

**Université de Montréal**

**Effet des facteurs pré-exponentiels de la théorie de  
l'état de transition harmonique sur la diffusion des  
lacunes dans la solution solide concentrée  
 $^{55}\text{Fe}$ - $^{28}\text{Ni}$ - $^{17}\text{Cr}$**

par

**Joseph Lefèvre López**

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

31 décembre 2022



**Université de Montréal**

Faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

**Effet des facteurs pré-exponentiels de la théorie de l'état  
de transition harmonique sur la diffusion des lacunes  
dans la solution solide concentrée 55Fe-28Ni-17Cr**

présenté par

**Joseph Lefèvre López**

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

*Sjoerd Roorda*

---

(président-rapporteur)

*Normand Mousseau*

---

(directeur de recherche)

*William Witczak-Krempa*

---

(membre du jury)



# Résumé

---

Les alliages à haute entropie (HEAs) sont des alliages métalliques composés de 5 éléments ou plus, présents en proportions équimolaire ou presque. Depuis leur apparition dans le domaine de la métallurgie, leurs propriétés intéressantes ont causé un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique pour essayer de les comprendre et les prédire. Plusieurs de ces propriétés peuvent aussi être observées dans d'autres systèmes cristallins ayant moins d'éléments, comme les solutions solides concentrées (CSAs) composées de FeNiCr. Ce mémoire présente les effets du calcul des préfacteurs par l'approximation harmonique de la théorie de l'état de transition (hTST) sur la diffusion d'une lacune dans une CSA en FeNiCr modélisée par un algorithme Monte-Carlo cinétique (KMC) hors réseau. Ce travail est motivé par les nombreux débats qui entourent la diffusion lente dans les HEAs et autres CSAs hautement désordonnés. Bien que cette caractéristique ait été proposée et utilisée pour expliquer certaines des propriétés les plus intéressantes des HEAs, les mécanismes de diffusion dans ceux-ci sont encore mal compris. Dans des travaux précédents, il a été démontré que les préfacteurs hTST dans une CSA FeNiCr peuvent avoir des valeurs qui s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur. En partant de ces résultats, l'influence de cette variation de préfacteurs sur la diffusion d'une lacune est étudiée. Grâce à une analyse comparative entre des simulations utilisant des préfacteurs hTST et constants, le rôle de l'entropie dans la diffusion est étudié. Plus de un millions d'événements au total sont trouvés dans les 96 simulations effectuées dans chaque type de simulation, fournissant une base statistique solide. Ces simulations KMC ont été performées par l'algorithme d'activation-relaxation cinétique (kART) couplé au potentiel Bonny-2013 pour les calculs de surface d'énergie potentielle (PEL). Nous démontrons que, en plus de l'entropie configurationnelle, le désordre affecte aussi l'entropie vibrationnelle, et que ce phénomène peut être à la base de diverses propriétés de ces systèmes, y compris leur diffusion lente. Les résultats présentés ne peuvent

être obtenus que grâce à une analyse cinétique du système. En effet, la dynamique obtenue ne peut pas être extraite directement de l'évaluation statique du PEL, car la corrélation de sélection des événements est construite à partir des contributions combinées du préfacteur et des barrières énergétiques. Cette combinaison affecte la loi de compensation qui est mesurée, selon si le calcul de cette loi est effectué avec les événements qui sont disponibles ou avec les événements sélectionnés. Une introduction, ainsi que deux chapitres sur les HEAs et sur la théorie de l'état de transition débutent ce travail, suivis de la méthodologie, présentée au chapitre 4, et de l'article au chapitre 5.

**Mots-clés:** Diffusion, Lacune, kART, Monte Carlo cinétique, Solutions solides, Alliages à haute entropie

# Abstract

---

High entropy alloys (HEAs) are metallic alloys composed of 5 or more elements, present in equimolar or near equimolar proportions. Since their appearance in the field of metallurgy at the beginning of the XXIst century, their properties have caused a growing interest from the scientific community in order to understand and predict certain of these properties. Many of them can also be observed in other crystalline systems with fewer elements, such as concentrated solid solution (CSAs) composed of FeNiCr. This masters' thesis presents the effect that the computation of prefactors by the harmonic approximation of the transition state theory (hTST) has on the diffusion of a single vacancy in a FeNiCr CSA, simulated by a kinetic Monte Carlo algorithm (KMC). The debate around a sluggish defect diffusion, proposed as a core effect of HEAs and CSAs with high amounts of disorder motivates this research. Indeed, even though this characteristic is often used to explain some of the most interesting properties of HEAs, the diffusion mechanisms are still not fully comprehended. In a previous study, it was demonstrated that hTST prefactors span over several orders of magnitude. Based on these results, we study the impact of hTST on diffusion. Through a comparative analysis between simulations using hTST and constant prefactors, the role of entropy on diffusion is studied. More than one million events in total are found in the 96 simulations performed for each type of simulation, providing a solid statistical basis for this analysis. These KMC simulations were performed by the kinetic activation-relaxation technique (kART) coupled with the Bonny-2013 potential for potential energy landscape (PEL) calculations. We demonstrate that both disorder and configurational entropy strongly affect the vibrational entropy, and that this can be responsible for various properties of these systems, including their sluggish diffusion. Presented results can only be obtained by a kinetic study of the system. The kinetic patterns that are observed can not be obtained by only the static analysis of the PEL for the combination of both prefactors and energy

barriers affects event selection. This selection of events can change the compensation law that is measured whether it is computed using available events or selected events. Two chapters on HEAs and transition state theory, as well as a chapter on the methodology are presented before these results.

