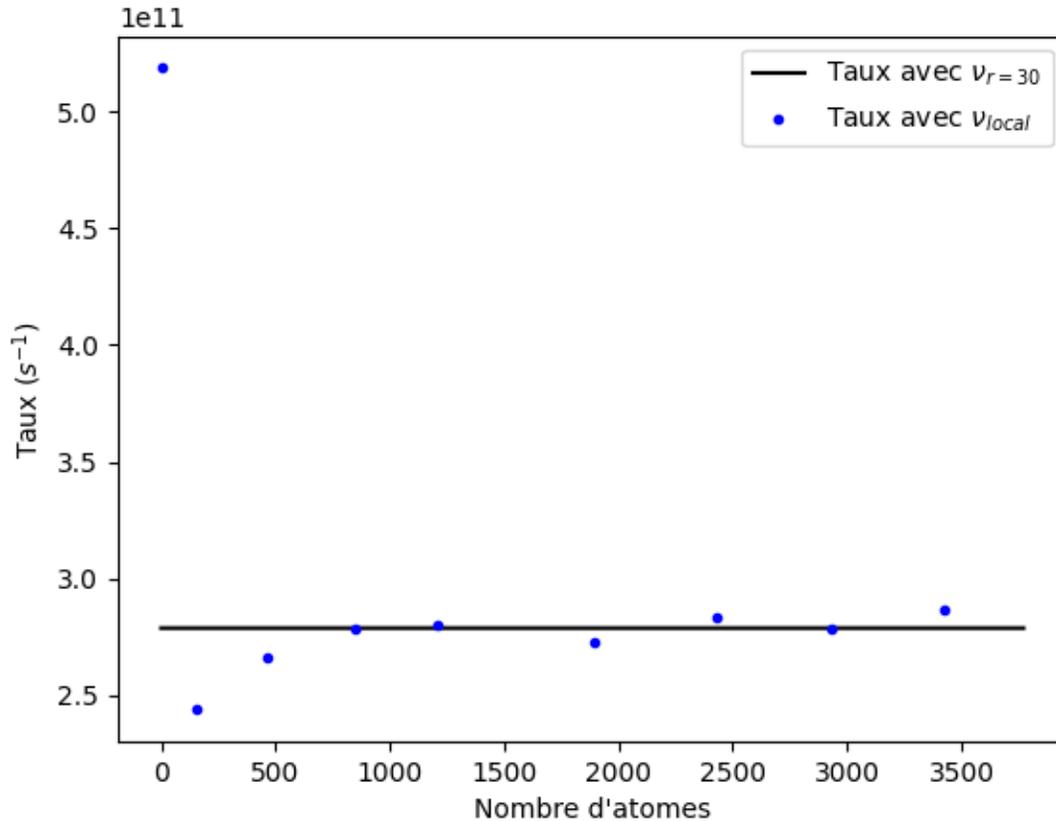
En prenant en considérant ce qui vient d'être mentionné, nous avons tracé le taux de transition calculé en fonction du nombre d'atomes dans la région interne à la figure 6.5.



**Fig. 6.4.** Taux de succès de la méthode locale pour le calcul du préfacteur en fonction du nombre d'atomes dans la région interne.

Cette fois, la droite noire représente le taux calculé à l'aide de la méthode locale avec un rayon interne de  $30 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire le dernier rayon présentant un taux de succès de 100% de la figure 6.4. Ce taux est donc calculé à partir de 3860 atomes plutôt que l'entièreté de la boîte. Nous voyons qu'à partir d'un certain nombre d'atomes, le taux calculé semble se stabiliser et une addition d'atomes dans la région interne n'affecte plus la valeur obtenue. Nous pouvons donc raisonnablement penser que s'il était possible d'ajouter des points avec plus d'atomes dans la région interne sur la figure 6.2, les points ajoutés ne se rapprocheraient pas de la valeur attendue.

Comme mentionné plus tôt, l'erreur obtenue est raisonnable pour la méthode. Or, il semble y avoir un élément qui fait que certains événements ne convergent pas tout à fait à la valeur attendue. Il serait intéressant dans le futur de voir si cet élément pourrait être



**Fig. 6.5.** Préfacteur calculé localement dans le silicium sans condition frontière périodique en fonction du nombre d'atomes dans la région interne. Les points calculés s'approchent rapidement de la valeur calculée avec un rayon interne de 30 Å (droite noire) pour ensuite osciller autour de celle-ci.

découvert et corrigé dans le code sans trop alourdir ce dernier. N'oublions pas que la méthode locale a été développée afin de réaliser un important gain au niveau du temps requis pour faire la simulation.

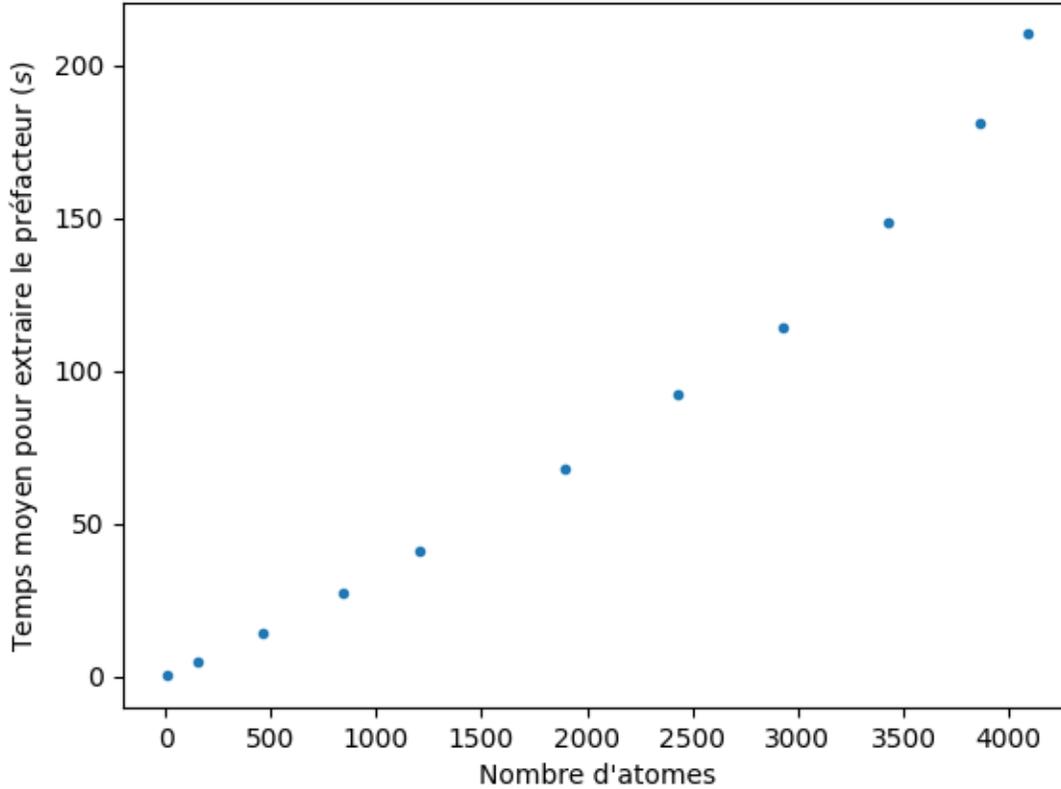
## 6.2. Temps utilisé par la méthode

Comme l'utilisation de la méthode locale vient avec une perte de précision plus ou moins importante au niveau de la valeur du taux de transition, il est important de justifier son utilisation en observant la quantité de ressources qui peut être sauvée lors de la simulation. À cet effet, nous avons tracé à la figure 6.6 le temps moyen utilisé par la méthode pour calculer le préfacteur. Ce temps est caractérisé par les deux étapes qui prennent le plus de temps

dans la méthode soit le calcul de la matrice dynamique et la diagonalisation de la matrice. Nous voyons que le temps requis par la méthode augmente très rapidement en fonction du nombre d'atomes dans la région interne. Celui-ci se situe à environ 0.2 seconde pour 4 atomes dans la région interne alors qu'il est d'environ 3.5 minutes pour une région contenant 4094 atomes. Cette augmentation peut sembler petite, mais il faut également considérer l'effet sur l'ensemble de la simulation où des dizaines, voir des centaines, d'événements peuvent être trouvés. Dans cette simulation sans conditionS périodique, 25 événements ont été trouvés. La plupart d'entre eux seront raffinés lors de la sélection de l'événement à exécuter, ce qui implique de nouveaux calculs du préfacteur à chaque pas. Simplement pour les 25 événements trouvés lors de ce premier pas, on peut parler d'une économie d'environ une heure de temps de simulation avec une boîte d'environ 1000 atomes en comparaison avec la boîte de 4094 atomes. S'il y avait eu un ou plusieurs pas de réalisés, cette économie de temps aurait été encore plus grande.

Le système de silicium utilisé est très régulier. C'est-à-dire qu'il n'est composé que d'une seule espèce atomique et, sauf la zone près du défaut, les liens atomiques sont essentiellement les mêmes. Dans un système présentant un plus grand nombre d'espèces atomique ou une plus grande variété dans les liens créé, donc dans un système moins régulier, nous nous serions attendus à obtenir un plus grand nombre d'événements que le 25 du système de silicium. Dans cette optique, le temps sauvé en utilisant la méthode locale dans un système plus complexe, par exemple un alliage à haute entropie, sera au total plus grand, car un plus grand nombre de calculs seront faits à cause du plus grand nombre d'événements trouvés. Notons également qu'un système plus complexe requiert, en général, un potentiel plus lourd à calculer donc réduire le nombre d'atomes dans la région interne et donc le nombre de calculs de force à faire présente un gain temporel intéressant également.

Nous remarquons également que les points de la figure 6.6, ne croient pas aussi rapidement que  $N^2 \log(N)$ . Ce phénomène est normal puisque nous avons une matrice symétrique qui contient beaucoup de valeurs nulles. La croissance est donc moindre que la valeur théorique attendue pour une matrice quelconque et relativement pleine. Les multiples zéros de notre



**Fig. 6.6.** Préfacteur calculé localement dans le silicium sans condition frontière périodique en fonction du nombre d'atomes dans la région interne. Les points calculés s'approchent rapidement de la valeur calculée avec un rayon interne de 30 Å (droite noire) pour ensuite osciller autour de celle-ci. La droite grise représente le taux calculé à l'aide du préfacteur constant.

matrice dynamique sont présents, car le potentiel utilisé est nul après une certaine distance de coupure. Par conséquent, plusieurs atomes n'interagissent pas, ce qui crée plusieurs zéros dans la matrice dynamique.

### 6.3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté divers résultats montrant que la méthode locale est un outil intéressant lorsque nous voulons calculer le préfacteur tel que décrit par la théorie de l'état de transition. Les taux de transition trouvés à l'aide de ces préfacteurs convergent rapidement avec seulement quelques centaines d'atomes compris dans le calcul.

La perte de précision de la méthode est tout à fait raisonnable lorsque l'on garde en tête le temps de calcul qui peut être sauvé lors de la simulation. Celui-ci peut être de quelques minutes pour chaque événement et donc s'élever à plusieurs heures sur l'ensemble d'une simulation comprenant plusieurs pas de temps.

Bien que la méthode locale converge très bien pour la plupart des événements trouvés, il semble en rester quelque uns pour qui la convergence est moins bonne. Il faudra étudier plus en détail les points de selle et les minimums en jeu afin de comprendre ce qui cause cette erreur.

Globalement, la méthode présente des gains suffisants pour l'erreur réalisée. Ce faisant, elle sera utilisée dans le prochain chapitre qui concernera les alliages à haute entropie.



# Chapitre 7

---

## Diffusion d'une lacune dans le 55Fe-28Ni-17Cr

Au cours de travaux reliés à ce mémoire, la diffusion d'une lacune dans un alliage de 55Fe-28Ni-17Cr a été étudiée, l'alliage à haute entropie sélectionné. Au cours de ce chapitre, nous présenterons et discuterons des principaux résultats que nous avons obtenus en étudiant cet alliage. La première section portera sur les facteurs qui influencent le préfacteur obtenu par le calcul global dans l'alliage. La deuxième section traitera du calcul local du préfacteur et de sa convergence dans ce système afin de sélectionner un rayon pour une simulation dynamique. Finalement, deux simulations partant du même point seront lancées. La première utilisera le calcul du taux avec préfacteur local et la deuxième la méthode avec préfacteur constant. Les deux simulations seront comparées afin d'observer les différences qui en ressortent du point de vue de la dynamique du système.