**Keywords:** Diffusion, Vacancy, kART, Kinetic Monte Carlo, Solid solutions, High entropy alloys



# Table des matières

---

Résumé .....	5
Abstract .....	7
Liste des tableaux .....	13
Liste des figures .....	15
Liste des sigles et des abréviations .....	17
Remerciements .....	19
Chapitre 1. Introduction .....	21
Chapitre 2. Solutions solides concentrées et alliages à haute entropie .....	23
2.1. Les quatre effets fondamentaux des HEAs .....	24
2.1.1. La haute entropie .....	25
2.1.2. L'effet "cocktail" .....	26
2.1.3. L'importante distorsion du réseau .....	27
2.1.4. La diffusion lente .....	28
2.2. Diffusion dans les CSAs .....	29
2.2.1. Résultats expérimentaux .....	30
2.2.2. Résultats <i>In silico</i> .....	32
Chapitre 3. La théorie de l'état de transition harmonique .....	35
3.1. La théorie de l'état de transition .....	35
3.2. L'approximation harmonique .....	36

3.2.1.	Développement mathématique .....	37
<b>Chapitre 4. Modéliser la diffusion d'une lacune dans une solution-solide concentrée.....</b>		
		41
4.1.	Solution solide concentrée 55Fe-28Ni-17Cr.....	42
4.2.	Méthodes Monte Carlo.....	44
4.2.1.	Monte Carlo en physique.....	45
4.2.2.	Monte Carlo cinétique en matière condensée.....	45
4.3.	La technique d'activation-relaxation cinétique.....	47
4.3.1.	Classification topologique .....	48
4.3.2.	Génération d'évènements avec ARTn.....	48
4.3.3.	Calcul des taux et préfacteurs.....	49
4.3.4.	Traitement multi-évènements.....	49
4.4.	Potentiel Bonny-2013 .....	49
4.5.	Conclusion.....	50
<b>Chapitre 5. Article 1: Diffusion des défauts ponctuels dans les HEAs.....</b>		
		51
<b>Premier article. Harmonic Transition State Theory Applied to Vacancy Diffusion Pre-exponential Factors in a Concentrated Solid-Solution Alloy .....</b>		
		53
1.	Introduction.....	55
2.	Methods.....	56
2.1.	kART .....	56
2.2.	Harmonic Transition State Theory .....	58
2.3.	EAM Potential .....	59
2.4.	Simulated System.....	60
2.5.	Diffusion Coefficient .....	60

3. Results .....	61
3.1. Energy Landscape Observation and Exploration .....	61
3.1.1. Event Generation .....	61
3.1.2. Event Selection .....	63
3.2. Effects of Prefactors on Element Selection .....	64
3.2.1. Local Environment Around Vacancy and Element Selection .....	64
3.2.2. Available events per element .....	66
3.2.3. Event Selection per Atomic Species .....	67
3.3. Total Square Displacement and Diffusion Coefficients .....	74
3.3.1. Atomic Displacement .....	74
3.3.2. Vacancy Displacement .....	76
3.4. Evolution of the total energy .....	77
4. Discussion .....	79
5. Conclusion .....	82
<b>Conclusion .....</b>	<b>83</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>87</b>
<b>Annexe A. Smoothing and Width Calculations .....</b>	<b>97</b>
<b>Annexe B. Square Displacement of Remaining Simulations .....</b>	<b>99</b>



## Liste des tableaux

---

5.1	Average barrier and prefactor values.....	65
5.2	Average proportion of each element around the vacancy.....	65
5.3	Fraction of events for which an Fe, Ni or Cr atom is the diffusing species. ....	67
5.4	Mean values of diffusion coefficient D computed for each element and vacancy. ..	76
5.5	Average distance between pair of elements.....	78



## Liste des figures

---

2.1	Phases observées dans des alliages à plusieurs éléments. ....	26
2.2	Dureté du $CuCoNiCrAl_xFe$ à différentes valeurs de $x$ . ....	27
2.3	Comparaison du le réseau cristallin d'un matériel pur . ....	28
3.1	Surface d'énergie potentielle avec deux minimums et un point de selle. ....	38
4.1	Solution-solide concentrée constituée de Fe, de Ni et de Cr. ....	43
4.2	Description des déplacements sur la PEL à travers trois minimums locaux. ....	46
5.1	Flowchart of the kinetic Activation-Relaxation Technique. ....	58
5.2	Distributions of energy barriers found by ARTn. ....	62
5.3	Distribution of hTST prefactors. ....	63
5.4	Energy barrier distribution for all events separated by diffusing species. ....	68
5.5	HTST prefactor distribution for all events separated by diffusing species. ....	69
5.6	Logarithmic hTST prefactors versus event barriers for all events. ....	70
5.7	Distribution of selected energy barriers separated by element. ....	71
5.8	hTST prefactors for selected events with barriers over 0.3 eV by diffusing species. ....	72
5.9	Logarithmic selected hTST prefactors versus event barriers for each element. ....	73
5.10	Total atomic square displacement for 50 simulations. ....	74
5.11	Diffusion coefficients $D_i$ for all three elements. ....	75
5.12	Square displacement of a single vacancy in 50 simulations. ....	77
5.13	Diffusion coefficient distribution for a single vacancy. ....	78
5.14	First neighbor partial RDF. ....	79

5.15	Total energy evolution for 50 simulations.....	80
A.1	Smooth distributions of energy barriers.....	97
A.2	Distribution of logarithmic prefactors.....	98
B.1	Atomic square displacement for the remaining 46 simulations.....	99
B.2	Square displacement of a vacancy for the remaining 46 simulations.....	100
B.3	Total energy evolution in the remaining 46 simulations.....	100



## Liste des sigles et des abréviations

---

ARTn	Technique d'activation-relaxation nouveau de l'anglais <i>Activation-Relaxation Technique nouveau</i>
bac-MRM	Methode de taux moyen par auto-construction de bassin, de l'anglais <i>basin-auto-construct Mean Rate Method</i>
CSA	Solution Solide Concentrée, de l'anglais <i>Concentrated Solid-solution Alloy</i>
DM	Dynamique moléculaire
EAM	Méthode de l'atome intégré, de l'anglais <i>Embedded Atom Method</i>
HEA	Alliage à Haute Entropie, de l'anglais <i>High Entropy Alloy</i>
hTST	Théorie de l'état de transition harmonique, de l'anglais <i>harmonic Transition State Theory</i>

kART	Technique d'activation-relaxation cinétique, de l'anglais <i>kinetic Activation-Relaxation Technique</i>
KMC	Monte Carlo cinétique, de l'anglais <i>Kinetic Monte Carlo</i>
MC	Monte Carlo
MSD	Déplacement carré moyen, de l'anglais <i>Mean Square Displacement</i>
PEL	Surface d'énergie potentielle, de l'anglais <i>Potential Energy Landscape</i>

## Remerciements

---

Exprimer la gratitude que j'ai envers toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de mon parcours académique me permettrait sans doute de doubler le nombre de pages dans ce mémoire. Pour être certain que celui-ci reste lisible, je vais condenser cette reconnaissance en moins d'une page.

Premièrement, je tiens à remercier Normand pour l'opportunité qu'il m'a donné en m'accueillant chaleureusement dans son groupe de recherche. À chaque étape de ce projet, j'ai été appuyé par sa disponibilité et son expérience, ainsi que par son amabilité et sa bienveillance. Un merci monumental revient aussi à mes deux amis du local B-4302.4, Carl et Eugène, dont le soutien moral et l'expertise m'ont aidé tout au long de la maîtrise.

Merci à toute ma famille qui, malgré la distance plus ou moins longue, m'a toujours témoigné de l'amour, du support et de l'intérêt dans chaque projet que j'ai entrepris. Je suis particulièrement reconnaissant envers mes parents et envers ma sœur Jacquou, qui me tolère et me guide depuis un quart de siècle et qui, malgré tout, continue à m'aimer inconditionnellement.

Je ne peux pas oublier toutes les magnifiques personnes que j'ai rencontrées entre la première année du bac et la dernière année de maîtrise, sans qui je ne serais jamais arrivé si loin. Aya, Charles, LP, Maude, Nic, Oreste et Will, je vous dois non seulement ma réussite académique, mais aussi mon épanouissement personnel. Merci pour vos encouragements et précieux conseils alors que j'étais en pleine rédaction et que mon stress tendait vers l'infini. Une mention spéciale revient à Alex et Chantal, dont l'amitié me suit depuis si longtemps et me suivra encore très longtemps.

Finalement, malgré un mutisme et une gourmandise sans précédent, je remercie mon amie et complice Baghee, dont le ronronnement me suit quotidiennement depuis plus de six ans et qui, malgré le taquinage incessant, a toujours fait preuve de douceur.



# Chapitre 1

---

## Introduction

The English language insists on unalloyed pleasures, thereby implying that the sensation of pleasure must be pure and not mixed with other emotions. Exactly the opposite rules in metallurgy...

---

*S. Ranganathan,*

*'Alloyed pleasures: Multimetallurgical cocktails'*

Le domaine de la métallurgie a, depuis son introduction, permis la confection d'alliages dont l'application touche maintenant à de nombreux domaines de par leur versatilité. Alors que les tâches à accomplir se spécialisent et complexifient, la demande de matériaux aux priorités spécifiques dans des conditions extrêmes ne cesse d'augmenter[**1**, **2**].