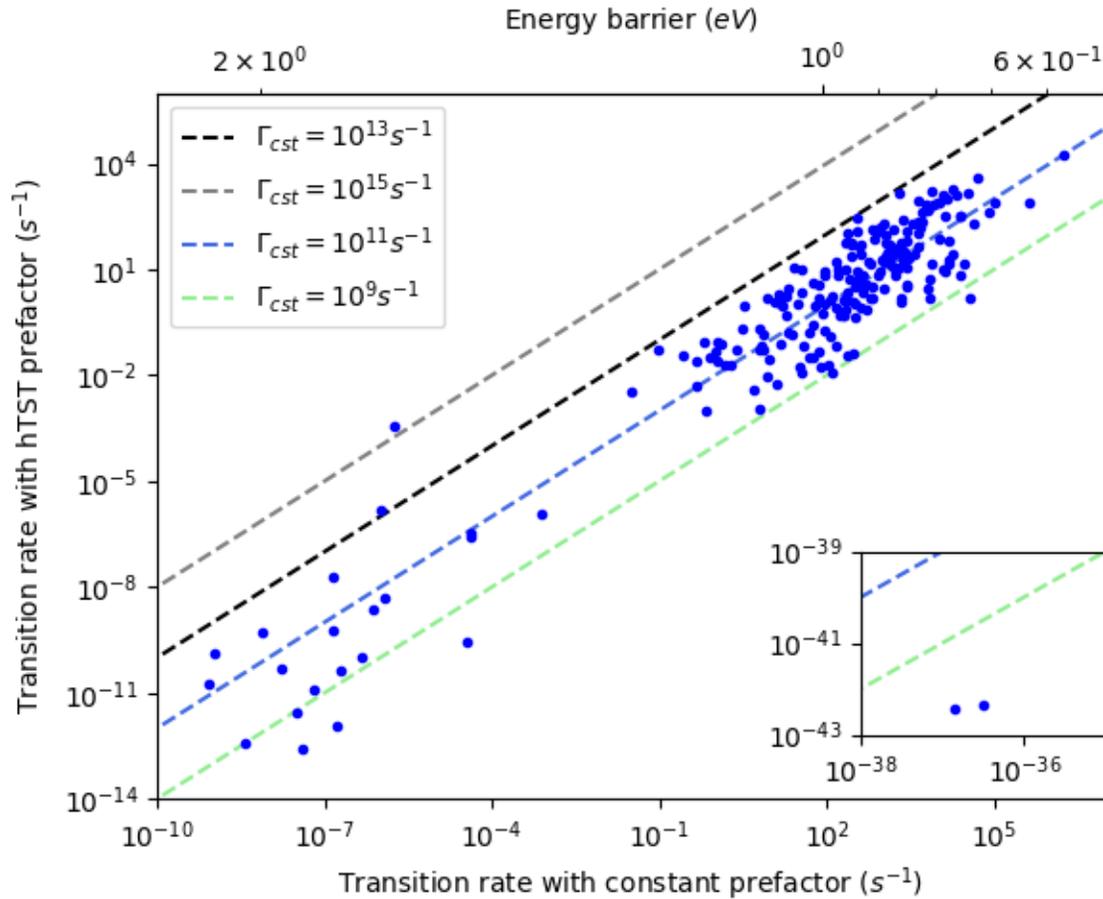
### 7.1. Calcul du préfacteur avec la méthode globale

Afin de bien comprendre l'effet du calcul du préfacteur sur les résultats que nous pourrions obtenir avec des simulations KMC, nous avons calculé le taux de transition pour tous les événements trouvés lors d'un seul pas de Monte-Carlo cinétique sur nos 22 systèmes de 55Fe-28Ni-17Cr avec une lacune. Nous nous sommes d'abord intéressés à la différence que le calcul du préfacteur aurait sur le taux de transition mesuré des événements. Nous pouvons voir le taux de transition calculé à l'aide du préfacteur obtenu dans le cadre de la hTST en fonction du taux de transition qui aurait été obtenu à l'aide d'un préfacteur constant à la

figure 7.1. Dans cette figure, la ligne noire représente une droite qui aurait été obtenue si le taux de transition calculé avec la hTST était le même que celui calculé avec le préfacteur constant de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est celle qui est typiquement utilisée dans les simulations KMC et c'est celle que nous utilisons. Les autres droites représentent la même chose avec un préfacteur constant différent. La droite grise représente un préfacteur de  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ , la bleue un préfacteur de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  et la verte un de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Nous pouvons voir que la quasi-entièreté des taux calculés se trouve sous la droite noire. Ainsi, le taux calculé avec le préfacteur hTST est pratiquement systématiquement plus petit que celui calculé avec le préfacteur constant. Plus précisément, le plus gros amas de points au haut de la figure semble plutôt être concentré autour de la droite bleue. Ainsi, la plupart des taux de transitions trouvés sont 100 fois plus petits que ceux que nous aurions trouvés avec le préfacteur constant. Ce faisant, nous pouvons conclure que, pour ce système, ne pas prendre en considération le calcul préfacteur causerait une très grande surestimation de la vitesse de diffusion. L'ampleur exacte de la surestimation ne peut toutefois pas être déterminée à partir de ce graphique. Il faudra réaliser des simulations dynamiques pour avoir une meilleure idée de la chose.

La probabilité de sélectionner un événement durant une simulation KMC est proportionnelle au taux de transition de l'événement. Ce faisant, la grande disparité des valeurs obtenues pour une énergie d'activation donnée modifie grandement l'échantillonnage de la surface énergétique pouvant être réalisée lors d'une simulation dynamique. Pour un minimum donné, plusieurs barrières énergétiques peuvent être franchies et, avec ce nouveau calcul, des barrières de plus haute énergie pourraient être favorisées alors qu'habituellement la plus faible barrière donne le taux de transition le plus grand. De la même façon, certains minimums pourraient avoir un taux de transition nettement plus faible pour leur événement avec de hautes barrières d'énergie rendant la probabilité de les sélectionner virtuellement nulle par rapport à celle d'événements avec de petites barrières. Considérant que plusieurs propriétés calculées pour un système dépendent d'un bon échantillonnage de la



**Fig. 7.1.** Taux de transition calculé avec le préfacteur obtenu dans le cadre de la théorie de l'état de transition harmonique en fonction du taux de transition calculé à l'aide du préfacteur constant. L'axe x au-dessus de la figure représente l'énergie d'activation équivalente au taux présenté à l'axe x du bas. Les droites servent à guider les yeux vers certains ratios. La droite noire hachurée représente l'endroit où se trouverait les points si le taux avec hTST était égal au taux avec préfacteur constant lorsque préfacteur est de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , la valeur utilisée dans nos simulations pour calculer le taux constant. La droite grise représente la même chose pour un préfacteur constant de  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ , la bleue un préfacteur constant de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  et la verte un préfacteur constant de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . L'encadré montre deux points avec des taux nettement plus petits que ceux présents dans la figure principale.

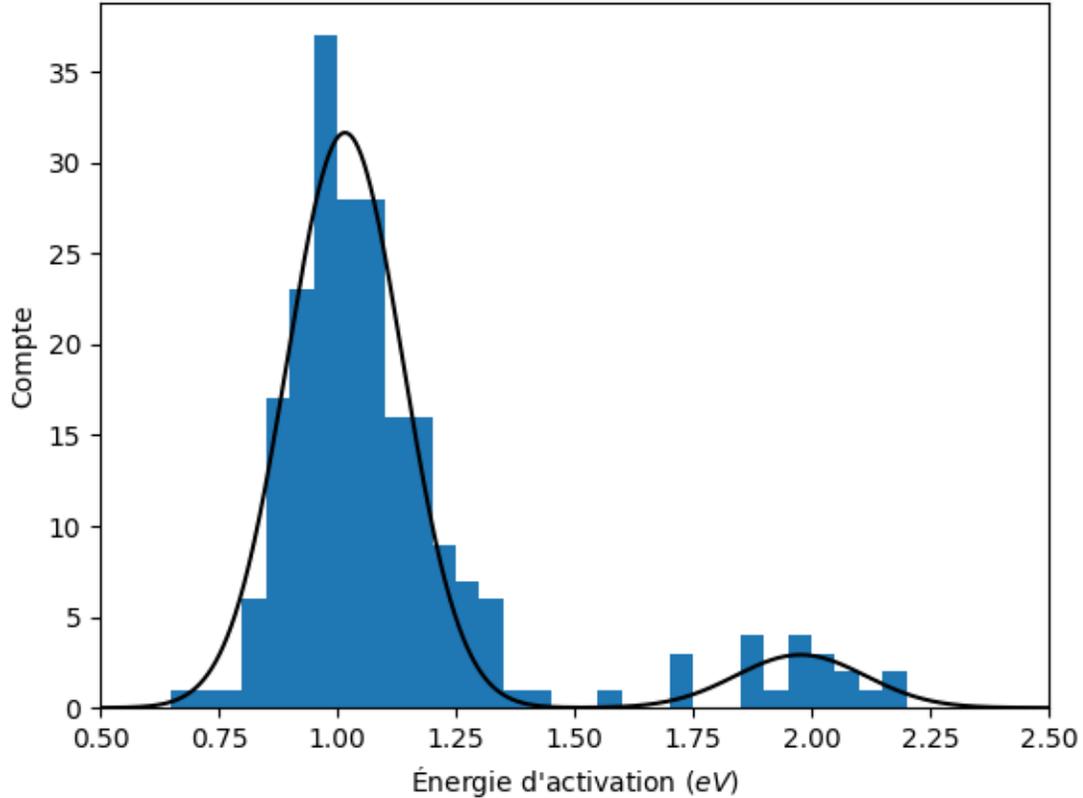
surface énergétique, cette différence dans les taux de transition pourrait fortement influencer les propriétés obtenues.

Certains auteurs ont proposé que les barrières d'énergie dans les alliages à haute entropie soient plus élevées que dans les substances pures. Ces hautes barrières auraient alors un rôle à jouer dans la diffusion dite lente dans ces alliages. Nous présentons un histogramme de la distribution des énergies d'activation à la figure 7.2. Nous pouvons d'abord remarquer qu'il

y a deux distributions plus ou moins gaussiennes de barrières. La première est centrée à 1.02 eV et la seconde à 1.97 eV. Cette première distribution est alors centrée à une valeur assez rapprochée de l'énergie de migration d'une lacune de nickel dans un système pur rapportée par Bonny[28]. Dans cette étude, l'énergie de migration d'une lacune de fer dans un système du même élément et celle d'une lacune de chrome dans un système de chrome pur étaient nettement plus petites, respectivement de 0.64 eV et 0.84 eV. Comme, aucune barrière ne se situe sous 0.65 eV et que seulement 8 des 221 énergies d'activation trouvées sont sous 0.85 eV, il est raisonnable de penser que l'énergie de migration du fer et du chrome dans cet alliage sera en moyenne plus élevée que dans un cristal pur. Ce faisant, l'hypothèse que les énergies d'activation sont plus grandes dans les HEAs semble véridique dans notre système. Cependant, nous ne pouvons pas simplement en regardant cette distribution d'énergies affirmer que la diffusion serait plus lente dans cet HEA.