De ce fait, une nouvelle game d'alliages, appelés communément alliages à haute entropie (HEAs), a été introduite dans ce domaine depuis maintenant une vingtaine d'années[**3**, **4**]. Ces alliages sont des matériaux cristallins hautement désordonnés, composés de 4 éléments ou plus, en proportion quasi équimolaire avec une répartition sur le réseau complètement aléatoire. Ceux-ci ont un large éventail de propriétés qui rend leur application possible dans des domaines qui sont en pleine expansion, comme l'énergétique[**5**] ou l'aérospatiale[**6**]. Ces propriétés vont d'une haute résistance à l'irradiation[**7**, **8**], un durcissement plus important[**9**] et bien d'autres[**10**]. Bien que de nombreuses hypothèses aient été proposées, l'origine exacte

de ces propriétés est encore mal comprise. Malgré tout, beaucoup d'entre elles ont été attribuées à une diffusion décrite comme «lente» (ou «*sluggish*» en anglais) qui serait intrinsèque aux HEAs[3]. Cette caractéristique est au centre de nombreux débats depuis qu'elle a été proposée.

Nous présentons ici une analyse comparative qui permet d'étudier le rôle de l'entropie dans la diffusion d'un défaut ponctuel. Cette considération entropique donne une meilleure description cinétique de la diffusion dans un système hautement désordonné. Pour ce faire, nous modélisons la diffusion d'une lacune dans un alliage FeNiCr fortement désordonné grâce à un algorithme Monte Carlo cinétique (KMC). Le calcul des facteurs pré-exponentiels par l'approximation harmonique de la théorie de l'état de transition permet de constater le comportement surprenant de la loi de compensation dans un système cinétique fortement désordonné et l'analyse comparative avec des simulations utilisant un préfacteur constant permet d'identifier le rôle entropique.

Les trois prochains chapitres présentent les concepts de base des HEAs, la théorie de l'état de transition et son approximation harmonique, et finalement le système modélisé ainsi que l'algorithme utilisé. Au chapitre 5 se trouve l'article soumis, incluant les résultats obtenus et leur discussion, et est suivi d'une courte conclusion qui complète ce mémoire.

## Chapitre 2

---

# Solutions solides concentrées et alliages à haute entropie

Bien que certains éléments du tableau périodique aient une plus grande valeur économique à l'état pur[**11**, **12**], parfois, la formation d'alliages métalliques à partir de plusieurs éléments peut dévoiler une nouvelle valeur par leurs propriétés qui ne seraient pas accessibles autrement. Cela s'illustre par l'exemple du bronze: utilisé depuis 2200 av.è.c., l'ajout d'étain au cuivre a permis la confection d'objets plus durs et résistants[**13**]. Il existe aussi l'acier, un second alliage constitué simplement de fer et de carbone utilisé depuis le Moyen Âge[**14**], dont la dureté est amplifiée avec une augmentation en concentration de carbone[**15**]. Depuis, le développement de solutions solides concentrées (CSAs) plus complexes et aux propriétés plus attrayantes n'a cessé de progresser, et ce, de par leur utilité et versatilité [**1**, **2**, **16**].

Alors qu'un certain intérêt sur les alliages plus complexes existe depuis de nombreuses années, c'est n'est qu'en 2004 que Yeh et Cantor publient chacun leurs travaux sur des CSAs composés de cinq éléments ou plus ayant des propriétés particulières[**3**, **4**]. Yeh fut le premier à utiliser le terme "alliages à haute entropie" (HEAs) pour se référer à ces matériaux cristallins hautement désordonnés, Cantor préférant le terme "alliages multicomposés"(en anglais, *multicomponent alloys*). Suite à ces publications, de nombreux HEAs ont pu être synthétisés et caractérisés. Malgré l'éventail d'information disponible à leur sujet, l'origine de leurs propriétés demeure parfois incertaine. À ce jour, il est difficile de prédire les propriétés d'un HEA à partir de sa composition et de sa structure. En dépit de l'incertitude, Yeh a proposé quatre effets fondamentaux des HEAs pour expliquer l'origine de leur propriétés[**3**]. Certaines de ses explications proposées ont généré de multiples débats.

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter les quatre effets fondamentaux des HEAs proposés par Yeh, soit la haute entropie, l'effet "cocktail", l'importante distorsion du réseau, et la lente diffusion, en plus d'aborder leur possible relation aux propriétés observées. La dernière section de ce chapitre porte exclusivement sur les travaux déjà effectués, cherchant à caractériser la diffusion dans les CSAs et HEAs.

## 2.1. Les quatre effets fondamentaux des HEAs

Les HEAs sont un type de CSA composé de plusieurs éléments (cinq ou plus) en proportions quasi molaires, synthétisés et étudiés pour la première fois en 2004 par les chercheurs Yeh et al.[3] et Cantor et al.[4] lors de recherches effectuées séparément. Bien qu'ils utilisent des noms différents pour ce référer à ce type d'alliages, tous les deux exposent la façon dont ils ont fabriqué ces alliages, ainsi que certaines de leurs propriétés physiques comme leur structure et constante du réseau cristallin, leur dureté, leur capacité à dissoudre d'autres éléments ou leur limite d'élasticité à différentes températures. Depuis, les HEAs occupent une place importante dans le domaine de la métallurgie, avec un nombre de publications qui ne cesse d'augmenter[17]

Puisque les atomes utilisés dans les alliages étudiés par Cantor ont une différence de rayon inférieure à 15%, il explique l'arrangement cristallin inattendu de ces alliages par les règles de Hume-Rothery. Celles-ci stipulent que pour obtenir une CSA après substitution, la différence de rayon entre les atomes du soluté et du solvant ne doit pas être supérieure à 15%, ils doivent avoir une structure cristalline et une électronégativité similaire, et une valence identique. En accord avec ces règles, il observe que des atomes plus électronégatifs comme le Cu et le Ge ne sont pas stables dans les phases fcc du cristal et sont rejetés vers les régions interdendritiques du système. De plus, il ajoute que le nombre de phases observées dans chaque système est en accord avec la règle de phase de Gibbs qui stipule que dans un système à  $n$  composants, le nombre de phases à l'équilibre  $p$  est donné par

$$p = n + 1. \tag{2.1.1}$$



Quant à lui, Yeh propose quatre effets fondamentaux qui seraient propres aux HEAs, hypothèses et caractérisations tirées à partir de ses premières observations[**3**, **18**]. Ces comportements fondamentaux sont présentés dans les 4 sous-sections suivantes, en plus de leur possible lien aux propriétés observées, et les critiques qui leur ont été soulevées.

### 2.1.1. La haute entropie

Une des caractéristiques principales et éponyme des HEAs est leur haute entropie. Celle-ci fait référence à une augmentation de l'entropie du système par une contribution d'entropie de mélange plus importante dans les alliages équimolaires à plusieurs composants. Yeh propose que cet effet est à l'origine de la stabilité de phase cristalline chez HEAs, faisant d'eux une CSA. En effet, l'entropie de configuration  $\Delta S_{config}$  d'un système à  $n$  éléments est donnée par

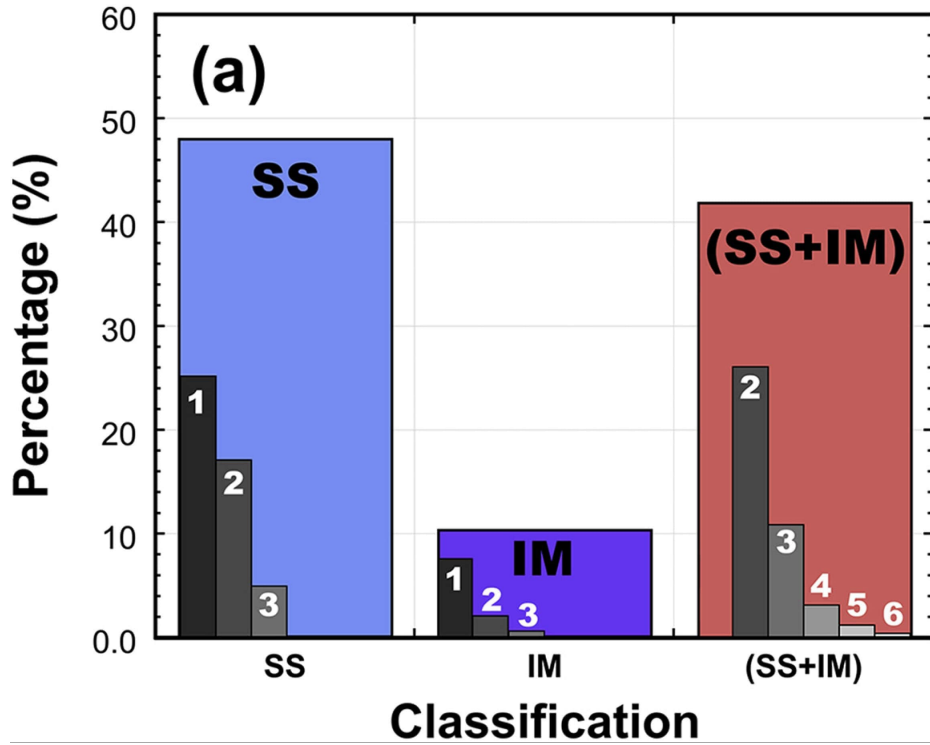
$$\Delta S_{config} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i, \quad (2.1.2)$$

où  $X_i$  est la concentration du  $i^{eme}$  élément et  $R$  la constante des gaz parfaits. En utilisant le cas idéal où l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  est donnée par l'équation 2.1.3, Yeh approxime l'entropie de mélange  $\Delta S_m$  comme étant égale à  $\Delta S_{config}$ . Ainsi, au fure et à mesure que le nombre d'éléments  $n$  augmente dans un système, l'entropie  $\Delta S_m$  augmente jusqu'à atteindre un maximum. Si la température du système  $T$  est adéquate, ce terme entropique vient balancer l'enthalpie  $\Delta H_m$ , réduisant ainsi l'énergie libre et assurant la stabilité de phases cristallines

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m. \quad (2.1.3)$$

Par contre, le lien entre entropie configurationnelle et une phase cristalline a depuis été mis en question. Étant donné que la structure des HEAs semble dépendre de la température, plusieurs HEAs ont démontré avoir une phase intermétallique, soit une phase solide ordonnée contenant deux ou plus éléments dont la structure cristalline diffère de celle des autres constituants. (Figure 2.1). Le nombre d'éléments, et donc l'entropie de configuration assurant la stabilité d'une phase CSA ne semble donc pas être une caractéristique définissant les HEAs.