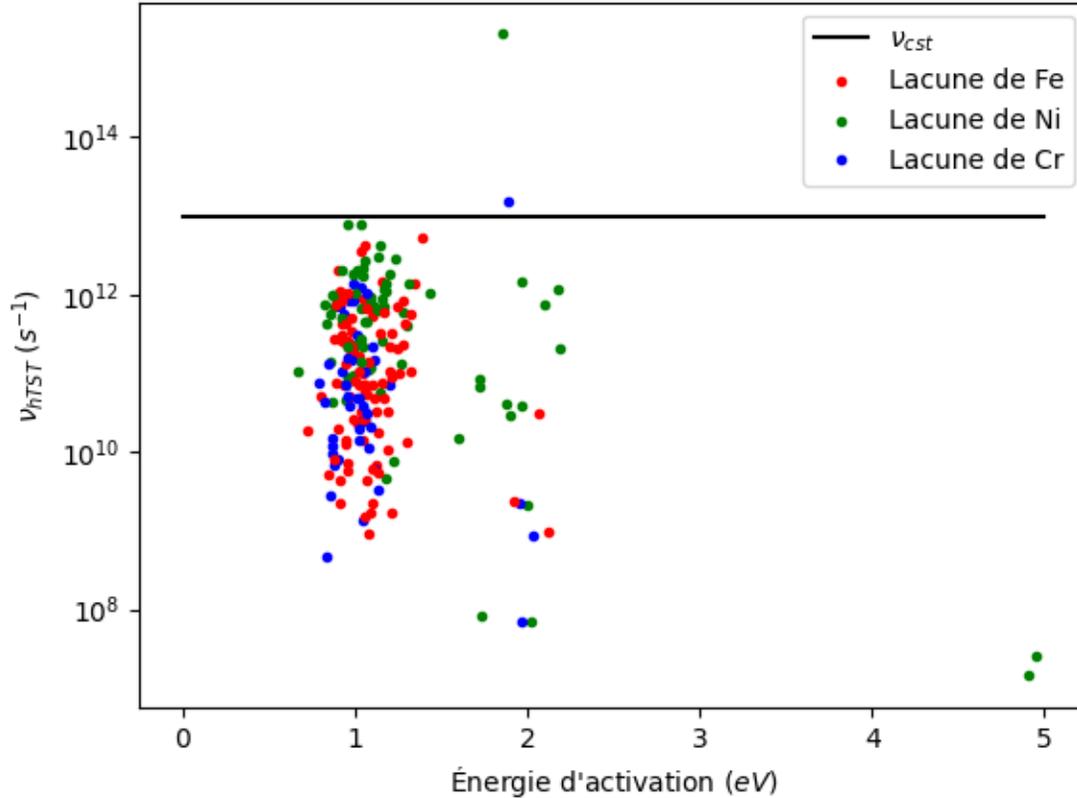
Comme nous l'avons mentionné précédemment, une large gamme de taux peut être obtenue pour une seule barrière énergétique. Comme le préfacteur est le seul inconnu dans l'équation 4.9 si l'on connaît la barrière énergétique il est alors intéressant de voir comment il varie en fonction de cette dernière. La figure 7.3 montre le préfacteur calculé de manière globale en fonction de l'énergie d'activation et du type de lacune présente dans le système où le préfacteur a été calculé. Nous pouvons d'abord remarquer une distribution extrêmement large pour une barrière énergétique donnée. Elle atteint aisément 4 ordres de grandeur pour la gamme d'énergies aux alentours de 1 eV. Le même constat peut être fait pour la gamme d'énergies près de 2 eV. Un peu plus de points seraient nécessaires avant d'affirmer avec certitude qu'il y a un élargissement de la distribution à cet endroit, mais deux points sont toutefois plus hauts que la valeur du préfacteur constant typiquement utilisé dans les simulations KMC.

Par la suite, nous pouvons remarquer que le type de lacune ne semble pas avoir d'effet clair sur le préfacteur. Les points de la même couleur sont regroupés en amas assez large où il ne semble pas y avoir de corrélation.



**Fig. 7.2.** Histogramme de la distribution des énergies d'activation trouvées lors du premier pas KMC de 22 lacunes. Deux pics sont observables auxquels ont été superposées des courbes gaussiennes. Le premier pic est centré à 1.02 eV et le second à 1.97 eV. La largeur de chaque bande de l'histogramme est de 0.05 eV.

Nous pouvons également remarquer qu'il semble y avoir une diminution de la valeur du préfacteur lorsque l'énergie d'activation de l'événement augmente. Ce constat va à l'encontre de la loi de compensation de Meyer-Neldel qui prédit une augmentation de la valeur du préfacteur lorsque l'énergie d'activation augmente. Lors d'une étude récente, Gelin et al. ont pu déterminer que la loi de compensation provenait de l'élargissement du spectre vibrationnel du solide[41]. Cette étude prédit également un comportement anti-compensatoire, tel que celui observé à la figure 7.3, dans des solides denses et retenus par des interactions rigides. Cette rigidité amplifierait alors les modes locaux à haute fréquence au point de selle qui augmenterait alors la valeur du dénominateur de l'équation 4.9. Le comportement anti-compensatoire présenté dans l'article de Gelin a été observé dans des solides amorphes,



**Fig. 7.3.** Préfacteur calculé dans le cadre de la hTST en fonction de la barrière d'énergie. Les points sont colorés en fonction du type de lacune; le rouge signifie le fer, le vert signifie le nickel et le bleu signifie le chrome.

plus précisément un verre de 80Ni-20P et un solide 2D de Lennard-Jones. Ce même comportement anti-compensatoire est rapporté dans des systèmes semiconducteurs microcristallins ainsi que quelques systèmes chimiques[42]. Toutefois, le phénomène reste assez peu rapporté dans la littérature. Une recherche pour des termes tels que « anti Meyer-Neldel », « anti enthalpy-entropy compensation » ou « anti compensation law » donne un nombre de résultats extrêmement limité. À notre connaissance, toutefois, ce genre de comportement anti-compensatoire n'est pas rapporté dans la littérature pour un alliage à haute entropie, une solution solide ou un métal.

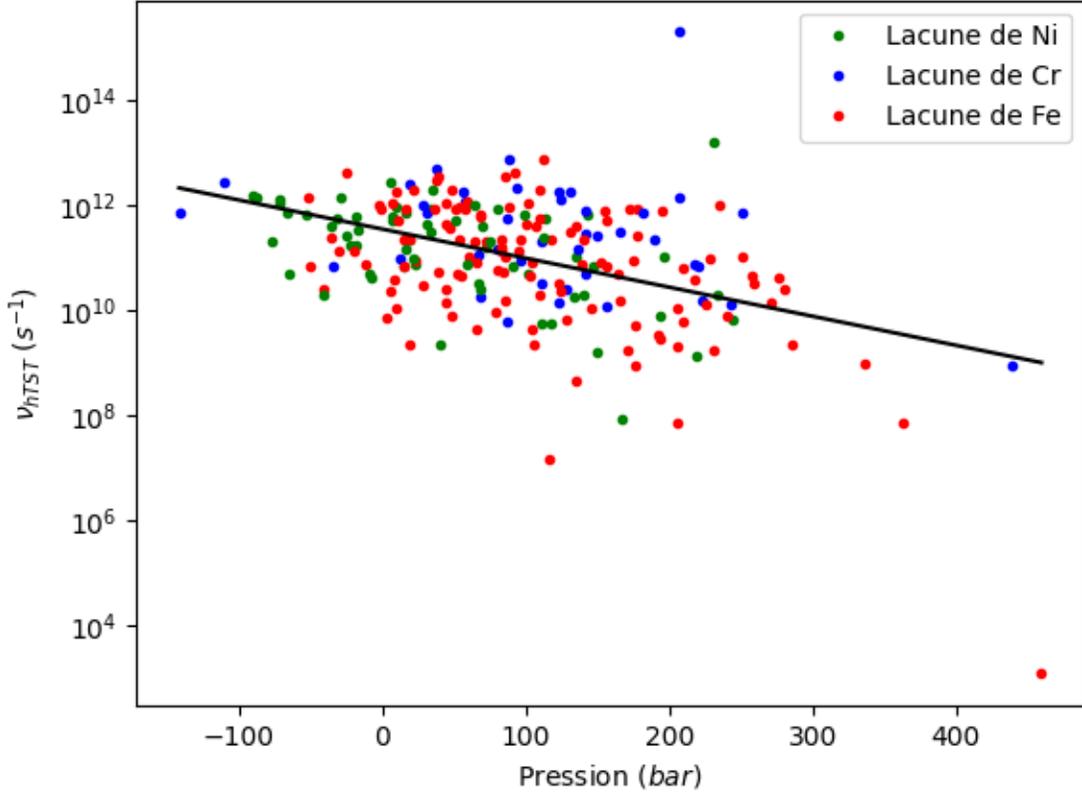
L'hypothèse de la haute distorsion du réseau cristallin dans les alliages à haute entropie pourrait y être pour quelque chose. Afin de réaliser un saut atomique au premier voisin,

l'atome en mouvement doit pousser les atomes les plus près hors de leur position initiale durant un bref moment. Dans notre système ce déplacement peut atteindre 0.3 Å. Considérant le stress local déjà important de certaines configurations atomiques, ce déplacement supplémentaire pourrait temporairement placer des atomes dans des positions très défavorables et expliquer l'apparition des modes locaux de vibrations à haute fréquence réduisant le préfacteur.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons calculé la pression locale autour de l'atome central du point de selle. Ce calcul a été réalisé à l'aide de LAMMPS. Pour ce faire, nous avons divisé les atomes du cristal en deux régions. La première était composée des atomes à l'intérieur d'un rayon de 4 Å de l'atome central de l'événement. La deuxième était constituée du reste des atomes. Les forces locales ont été calculées sur les atomes de la première région seulement, puis elles ont été transformées en pression.

Par la suite, la pression locale a été utilisée afin de mettre en évidence son effet sur le préfacteur à la figure 7.4. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que la valeur du préfacteur diminue lorsque la pression augmente. Cette diminution du préfacteur lorsque la pression augmente vient confirmer notre hypothèse voulant que le stress local puisse influencer le préfacteur. Notons qu'une pression négative représente une pression tractive alors qu'une pression positive représente une pression compressive. Ce faisant, un point de selle où la pression est élevée représente un point de selle où les atomes sont en général plus près les uns des autres que leur distance d'équilibre. Un atome aura alors plus de difficulté à s'y mouvoir. De la même façon, les atomes d'un système sous pression tractive auront tendance à être plus éloignés les uns des autres que leur position optimale. Ce faisant, de l'espace supplémentaire est disponible afin de déplacer les atomes. Cette description phénoménologique de la chose pourrait expliquer en partie le comportement du préfacteur.

Nous pouvons également noter que dans un système sous compression, puisque les atomes sont rapprochés, il y aura une direction où le mouvement sera nettement plus dur voir impossible afin d'éviter les collisions. Le système démontrera alors une certaine rigidité. Cette rigidité et cette densité sont les deux éléments avancés par Gelin et al afin d'expliquer



**Fig. 7.4.** Préfacteur de la théorie de l'état de transition harmonique en fonction de la pression locale au point de selle. Les points sont colorés en fonction de l'espèce atomique retirée du système afin de créer la lacune. La droite noire est représentée l'équation  $\nu_{hTST} = a \exp(bP)$  ajustée aux données.

l'apparition de fréquences locale élevée au point de selle[41]. Toutefois, nous n'avons pas observé directement la rigidité et la densité des points de selles. La forte pression compressive n'est qu'une mesure indirecte de cette rigidité et cette densité.

Une fois la relation établie, nous avons tracé la droite noire sur la figure 7.4. L'équation de cette droite est  $\nu_{hTST} = a \exp(bP)$  et nous avons ajusté les paramètres  $a$  et  $b$  à notre ensemble de données. Nous obtenons que  $a = (3.6 \pm 0.8) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  et  $b = (-1.3 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ bar}^{-1}$ .