De plus, Miracle et Senkov ont démontré dans leur revue sur les HEAs que le terme vibrationnel à l'entropie est plus importante que l'entropie configurationnelle[**19**]. Elle ne

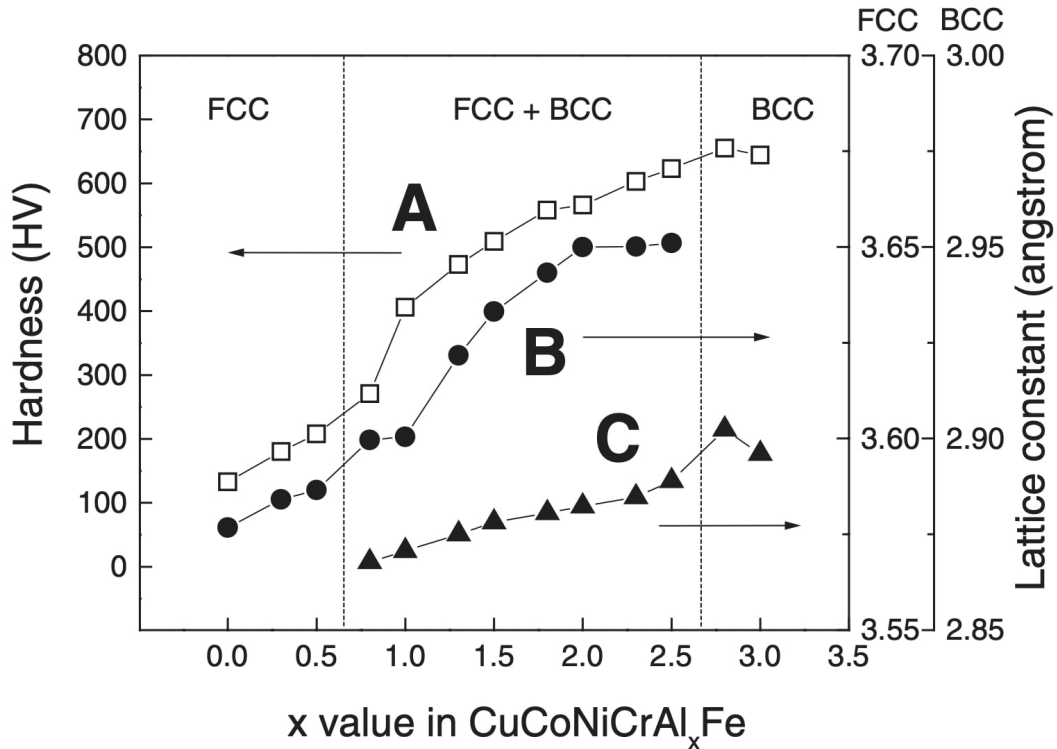


**Fig. 2.1.** Phases observées dans des alliages à plusieurs éléments, avec SS étant des CSA et IM des composés intermétalliques. Bien que quelques alliages n'existent que sous la forme de CSA, plusieurs autres peuvent adopter la forme IM ou de CSAs, et quelques uns que la forme IM. Tiré de [19].

peut donc pas être négligée et vient donc compliquer les prédictions de phase adoptée par les HEAs.

### 2.1.2. L'effet "cocktail"

L'effet "cocktail", nom employé originalement par le professeur S. Ranganathan pour décrire les plaisirs qui surviennent en métallurgie[20], fait références aux propriétés inattendues qui peuvent survenir lorsque plusieurs éléments sont mélangés dans un alliage. Il s'agit donc d'une description des propriétés émergentes des HEAs, plutôt que d'une hypothèse sur leur comportement physique. Cette caractéristique est directement liée à la synergie entre les éléments qui composent l'alliage. Bien que plusieurs autres matériaux ont aussi des comportements surprenants liés à cette synergie, cette caractéristique est utilisée pour décrire les HEAs pour rappeler le comportement contre-intuitif de ceux-ci. La figure 2.2 présente les mesures de dureté d'un HEA obtenues par Yeh pour illustrer ce comportement. Même si



**Fig. 2.2.** A) Dureté du  $CuCoNiCrAl_xFe$  à différentes valeurs de  $x$ . B) Constante du réseau en phase fcc. C) Constante du réseau en phase bcc. Tiré de [3].

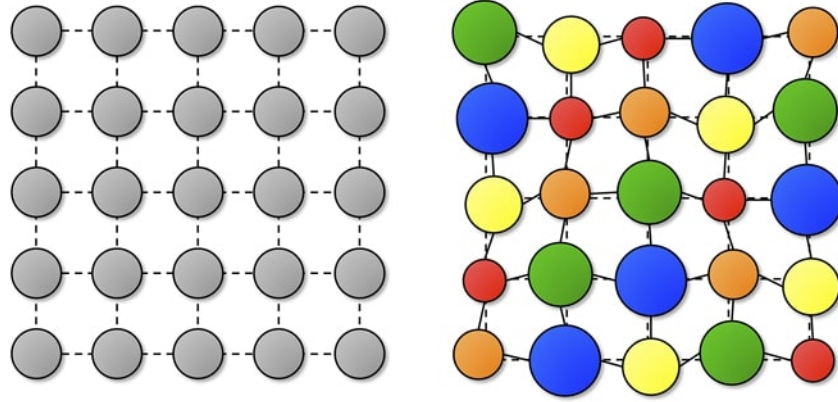
l'aluminium est un élément léger et mou en soi, une augmentation de sa concentration dans un alliage  $CuCoNiCrAl_xFe$  peut augmenter la dureté de celui-ci.

D'autres exemples de conception de HEAs selon les propriétés de leurs composés incluent aussi l'ajout de Cr pour améliorer la résistance à l'oxydation à haute température[17].

### 2.1.3. L'importante distorsion du réseau

La différence de taille entre les différents éléments introduits dans un HEA déplace les atomes hors des positions exactes du réseau cristallin. Les atomes plus gros se retrouvent avec moins d'espace autour d'eux, tandis que ceux plus petits sont plus libres. Cette différence cause une distorsion du réseau qui dépend de la diversité de tailles des atomes utilisés (voir Figure 2.3).

Une hypothèse proposée depuis est que la distorsion empêche les mouvements des dislocations, ce qui permettrait aux HEAs d'avoir un durcissement plus important[9, 22]. La réduction de la conductivité thermique et électrique a aussi été justifiée avec cette



**Fig. 2.3.** Comparaison entre le réseau cristallin d'un matériel pur (gauche) et un HEA à cinq éléments ayant une importante distorsion du réseau (droite). Les différentes couleurs représentent les éléments inclus ayant différents rayons. Tiré de [21].

caractéristique[23]. Comme il a été mentionné au début du chapitre, selon les règles de Hume-Rothery, il ne faut pas que cette différence de taille soit trop importante, puisque sinon le matériel résultant ne sera pas une CSA.

Par après, le lien entre la distorsion du réseau et les propriétés des HEAs a été mis en question. Lors d'une étude sur les réseaux des HEAs, Owen et al. ont conclu qu'il n'y a pas encore d'évidence qui permettrait de dire que les déformations dans les réseaux des HEAs sont significativement plus importantes que dans les alliages conventionnels [21]. D'autres hypothèses ont été proposées, comme les différents modules de cisaillement des atomes qui constituent le HEA qui contribueraient à l'augmentation de sa dureté, ou encore les conductivités thermiques et électriques qui seraient influencées par les structures électroniques associées aux variations des états de liaison[19].

#### 2.1.4. La diffusion lente

Finalement, la dernière des caractéristiques originalement proposées par Yeh est une diffusion lente intrinsèque aux HEAs. Étant donné que les HEAs sont des systèmes hautement désordonnés, l'environnement local change beaucoup entre les différents sites du réseau. La nature des premiers voisins autour d'un atome avant et après qu'il se déplace pour occuper l'espace d'une lacune va changer. Cet environnement de voisinage local en changement continu fait en sorte que les interactions atomiques, et donc l'énergie locale autour de la lacune varient au fure et à mesure que celle-ci diffuse à travers l'alliage. Contrairement aux

alliages conventionnels ayant une faible concentration de soluté, l'énergie avant et après le saut dans un HEA peut être très différente, causant ainsi une large distribution de barrières disponibles plutôt qu'une seule et unique valeur. Ainsi, le système peut facilement se retrouver attrapé dans un état à basse énergie. Inversement, s'il se trouve dans un état à très haute énergie, les probabilités qu'il retourne à son état initial sont élevées. La combinaison de ces deux phénomènes a pour conséquence un ralentissement de la diffusion. Cette analyse qui peut s'étendre à la diffusion d'un atome interstitiel, une substitution ou encore des défauts à plus haute dimension.

Ce ralentissement de la diffusion a souvent été associé à certaines des propriétés les plus intéressantes des HEAs, comme leur meilleure résistance à la corrosion [24] ou un ralentissement des transformations de phase[25]. D'autres, comme leur grande résistance à haute température[18, 26, 27] et leur résistance à l'irradiation[7, 8, 28, 29, 30], les rendent applicables dans de nombreux domaines comme l'énergie nucléaire[5] l'aérospatiale[6].