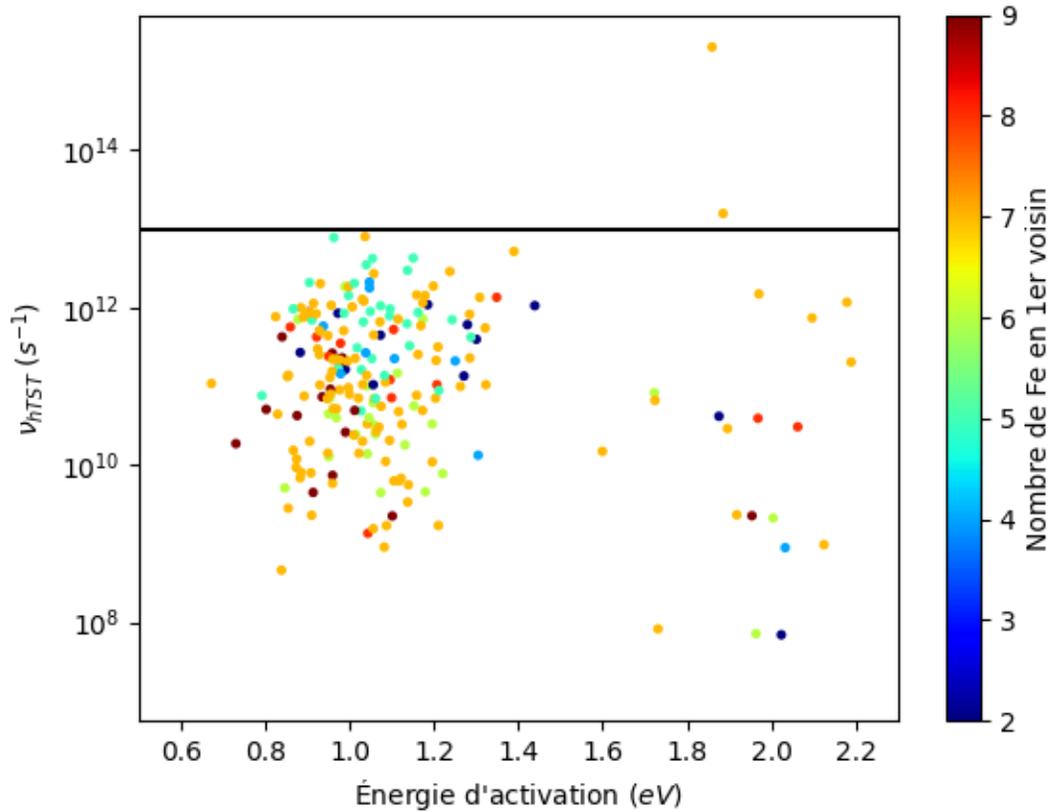
Toutefois, nous devons également souligner le fait que la pression ne peut pas être le seul paramètre influençant le préfacteur. Bien qu'une tendance nette puisse être mise de l'avant, la distribution des préfacteurs pour une pression donnée est de plusieurs ordres de grandeur et cela sur une étendue de pressions allant d'environ -50 bar à 300 bar. Nous avons tenté

de voir si le stress dans la direction du mouvement de l'atome se déplaçant le plus lors de l'événement, soit l'atome changeant de place avec la lacune, avait un effet plus clair sur le préfacteur. Nous avons fait la même chose avec le stress dans la direction perpendiculaire. Dans les deux cas, les figures obtenues sont très similaires à la figure 7.4, la pente obtenue est toutefois moins prononcée. Comme les deux effets sont similaires, il est plus intéressant d'observer la somme de ceux-ci telle que présenté précédemment à la figure 7.4. Le même genre d'analyse a été tenté à l'aide des forces de cisaillement. Or, pour ces trois forces, nous ne trouvons pas de corrélation entre la valeur du préfacteur et le cisaillement. Une analyse plus poussée sera donc nécessaire afin de déterminer quels autres paramètres pourraient influencer le préfacteur.

De plus, dans le cadre de ce mémoire, nous avons tenté d'expliquer la provenance de la grande distribution de préfacteurs étant obtenus pour une barrière d'énergie à l'aide de paramètres liés au minimum initial. Nous avons d'abord tenté de lier la valeur du préfacteur avec le nombre de voisins de chaque espèce atomique. Ces résultats sont présentés aux figures 7.5, 7.6 et 7.7. Ces figures sont essentiellement une reproduction de la figure 7.3 où les points sont colorés en fonction du nombre de premiers voisins de chaque espèce autour de la lacune. Nous avons toutefois retiré les deux points se trouvant près de 5 eV afin d'améliorer la clarté des figures. Le premier graphique est pour les voisins de fer, le second pour ceux de nickel et le dernier pour ceux de chrome. Nous ne pouvons toutefois pas observer de corrélation entre le nombre de premiers voisins d'un certain type et la valeur du préfacteur sur les figures.

Nous avons également tenté de voir s'il y avait une différence entre la moitié des environnements les plus riches en fer et ceux les plus pauvres en fer et avons procédé de la même façon pour ceux de nickel et de chrome sans toutefois avoir de succès.

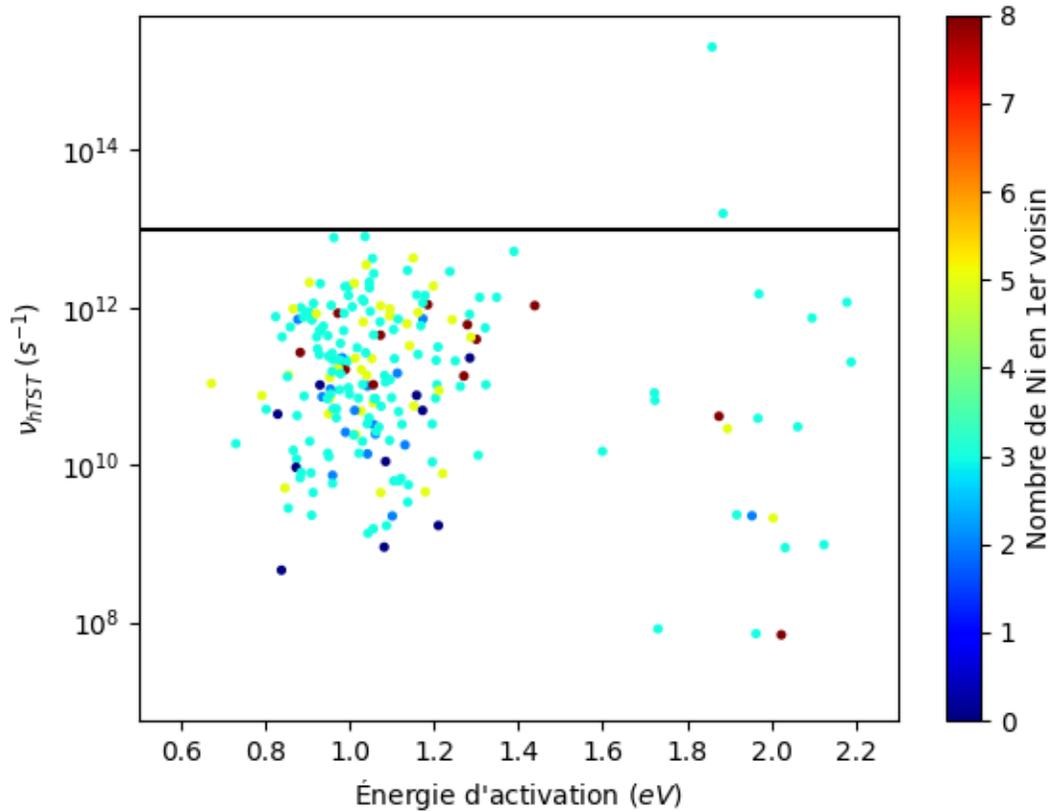
Une analyse similaire à la première a été également réalisée à l'aide du nombre de seconds voisins de chaque type et du nombre total de voisins de chaque type dans les deux premières couches, encore une fois sans succès. Des tentatives ont été poursuivies de la même façon jusqu'à la coupure de notre potentiel qui nous permettait d'inclure la quatrième couche de voisins. Or, aucune corrélation n'a été trouvée. Nous avons même pu trouver des préfacteurs



**Fig. 7.5.** Préfacteur calculé avec la hTST en fonction de la barrière d'énergie où les points sont colorés en fonction du nombre de premiers voisins de fer. La ligne noire sur chaque figure représente le préfacteur constant.

fort différents pour deux environnements contenant exactement le même nombre de voisins de chaque type en premier, second et troisième voisin. Ce faisant, il est improbable que le nombre de voisins ait une influence sur la valeur du préfacteur. Il est également fort peu probable que les atomes au-delà de la 4e couche de voisins aient une influence significative sur la lacune et le préfacteur calculé, car le potentiel utilisé n'inclut pas les interactions à aussi longue portée.

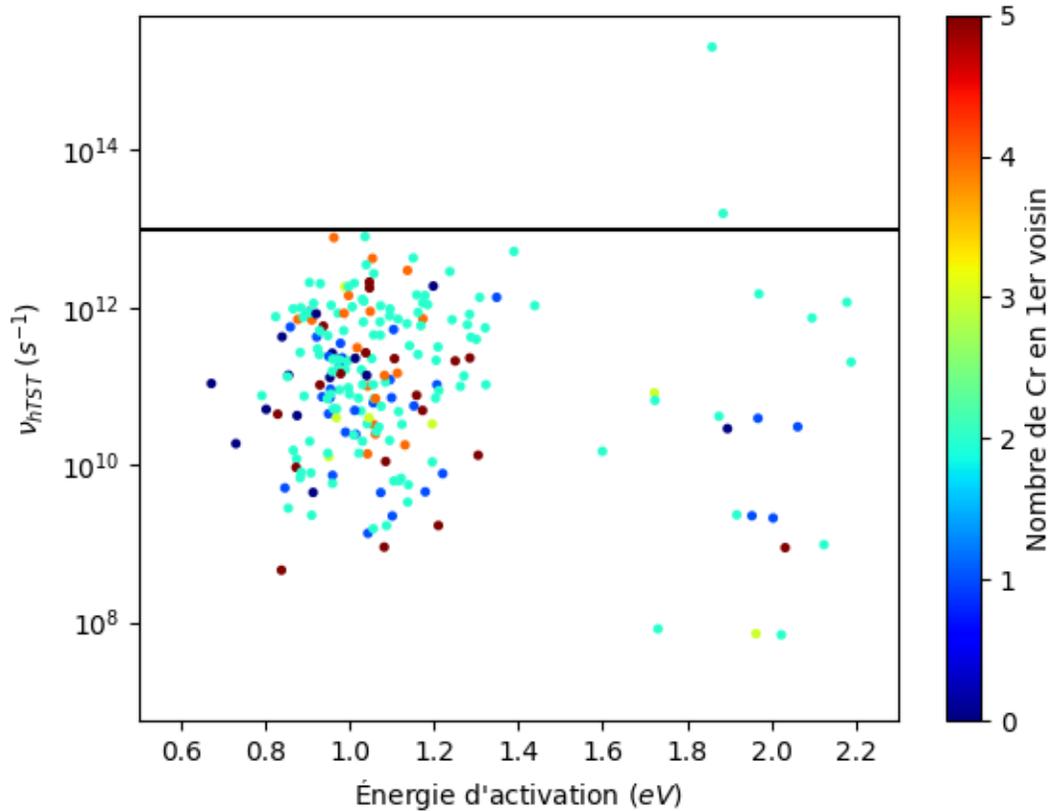
Nous avons tenté par la suite d'obtenir une corrélation entre l'énergie de formation des lacunes et la valeur du préfacteur. Comme l'énergie de formation varie en fonction de l'environnement local, de la pression locale, etc., une corrélation avec cette valeur aurait pu nous indiquer que nous cherchions au bon endroit et nous aurions pu, par la suite, continuer notre



**Fig. 7.6.** Préfacteur calculé avec la hTST en fonction de la barrière d'énergie où les points sont colorés en fonction du nombre de premiers voisins de nickel. La ligne noire sur chaque figure représente le préfacteur constant.

recherche en fonction des variables pouvant influencer l'énergie de formation de la lacune. Cette énergie peut être calculée à l'aide de l'équation 3.5. Cette dernière fait intervenir le potentiel chimique de l'espèce qui est retirée du cristal. Afin de le calculer, nous utilisons la méthode développée par Piochaud et al. Cette méthode est décrite à l'annexe A.

Les données présentant le préfacteur en fonction de l'énergie de formation de la lacune sont à la figure 7.8. Nous avons également coloré les points en fonction de l'espèce retirée afin de créer la lacune. Nous pouvons voir qu'il n'y a pas de lien entre l'énergie de formation de la lacune et le préfacteur. Le type de lacune n'a également pas d'influence sur ce résultat. Cependant, nous pouvons remarquer que les points forment des lignes verticales dans ce graphique. Comme chacune des 22 simulations lancées ne fait qu'un seul pas, elles

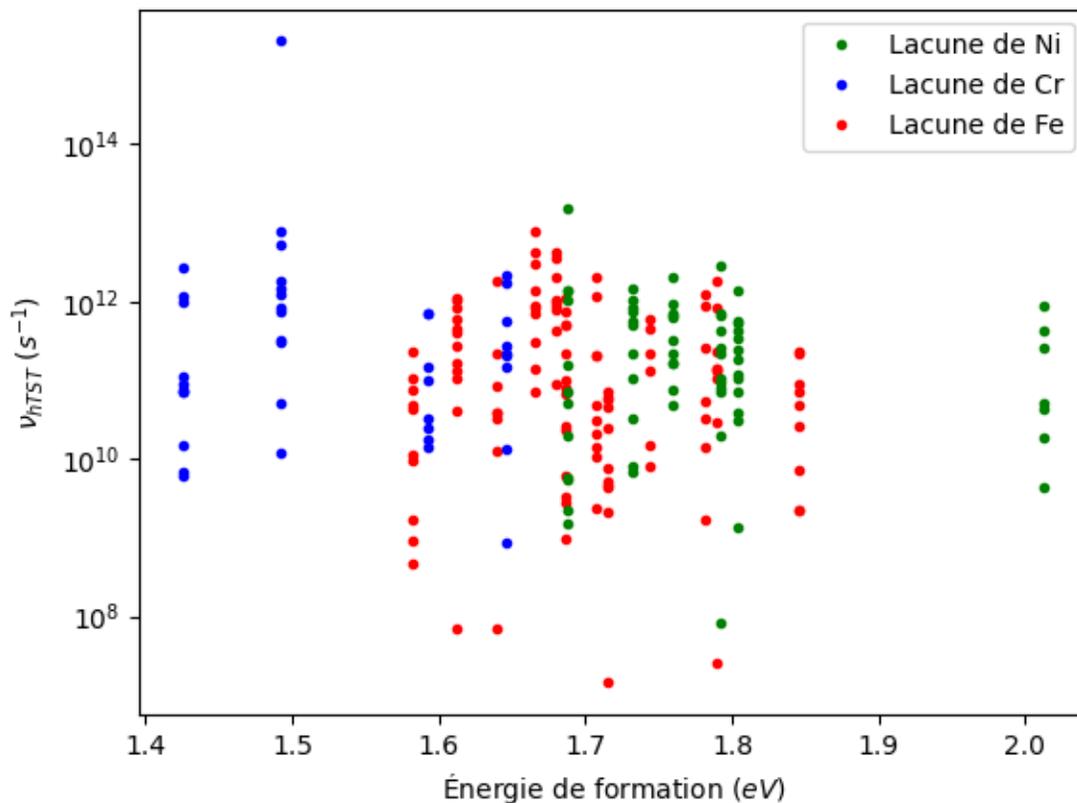


**Fig. 7.7.** Préfacteur calculé avec la hTST en fonction de la barrière d'énergie où les points sont colorés en fonction du nombre de premiers voisins de chrome. La ligne noire sur chaque figure représente le préfacteur constant.

ne rencontrent qu'un seul minimum initial, chaque ligne verticale de points représente donc les préfacteurs trouvés à partir d'un minimum initial précis. À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure qu'il est improbable qu'une quelconque variable associée au minimum initial puisse conduire à la distribution obtenue.

## 7.2. Convergence du préfacteur calculé localement

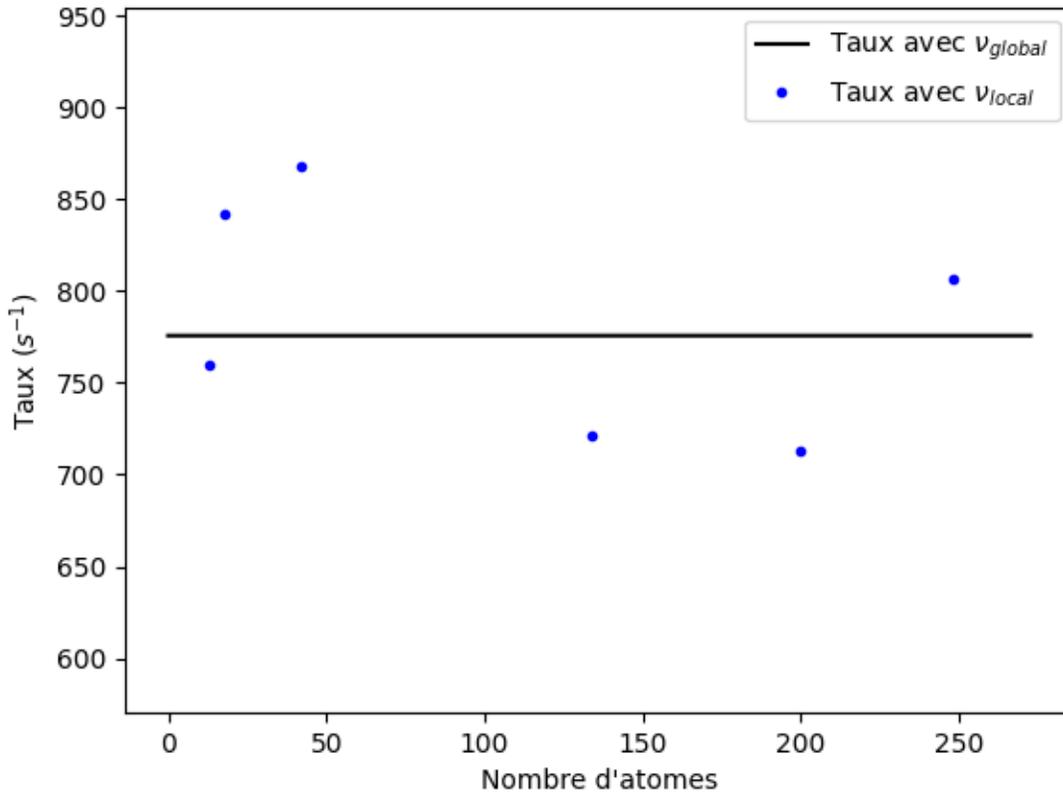
Afin de sélectionner une région interne permettant de bien caractériser le préfacteur calculé localement, nous avons reproduit l'expérience menée sur le système de silicium. C'est-à-dire que nous avons observé le taux pour plusieurs nombres d'atomes différents dans la région interne. Les régions utilisées contiennent respectivement 13, 18, 42, 134, 200 et 248



**Fig. 7.8.** Préfacteur hTST en fonction de l'énergie de formation de la lacune. Les points sont colorés en fonction du type de lacune.

atomes. Nous pouvons voir le taux calculé localement en fonction du nombre d'atomes dans la région intérieure sur la figure 7.9. Contrairement au silicium, nous voyons que même pour une région interne ne contenant que très peu d'atomes, les points se situent autour de la valeur attendue. La valeur attendue est la droite noire qui représente le taux calculé à l'aide du préfacteur global. Cependant, le comportement des taux semble aléatoire autour de la droite noire. Dans ce cas précis, nous pouvons même remarquer que le point ayant la plus petite erreur relative est celui qui contient de moins d'atomes.

Nous avons mentionné au cours de la section précédente qu'une grande rigidité du système au point de selle pouvait possiblement induire des modes de vibrations locaux à haute fréquence. Ces modes à haute fréquence et de courte portée influencent grandement le préfacteur. Ceux-ci pourraient expliquer pourquoi le point avec le plus petit nombre d'atomes



**Fig. 7.9.** Préfacteur calculé localement dans l'HEA en fonction du nombre d'atomes dans la région interne. Les points sont relativement près du taux attendu calculé avec la méthode globale (droite noire).

de la figure précédente est aussi celui le plus près de la droite. Avec un aussi petit nombre d'atomes et un rayon interne aussi petit, les fréquences calculées localement au point de selle pourraient alors être le mode local dominant immédiatement le calcul du taux.

Pour ce qui est de l'erreur relative en fonction du nombre d'atomes elle se situe entre 10 et 20% pour tous les points sauf le premier contenant 13 atomes. Comme pour le système de silicium, un ajout au nombre d'atomes ne semble pas faire diminuer l'erreur obtenue. Ce qui est surprenant ici est le fait que l'erreur trouvée soit en deçà de celle trouvée dans le silicium qui se situait plutôt entre 20 et 30%. Nous aurions pu penser qu'un système plus complexe aurait été moins simple à caractériser. Il se pourrait ici que les hautes fréquences à courte portée que l'on croit être responsable de la convergence rapide du préfacteur soient

également responsables de ce comportement. Comme les fréquences dominantes apparaissent plus tôt, l'erreur serait assez faible dès les premiers points. Il faudrait analyser le spectre des fréquences plus en détail afin de confirmer cette hypothèse toutefois.

Notons également que malgré la plus grande complexité des environnements observés dans l'HEA, la méthode pour calculer le préfacteur localement a un taux de succès de 100% pour toutes les régions observées. Ainsi, la complexité du système ne semble pas être un problème pour la méthode dès qu'il y a un nombre suffisant d'atomes dans la région interne et que celle-ci ne contient pas trop de vide sans atomes.

De plus, ici comme le potentiel est plus lourd que celui utilisé pour calculer les forces dans le silicium, il n'existe pas une différence très significative dans les temps de calcul requis pour extraire le préfacteur de la matrice dynamique. Le temps moyen utilisé pour calculer le préfacteur varie entre 260 secondes et 277 secondes. Ainsi, il n'y aura pas gain important de temps de calcul entre les différentes régions intérieures présentées ici, et ce même lors d'une simulation dynamique en accumulant les gains. Ainsi, nous pouvons utiliser le rayon de 8.1 Å lié à la région intérieure de 200 atomes afin de faire nos calculs.

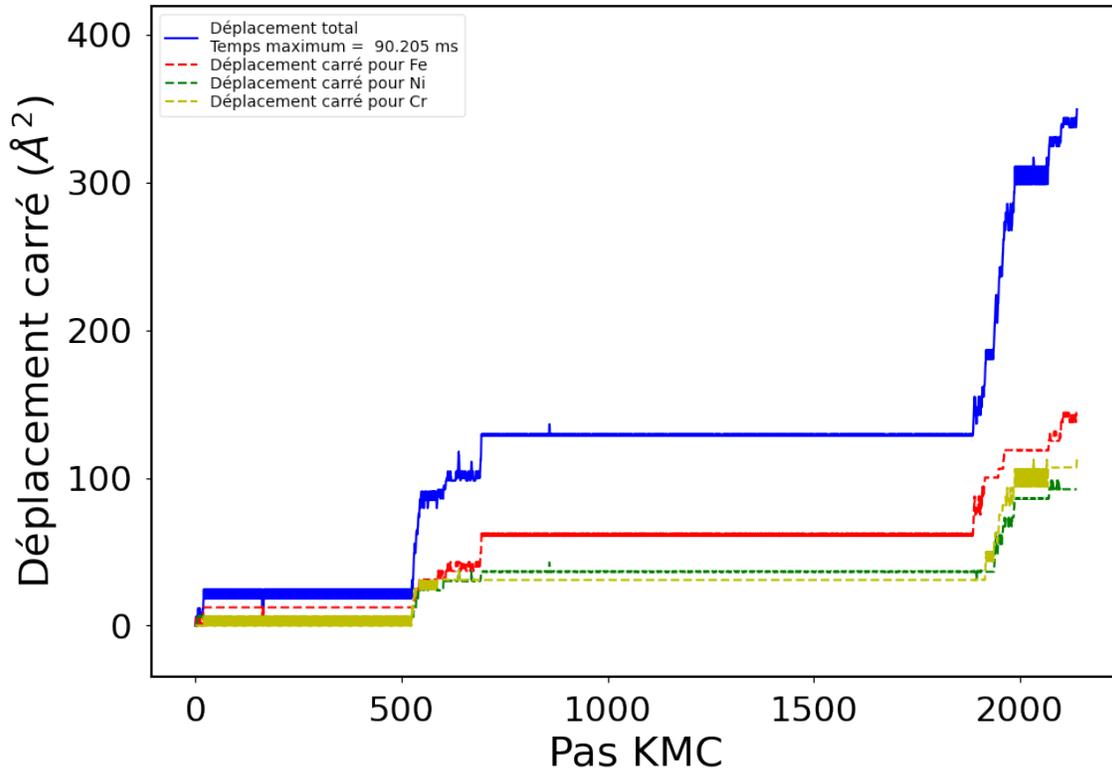
### 7.3. Diffusion d'une lacune dans le 55Fe-28Ni-17Cr

Afin de voir l'effet du calcul du préfacteur sur la diffusion de la lacune dans le système, une simulation utilisant le préfacteur local avec un rayon de 8.1 Å, donc 200 atomes, et une simulation utilisant un préfacteur constant de  $10^{13} s^{-1}$  ont été lancées. 2138 pas Monte Carlo ont été réalisés dans le cas du calcul local pour un temps simulé de 90.2 millisecondes. Pour la simulation avec préfacteur constant, 1807 pas ont été réalisés pour un temps de simulation de 52.3 millisecondes. La simulation avec préfacteur constant a été réalisée sur 30 coeurs durant 7 jours, alors que la simulation avec préfacteur calculé localement a été lancée sur 30 coeurs durant 14 jours. Ainsi, nous pouvons déjà remarquer que puisque le nombre de pas réalisé est similaire dans les deux simulations, la méthode locale est deux fois plus lente que la méthode avec préfacteur constant, et ce en utilisant seulement 200 atomes pour le calcul. Utiliser la méthode de calcul du taux avec le préfacteur global aurait eu un effet

beaucoup plus important sur la simulation. Il est fort probable qu'avec la méthode globale, le nombre de pas effectués n'ait pas été aussi proche de la méthode avec préfacteur constant. Cela aurait rendu les résultats beaucoup moins intéressants ou prohibitifs à obtenir.

Nous avons mentionné au chapitre 5 qu'il faudrait garder un oeil sur la réorganisation des atomes au cours de la simulation, car le potentiel utilisé favorisait une agrégation du chrome. Les deux simulations ont été lancées en remplaçant un atome de fer par une lacune. Le minimum initial se trouve à  $-8626.2$  eV pour les deux simulations. Une fois les pas complétés, la simulation avec préfacteur constant se trouvait à  $-8633.1$  eV et celle avec préfacteur local à  $-8630.4$  eV. Ces valeurs sont encore très loin de la valeur obtenue de  $-8898.1$  eV lors des échanges avec critère Metropolis mentionné au chapitre 5. La diminution de l'énergie du système d'environ  $4$  eV et  $7$  eV est tout à fait négligeable face à la diminution de  $260$  eV vue lors de la réorganisation. De plus, nous ne pouvons pas voir de différence significative entre la solution solide initiale et celle du dernier minimum obtenu pour les deux simulations. Ainsi, l'assomption que le système ne serait pas réorganisé lors des simulations est tout à fait valide pour la durée de celles-ci.

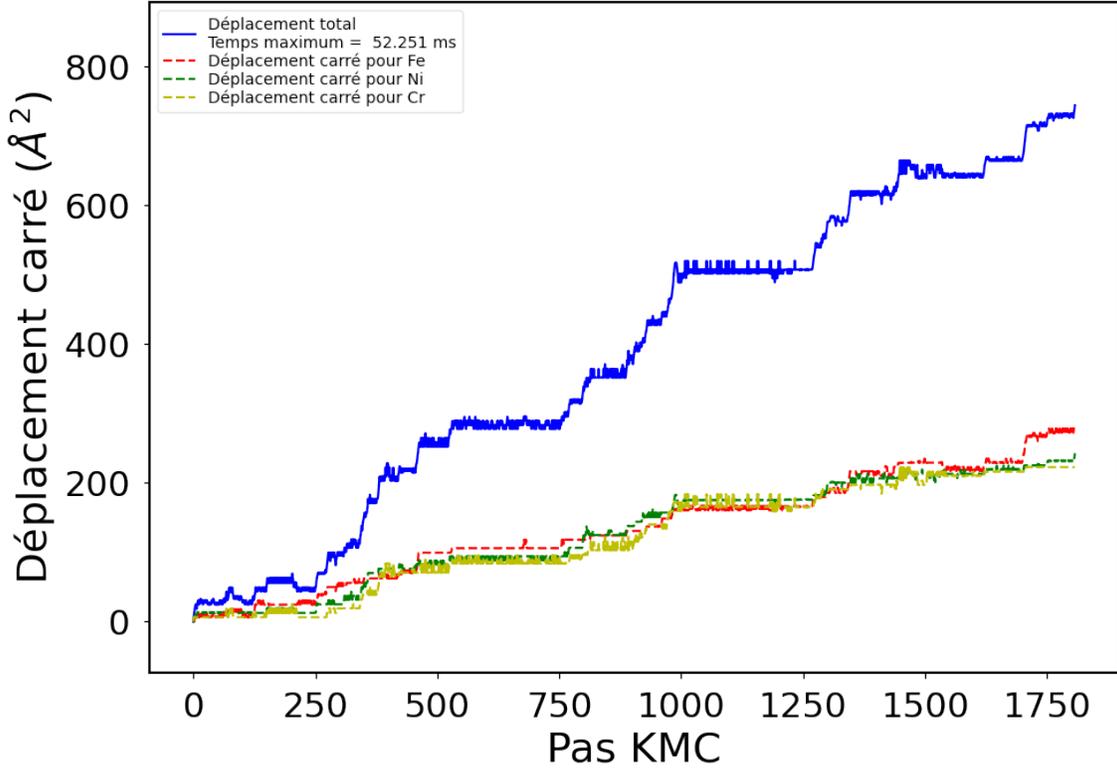
À la figure 7.10 et à la figure 7.11, nous pouvons voir le déplacement au carré de chacune des espèces atomiques de l'alliage en fonction du pas Monte Carlo de la simulation. La droite rouge représente le fer, la verte est pour le nickel et la jaune pour le chrome. La droite bleue représente la somme des trois autres droites et montre donc le déplacement au carré de la lacune. Sur ces graphiques, nous pouvons remarquer un élément très important. Les plateaux présents sur la droite bleue de la simulation liée au préfacteur calculé localement à la figure 7.10 sont nettement plus longs que ceux que l'on observe dans la simulation avec préfacteur constant. Cela indique que le piégeage de la lacune est nettement plus important lorsque le calcul du préfacteur est activé que lorsqu'il n'est pas utilisé. Ainsi, la lacune visite moins de topologies et diffuse moins rapidement avec le préfacteur local que le préfacteur constant. Comme ces piégeages sont moins importants dans la simulation avec préfacteur constant, il est clair que le calcul du préfacteur favorise les événements menant à des piégeages. En fait, comme les taux obtenus avec la méthode hTST sont en général plus bas que ceux obtenus



**Fig. 7.10.** Déplacement au carré en fonction du pas Monte Carlo lors de la simulation avec préfacteur calculé localement. La droite rouge représente le déplacement au carré du fer, la verte celui du nickel et la jaune celui du chrome. La droite bleue est la somme des trois autres et représente le déplacement carré de la lacune.

à l'aide de la méthode constante comme présenté à la figure 7.1, nous devrions plutôt dire que le calcul du préfacteur désavantage moins les événements menant à du piégeage que les autres.

Afin d'étudier de démontrer cette affirmation, nous pouvons étudier avec un peu plus de détails ce qui se passe dans le plateau situé approximativement entre les pas 25 et 525. Au début du plateau, la lacune arrive dans un environnement où 14 barrières sont disponibles pour la sortie. Les deux plus petites sont de 0.787 eV et de 0.836 eV. Les taux obtenus pour ces barrières avec le calcul utilisant le préfacteur constant et le préfacteur local sont présentés au tableau 7.1. Les autres barrières sont toutes plus grandes que 0.920 eV et ont donc peu de chances d'être sélectionnées même avec le calcul du préfacteur local. Nous pouvons voir que les taux obtenus à l'aide du préfacteur constant sont assez proches pour les deux plus petites barrières. Plus précisément, le premier taux est environ 3 fois plus grand que le second.



**Fig. 7.11.** Déplacement au carré en fonction du pas Monte Carlo lors de la simulation avec préfacteur constant. La droite rouge représente le déplacement au carré du fer, la verte celui du nickel et la jaune celui du chrome. La droite bleue est la somme des trois autres et représente le déplacement carré de la lacune.

Barrière (eV)	Taux avec $\nu_{cst}$ ( $s^{-1}$ )	Taux avec $\nu_{local}$ ( $s^{-1}$ )
0.787	$1.155 \times 10^5$	$1.797 \times 10^5$
0.836	$3.712 \times 10^4$	$8.210 \times 10^2$

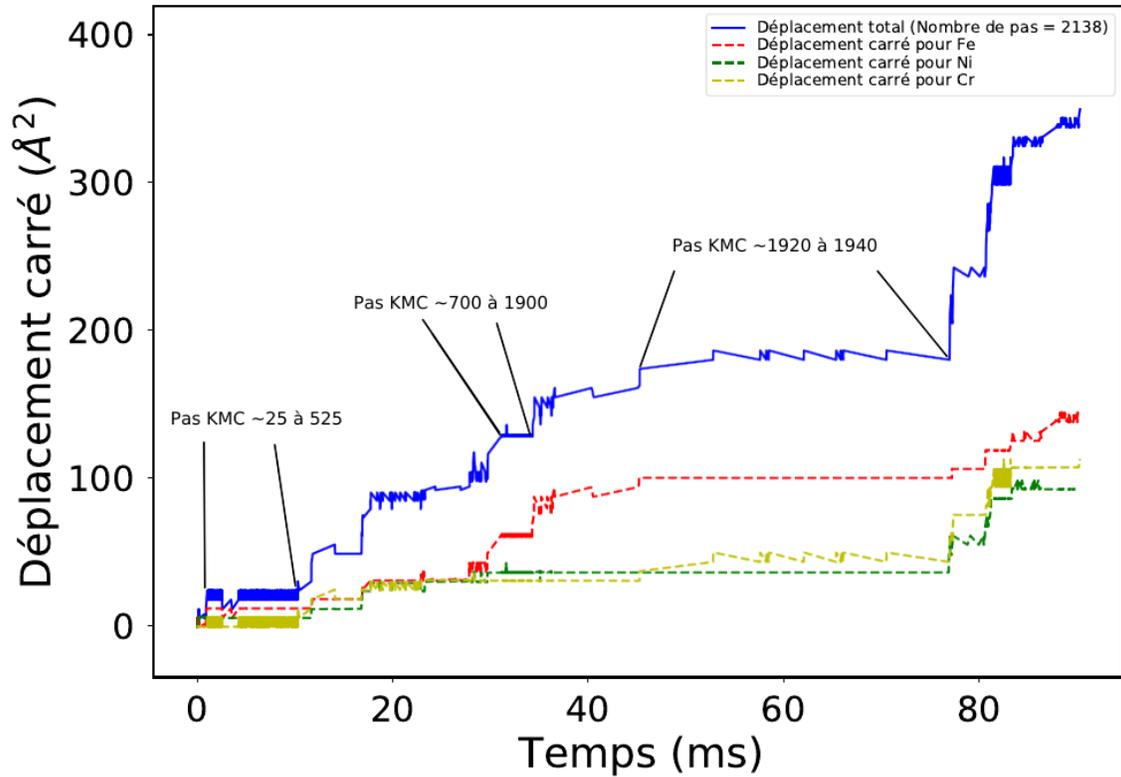
**Tableau 7.1.** Taux avec préfacteur constant et avec préfacteur local pour deux barrières proches. Les taux calculés avec le préfacteur constant sont relativement proches soit environ un facteur 3. L'inclusion du calcul du préfacteur dans l'obtention du taux rend le deuxième événement très peu probable, il est environ 220 fois plus petit que le premier.

Ce faisant, les deux événements pourraient vraisemblablement être sélectionnés dans une simulation. De cette façon, le piégeage observé n'aurait pas lieu. Or, avec le calcul du préfacteur local, nous observons que le taux du premier événement augmente alors que celui du second diminue drastiquement. Le ratio entre les deux taux devient alors d'environ 220. Cet écart important fait qu'il devient peu probable de choisir un événement autre que celui associé à la barrière de 0.787 eV.

Une fois cet événement choisi, à partir du nouveau minimum 13 barrières sont disponibles. Une barrière se trouve à environ 0.838 eV alors que la deuxième plus petite barrière se trouve à 0.971 eV. Ainsi, en calculant le taux avec ou sans le préfacteur hTST, il est peu probable qu'une barrière autre que celle de 0.838 eV soit sélectionnée durant la simulation. Ce faisant, il est presque certain qu'à partir de cette configuration le système retournera à la précédente. Ainsi, une oscillation entre deux états est créée et le système se retrouve piégé simplement parce que les deux plus petits taux de la première configuration se sont trouvés largement séparés par l'inclusion du calcul du préfacteur.

D'ailleurs dans cette deuxième configuration deux barrières extrêmement proches sont disponibles. Soit une barrière de 0.988857 eV et de 0.990408 eV si l'on inclut toutes les décimales disponibles. Or, le calcul du taux à l'aide de la méthode hTST locale fournit respectivement des taux de  $162.8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  et de  $18.39 \text{ s}^{-1}$ . La première valeur est maintenant 10 fois plus grande que la seconde. Le ration que l'on peut obtenir à l'aide du calcul constant est de 1.04. Le préfacteur a donc un effet important sur la sélection des barrières et peut créer des piégeages qui n'auraient pas été vu avec le préfacteur constant.

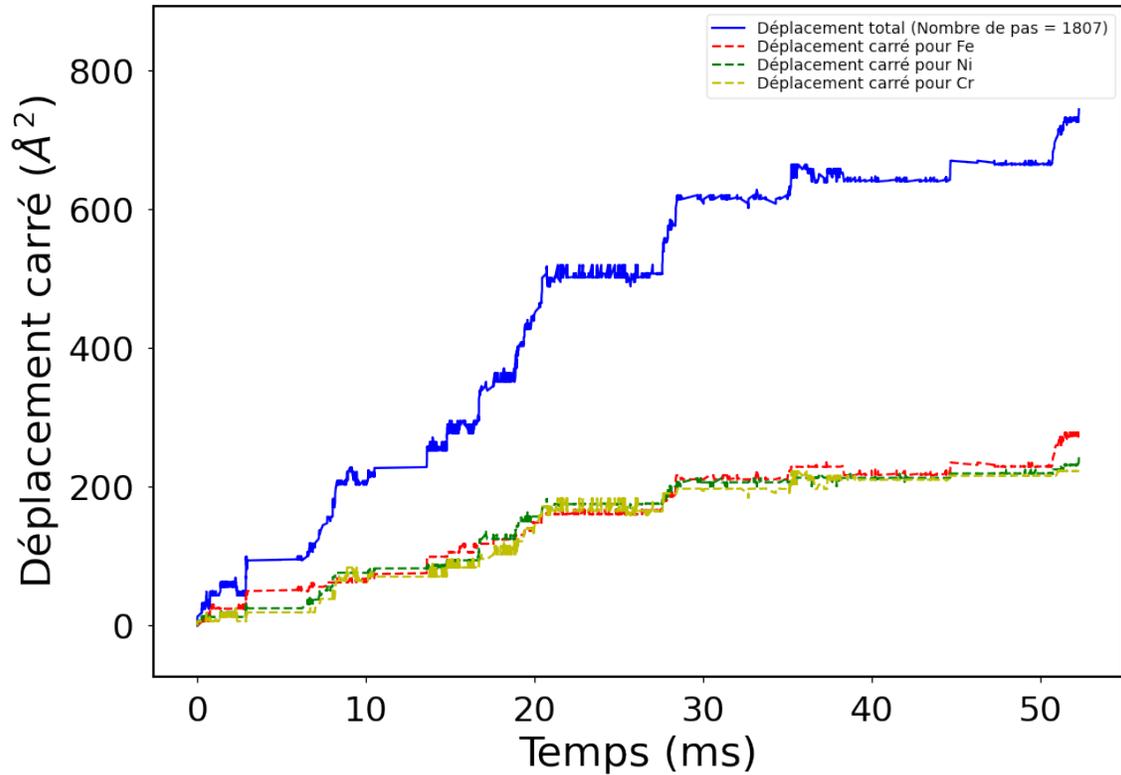
Les piégeages que l'on peut voir à la figure 7.10 nuisent à la simulation en prenant un grand nombre de pas et donc une partie importante du temps de calcul. Or, bien que beaucoup de temps de calcul soit utilisé afin de traiter ces zones, elles ne sont pas nécessairement équivalentes à de grandes avancées pour l'horloge de la simulation. À la figure 7.12 et à la figure 7.13, nous pouvons voir le déplacement au carré en fonction du temps plutôt qu'en fonction du pas Monte Carlo. Encore une fois, la droite rouge représente le déplacement carré du fer, la verte celui du nickel et la jaune est pour le chrome. La droite bleue représente la somme des trois autres droites et représente le déplacement carré de la lacune. Trois zones sur la figure 7.12 ont été identifiées. La première représente le premier piège rencontré dans la figure 7.10, soit la zone se situant environ entre les pas 25 et 525. Nous pouvons voir ici que ce piège fait avancer la simulation d'une dizaine de millisecondes. Toutefois, la seconde zone de piégeage se trouvant entre les pas 700 et 1900 ne fait avancer le chronomètre que de



**Fig. 7.12.** Déplacement au carré en fonction du pas Monte Carlo lors de la simulation avec préfacteur calculé localement. La droite rouge représente le déplacement au carré du fer, la verte celui du nickel et la jaune celui du chrome. La droite bleue est la somme des trois autres et représente le déplacement carré de la lacune. Trois zones sont identifiées afin que le lecteur ou la lectrice puisse trouver leur équivalent sur la figure 7.10 plus aisément.

5 millisecondes. Or, cette zone représente plus de la moitié des pas réalisés lors de la simulation. La dernière zone identifiée, celle qui fait avancer le plus significativement l'horloge de la simulation se situe entre les pas 1920 et 1940. C'est le deuxième petit pallié après le long plateau de la figure 7.10.

Globalement, il y a plus de piégeage dans la simulation avec préfacteur calculé localement. Toutefois, ces zones de piégeage ne sont pas les principales responsables de l'avancement de l'horloge de la simulation. Il est donc difficile de dire présentement si elles sont responsables de la diminution du coefficient de diffusion qui est observée. En effet, celui-ci est de  $1.4497 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  dans la simulation avec préfacteur constant alors qu'il est de  $2.8125 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$  pour sa contrepartie avec préfacteur local. La diffusion est donc 5 fois plus rapide lorsque le préfacteur est constant que lorsqu'il est calculé.



**Fig. 7.13.** Déplacement au carré en fonction du pas Monte Carlo lors de la simulation avec préfacteur constant. La droite rouge représente le déplacement au carré du fer, la verte celui du nickel et la jaune celui du chrome. La droite bleue est la somme des trois autres et représente le déplacement carré de la lacune.

Nous remarquons également à la figure 7.10 que le fer semble diffuser un peu plus rapidement que les deux autres espèces atomiques. La droite rouge y semble un peu plus élevée que les deux autres alors qu'à la figure 7.11 les droites rouges, vertes et jaunes semblent plutôt se suivre. Il n'est pas clair ici toutefois que c'est l'effet du calcul du préfacteur ou simplement du manque de statistiques que nous avons. Moins de topologies ont été visitées durant la simulation avec préfacteur calculé que dans celle avec préfacteur constant à cause du piégeage. Cette moins grande diversité dans les topologies visitées pourrait être la responsable du phénomène.

En ce qui a trait au mécanisme de diffusion en tant que tel, tous les sauts effectués par la lacune qui ont pu être observés étaient des sauts au premier voisin. Toutefois, lorsque la lacune échangeait de place avec un atome de fer le saut s'effectuait plus de la moitié du temps en deux étapes, soit deux pas Monte Carlo. Dans un premier pas, l'atome avec qui la lacune

échangeait de place se déplaçait dans une position interstitielle. Puis, dans un second pas, l'atome terminait sa migration vers le site original de la lacune. Lors d'un événement typique, le premier pas aurait fait office de point de selle pour l'atome et il serait allé directement au second minimum en un seul pas Monte Carlo. Le même phénomène pouvait être remarqué, mais avec une moins grande fréquence, pour les atomes de nickel. Il a été impossible de voir ce phénomène avec lorsque le chrome était l'atome qui diffusait. L'apparition de ce mécanisme lors de la simulation est due à un très petit minimum local au point de selle caractérisé par une barrière de sortie se situant entre 0.03 et 0.05 eV. L'existence de ce petit minimum permet à l'atome qui s'y trouve de revenir à son minimum local initial. Bien que ce mécanisme soit acceptable, il ralentit tout de même la simulation en lui permettant de visiter moins de topologies. Le mécanisme a été observé dans les deux types de simulation et n'est pas responsable d'un piégeage additionnel significatif.

## 7.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré que prendre en compte le préfacteur tel que décrit par la théorie de l'état de transition dans les simulations peut avoir un effet important. Dans le 55Fe-28Ni-17Cr, nous voyons que la très grande majorité des taux obtenus avec le préfacteur calculé globalement sont sous la valeur obtenue avec le préfacteur constant de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Nous avons démontré que le nombre de voisins de chaque type ne semble pas avoir d'impact sur le taux de même que l'énergie de formation de la lacune n'a pas d'effet sur celui-ci. Ce faisant, il est peu probable que le minimum initial ait un effet important dans le calcul du préfacteur. Par contre, nous démontrons qu'il y a un lien entre la pression locale au point de selle et le préfacteur que nous pouvons obtenir. Ce lien ne peut toutefois pas expliquer toute la variation obtenue dans les préfacteurs et taux calculés. De plus, le comportement observé chez le préfacteur en fonction de la pression pourrait être associé à un comportement anti Meyer-Neldel.

La méthode locale a été utilisée dans le même alliage et nous pouvons voir que le préfacteur converge bien vers la valeur attendue calculée globalement. Il arrive très souvent même

que le préfacteur soit, avec un nombre très restreint d'atomes, très près de la valeur attendue. Ce comportement pourrait encore une fois être dû au comportement anti Meyer-Neldel observé. Dans les systèmes présentant ce genre de comportement, il a été démontré que des phonons à haute fréquence et courte portée apparaissent au point de selle. Nous attribuons la rapide convergence du préfacteur à ces phonons jusqu'à présent. De plus amples études méritent d'être faites afin de bien confirmer le phénomène et de l'observer dans d'autres substances.

Finalement, nous démontrons qu'il existe une différence importante entre le taux calculé avec le préfacteur constant et celui obtenu à l'aide du préfacteur local. D'abord du piégeage supplémentaire apparaît dans la simulation avec préfacteur local et le taux peut être drastiquement différent pour deux énergies d'activation pratiquement identiques. Ce faisant, les chemins de diffusion empruntés par la lacune sont différents lorsque le préfacteur est pris en compte. Nous remarquons une baisse du coefficient de diffusion de la lacune entre la simulation avec préfacteur constant et la simulation avec préfacteur hTST.



# Chapitre 8

---

## Conclusion

En conclusion, au cours des travaux réalisés dans ce mémoire, nous avons pu implémenter une méthode permettant le calcul du préfacteur de la hTST dans la méthode ART-c. Cette méthode est déclinée en deux parties; un calcul global et un calcul local.

Le calcul local a été testé dans un système de silicium cristallin. Nous avons pu voir que dans la majorité des cas, le préfacteur converge rapidement vers la valeur attendue. Dans d'autres cas plus rares, il plafonne avant d'avoir atteint la valeur. Nous avons également pu mesurer le temps gagné par calcul dans ce système. Dans le cas où le préfacteur converge comme attendu et dans le cas où il converge un peu moins bien, le gain computationnel réalisé vaut l'erreur qui est obtenue par l'approximation locale. Il faudra toutefois se pencher sur les raisons derrière les préfacteurs convergeant moins bien dans un avenir plus ou moins rapproché afin d'améliorer cette lacune de la méthode.

Dans le  $^{55}\text{Fe}$ - $^{28}\text{Ni}$ - $^{17}\text{Cr}$ , nous avons pu voir que le calcul global du préfacteur avait un effet important sur les taux obtenus. Dans ce système, pratiquement tous les taux obtenus de cette façon se trouvaient sous la valeur calculée avec un préfacteur constant de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Nous avons tenté de trouver une corrélation entre le préfacteur et une variable liée au minimum initial et nous sommes arrivés à la conclusion que les facteurs faisant varier le préfacteur devaient être liés au point de selle. Nous avons réussi à montrer que la pression locale au point de selle avait un impact significatif sur le préfacteur calculé. Le comportement du préfacteur observé se rapporte à une loi d'anti Meyer-Neldel. Nous pensons que la rigidité

du point de selle et la forte distorsion du réseau peuvent être la cause de ce comportement. Toutefois, pour en avoir le coeur net, il faudra tester cette hypothèse dans d'autres alliages à haute entropie et observer plus en détail le spectre de phonons au point de selle. À notre connaissance, ce comportement serait le premier rapporté dans la littérature pour un métal cristallin.

Nous avons testé la convergence du calcul local dans le même alliage et avons vu que la convergence se fait beaucoup plus rapidement. Nous pensons que ce facteur pourrait être lié encore une fois au comportement anti compensatoire observé dans l'alliage. Une fois les tests réalisés, nous avons pu utiliser le calcul afin d'observer s'il existait des différences entre la diffusion d'une lacune dans le 55Fe-28Ni-17Cr lorsque le préfacteur est calculé et lorsqu'il est constant. Nous voyons que le préfacteur a un effet important dans la simulation. Des pièges peuvent apparaître dans la simulation à cause de celui-ci. De plus, il peut mener à une séparation importante des taux calculés pour deux barrières énergétiques qui sont à toute fin pratique égales. L'effet du préfacteur se traduit par un coefficient de diffusion de la lacune plus faible que lorsque le préfacteur est constant.

À la suite, de ces travaux quelques avenues de recherches semblent possibles. D'abord d'autres défauts ponctuels mériteraient d'être étudiés dans cet alliage et la diffusion de défauts plus complexes pourrait être envisagée. D'autres travaux pourraient porter sur la lacune afin d'accumuler plus de statistiques et de voir si les hypothèses faites dans ce mémoire s'avèrent valides ou non. Des travaux pourraient également porter sur la diffusion lente et essayer de tracer une ligne plus claire entre ce qui est lent et ce qui est rapide afin de mieux définir les propriétés des HEAs.

Des travaux pourraient être réalisés afin de mieux comprendre ce qui empêche la méthode locale de converger complètement vers la valeur attendue lors du calcul local. Ces informations pourraient permettre d'améliorer la méthode ou de trouver un critère permettant de dire si la méthode locale peut être utilisée ou s'il faut se rabattre absolument sur la méthode globale dans certaines situations spécifiques.

Nous avons démontré un lien entre la pression locale au point de selle et le préfacteur calculé, il serait intéressant de voir si ce genre de résultat peut être obtenu dans d'autres alliages à haute entropie. Une observation plus généralisée de ce phénomène pourrait permettre de mieux comprendre les phénomènes anti compensatoire observé et pourrait permettre de valider certaines propriétés proposées pour les HEAs. De plus, il serait intéressant de mieux comprendre comment le point de selle affecte le préfacteur, nous ne pensons pas que la pression locale soit la seule variable qui entre en jeu.



# Références bibliographiques

---

- [1] G. E. Dieter and D. J. Bacon. Mechanical metallurgy. vol. 3, 1986.
- [2] A. Hasanzadeh, A. Hamedani, G. Alahyarizadeh, A. Minucmehr, and M. Aghaei. The role of chromium and nickel on the thermal and mechanical properties of ferritic austenitic stainless steels under high pressure and temperature: a molecular dynamics study. *Molecular Simulation*, 45(8):672–684, 2019.
- [3] Ming-Hung Tsai and Jien-Wei Yeh. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*, 2(3):107–123, 2014.
- [4] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, and J.-W. Yeh. Sluggish diffusion in co-cr-fe-mn-ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13):4887 – 4897, 2013.
- [5] Mickaël Trochet, Alexandre Sauv e-Lacoursi ere, and Normand Mousseau. Algorithmic developments of the kinetic activation-relaxation technique: Accessing long-time kinetics of larger and more complex systems. *The Journal of Chemical Physics*, 147(15):152712, 2017.
- [6] George H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1):121 – 127, 1957.
- [7] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5):299–303, 2004.
- [8] Jien-Wei Yeh. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *JOM*, 65:1759–1771, 2013.
- [9] D.B. Miracle and O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122:448 – 511, 2017.
- [10] Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61:1–93, April 2014.
- [11] Kenji Wada Takeshi; Yubuta Kunio Takeuchi, Akira; Amiya and Wei Zhang. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams. *JOM*, 66:1984–1992, 2014.

- [12] P. K. Liaw M. C. Gao, J.-W. Yeh and Y. Zhang. High-entropy alloys. 2016.
- [13] G. Laplanche, J. Bonneville, C. Varvenne, W.A. Curtin, and E.P. George. Thermal activation parameters of plastic flow reveal deformation mechanisms in the crmnfeconi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 143:257 – 264, 2018.
- [14] Céline Varvenne, Aitor Luque, and William A. Curtin. Theory of strengthening in fcc high entropy alloys. *Acta Materialia*, 118:164 – 176, 2016.
- [15] F Otto, A Dlouhy, KG Pradeep, M Kubenova, D Raabe, G Eggeler, and EP George. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy crmnfeconi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112:40–52, 2016.
- [16] S. Ranganathan. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails. *Curr. Sci*, 85:1404–1406, 2003.
- [17] Vernon John. *Dislocations and Plasticity in Metals*, pages 91–113. Palgrave Macmillan UK, London, 1992.
- [18] G. Schoeck. Dislocation theory of plasticity of metals. volume 4 of *Advances in Applied Mechanics*, pages 229 – 279. Elsevier, 1956.
- [19] D. Kuhlmann-Wilsdorf. The theory of dislocation-based crystal plasticity. *Philosophical Magazine A*, 79(4):955–1008, 1999.
- [20] Wei-Ying; Mu Linqin; Xu Zhengrui; Xiao Ziqi; Li Meimei; Bai Xian-Ming; Rahman, Muhammad Mominur; Chen and Feng Lin. Defect and structural evolution under high-energy ion irradiation informs battery materials design for extreme environments. *Nature Communications*, 11:4548, 2020.
- [21] Helmut Mehrer. *Point Defects in Crystals*, pages 69–93. Springer, 2007.
- [22] Helmut Mehrer. *Diffusion Mechanism*, pages 94–104. Springer, 2007.
- [23] Filip Tuomisto and Ilja Makkonen. Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory. *Rev. Mod. Phys.*, 85:1583–1631, Nov 2013.
- [24] Sami Mahmoud, Mickaël Trochet, Oscar A. Restrepo, and Normand Mousseau. Study of point defects diffusion in nickel using kinetic activation-relaxation technique. *Acta Materialia*, 144:679 – 690, 2018.
- [25] J. B. Piochaud, T. P. C. Klaver, G. Adjanor, P. Olsson, C. Domain, and C. S. Becquart. First-principles study of point defects in an fcc fe-10ni-20cr model alloy. *Phys. Rev. B*, 89:024101, Jan 2014.
- [26] Henry Eyring. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2):107–115, 1935.
- [27] G Bonny, D Terentyev, R C Pasianot, S Poncé, and A Bakaev. Interatomic potential to study plasticity in stainless steels: the FeNiCr model alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 19(8):085008, nov 2011.

- [28] G Bonny, N Castin, and D Terentyev. Interatomic potential for studying ageing under irradiation in stainless steels: the FeNiCr model alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(8):085004, oct 2013.
- [29] M. Mantina, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu, and C. Wolverton. First principles impurity diffusion coefficients. *Acta Materialia*, 57(14):4102 – 4108, 2009.
- [30] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- [31] J. R. Beeler. Displacement spikes in cubic metals. i.  $\alpha$ -iron, copper, and tungsten. *Phys. Rev.*, 150:470–487, Oct 1966.
- [32] Sami Mahmoud and Normand Mousseau. Long-time point defect diffusion in ordered nickel-based binary alloys: How small kinetic differences can lead to completely long-time structural evolution. *Materialia*, 4:575 – 584, 2018.
- [33] Mickaël Trochet, Laurent Karim Béland, Jean-Fran çois Joly, Peter Brommer, and Normand Mousseau. Diffusion of point defects in crystalline silicon using the kinetic activation-relaxation technique method. *Phys. Rev. B*, 91:224106, Jun 2015.
- [34] Jean-Francois Joly, Laurent Karim Béland, Peter Brommer, and Normand Mousseau. Contribution of vacancies to relaxation in amorphous materials: A kinetic activation-relaxation technique study. *Phys. Rev. B*, 87:144204, Apr 2013.
- [35] B. D. McKay et al. Practical graph isomorphisms. *Congr. Numer.*, pages 45–87, 1981.
- [36] G. T. Barkema and Normand Mousseau. Event-based relaxation of continuous disordered systems. *Phys. Rev. Lett.*, 77:4358–4361, Nov 1996.
- [37] Rachid Malek and Normand Mousseau. Dynamics of lennard-jones clusters: A characterization of the activation-relaxation technique. *Phys. Rev. E*, 62:7723–7728, Dec 2000.
- [38] Eduardo Machado-Charry, Laurent Karim Béland, Damien Caliste, Luigi Genovese, Thierry Deutsch, Normand Mousseau, and Pascal Pochet. Optimized energy landscape exploration using the ab initio based activation-relaxation technique. *The Journal of Chemical Physics*, 135(3):034102, 2011.
- [39] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31:5262–5271, Apr 1985.
- [40] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 33:7983–7991, Jun 1986.
- [41] S. Gelin, A. Champagne-Ruel, and N. Mousseau. Enthalpy-entropy compensation of atomic diffusion originates from softening of low frequency phonons. *Nature Communications*, 11:3977, 2020.

- [42] Sanjay K. R., Satyendra K., and Roca i Cabarrocas P. Normal and anti meyer–neldel rule in conductivity of highly crystallized undoped microcrystalline silicon films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(19):2263–2267, 2008.

# Annexe A

---

## Calcul du potentiel chimique

La méthode suivante, développée par Piochaud et al., permet d'obtenir une estimation de potentiel chimique de référence à  $0K$  de chaque espèce d'un alliage[25]. Dans le cas de notre système de fer, nickel et chrome, nous devons résoudre les équations suivantes :

$$\mu_{Ni} - \mu_{Fe} = \frac{1}{2}(\Delta^{Fe \rightarrow Ni} \mu - \Delta^{Ni \rightarrow Fe} \mu) \quad (\text{A.1})$$

$$\mu_{Cr} - \mu_{Fe} = \frac{1}{2}(\Delta^{Fe \rightarrow Cr} \mu - \Delta^{Cr \rightarrow Fe} \mu) \quad (\text{A.2})$$

$$\mu_{Ni} - \mu_{Cr} = \frac{1}{2}(\Delta^{Ni \rightarrow Cr} \mu - \Delta^{Cr \rightarrow Ni} \mu). \quad (\text{A.3})$$

Dans ces équations,  $\mu_A$  représente le potentiel chimique de l'espèce A et  $\Delta^{A \rightarrow B} \mu$  représente le minimum de la distribution des énergies obtenue lors de la substitution d'un atome A par un atome B. Ces calculs doivent se faire sur le cristal avant qu'il n'y ait présence de défauts. Ce faisant, comme le potentiel EAM utilisé est relativement peu coûteux, nous avons réalisé toutes les substitutions possibles dans notre système. Ainsi, pour notre système cristallin de 2048 atomes contenant 3 espèces atomiques, nous avons réalisé 5096 substitutions et minimisations.

	Élément	Cr	Fe	Ni
Potentiel chimique (eV)	N.A.	-3.4952	-4.3395	-4.4117
	S.P.	-4.1989	-4.3992	-4.4457

**Tableau A.1.** Potentiel chimique des différentes espèces atomiques composant notre alliage. La désignation N.A. indique le potentiel chimique calculé à partir de l’alliage alors que S.P. désigne celui de la substance pure calculée à partir du même potentiel interatomique.

Nous pouvons remarquer que la dernière équation n’est que la différence des deux premières. Alors une quatrième équation doit être utilisée afin d’obtenir un point de référence pour le potentiel chimique. Le système d’équations pourra alors être complété par

$$F = \sum_A N_A \mu_A \quad (\text{A.4})$$

qui met en relation l’énergie totale du système dans son minimum ( $F$ ), le nombre de particules de l’espèce A ( $N_A$ ) ainsi que le potentiel chimique de l’espèce A ( $\mu_A$ ).

Les résultats obtenus de cette façon sont présentés au tableau A.1. Nous pouvons remarquer que le potentiel chimique de chaque espèce dans notre alliage est toujours supérieur à son équivalent dans une substance pure. La différence entre les deux valeurs pour le chrome est particulièrement importante et signifie que le chrome est nettement moins stable dans la solution solide qu’en substance pure. Ces résultats viennent directement appuyer les observations réalisées lors du choix de potentiel au chapitre 5.

Notons que pour des simulations utilisant un potentiel nettement plus lourd ou même pour des calculs *ab initio* justifiant de ne pas effectuer la totalité des substitutions, l’équation A.3 pourrait servir à valider la qualité des potentiels chimiques mesurés jusqu’à présent. En effet, un système ayant été suffisamment échantillonné devrait obtenir des valeurs assez rapprochées lorsque le résultat de l’équation A.3 est comparé à la différence de l’équation A.1 et de l’équation A.2.