Bien que plusieurs propriétés des HEAs aient été attribuées à cette caractéristique, les mécanismes de diffusion sont en réalité encore mal compris. De ce fait, cet effet fondamental a généré beaucoup d'échanges depuis que les premières mesures de diffusion ont été effectuées. Certains travaux, comme celui de Tsai et al.[31] ont contribué à renforcer l'idée de diffusion lente dans les HEAs. Depuis, d'autres articles ont prouvé que les HEAs ne garantissent pas une cinétique de diffusion lente. Les efforts en physique expérimentale et en modélisation cherchant à décrire cette diffusion sont présentés plus en détail dans la section 2.2.

## 2.2. Diffusion dans les CSAs

La diffusion lente dans les HEAs a été l'objet de nombreux débats depuis qu'elle a été proposée comme un effet fondamental. Même si ce phénomène a souvent été utilisé pour expliquer plusieurs des propriétés remarquables des HEAs (section précédente), il s'agit d'une caractéristique difficile à mesurer et à analyser expérimentalement. Expérimentalement, les premières mesures de diffusion dans les HEA n'ont été effectuées qu'en 2013 par Tsai et al. [31], soit presque 9 ans après leur première apparition dans le domaine de la métallurgie grâce à Yeh et Cantor. De plus, différentes analyses des mêmes résultats conduisent parfois à des conclusions différentes. Beke et Erdélyi ont décrit la diffusion dans un alliage

CoCrFeMnNi comme étant lente[27] et Miracle et Senkov ont plutôt déterminé que la diffusion dans cet alliage est plus rapide que dans les alliages plus simples ayant les mêmes éléments([19], section 5.2), les deux études tirant leurs conclusions à partir des mesures de Tsai et al.

Autrement, il existe diverses techniques de modélisation numérique qui fournissent des informations supplémentaires qui seraient autrement impossible d’obtenir expérimentalement, faisant d’elles des outils indispensables en métallurgie. Cette section est divisée en deux parties, la première portant sur les mesures et résultats expérimentaux sur la diffusion dans les HEAs, et la deuxième sur les efforts effectués en modélisation pour qualifier cette même diffusion, mais en ayant accès à des échelles microscopiques.

### 2.2.1. Résultats expérimentaux

Les mesures de coefficient de diffusion sont difficiles à effectuer et causent parfois beaucoup d’échanges au sein de la communauté scientifique. En 1980, Rothman et al. ont effectué des mesures de diffusion dans des alliages FeNiCr à plusieurs concentrations et à des températures allant de 1233 K à 1673 K et ne mesurent aucune différence dans l’ordre des valeurs des coefficients  $D$ , déterminant que dans tous les cas,  $D_{Cr} > D_{Fe} > D_{Ni}$ [32]. Peu de temps après, les expériences de Million et al. viennent confirmer ces résultats[33]. Puis, en 1994, Jönsson prouve qu’en réalité, à basse température, le nickel diffuse plus rapidement que le fer, inversant ainsi leurs coefficients de diffusion [34].

En raison de leur complexité, pendant de nombreuses années aucune mesure de coefficients de diffusion  $D$  n’a été effectuée sur les HEAs. Pendant ce temps, l’hypothèse de la diffusion lente dans les HEAs a été supportée par des observations secondaires. Parmi celles-ci, la formation de nanocristaux dans un alliage CoCrCuFeNi [35] et la stabilité thermique de microstructures cristallines après le recuit d’un alliage AlCrMoSiTi [36] ont été utilisées comme preuves d’une cinétique de diffusion lente dans les HEAs.

Finalement, en 2013, les premières valeurs expérimentales de coefficient de diffusion à l’aide de la méthode de couples de diffusion avec approche quasi binaire dans un HEA CoCrFeMnNi sont publiées par Tsai et al. [31]. Après leur analyse, ils trouvent des valeurs de  $D$  par traceur plus faibles que dans les métaux et alliages de référence, soit les métaux purs à réseau fcc et des alliages FeNiCr(Si). Ce ralentissement est attribué aux fluctuations

dans l'énergie potentielle à chaque site du réseau. Cette première publication sur la lente diffusion mesurée dans le CoCrFeMnNi a renforcé l'idée d'une diffusion lente intrinsèque aux HEAs, alors qu'il s'agissait du seul alliage dont la diffusion était caractérisée. Malgré l'effort investi dans l'obtention de ces résultats, la complexité de leur analyse a fait en sorte que quelques conclusions différentes ont été obtenues par la suite. Certains, bien qu'ils s'entendent pour dire que la diffusion dans cet HEA est effectivement plus lente que dans les alliages plus simples, associent cette différence à un effet de compensation plutôt qu'à un lien avec les différences dans l'énergie potentielle[27]. D'autres, après leur propre analyse des résultats de Tsai concluent que la différence des coefficients  $D$  dans le CoCrFeMnNi n'est pas suffisante pour dire qu'il s'agisse d'une diffusion lente. Dans leur analyse, la diffusion de chaque élément du CoCrFeMnNi est comparée à la diffusion de ces mêmes éléments mais dans des alliages hôtes FCC Fe, Co ou Ni. Les barrières sont normalisées par la température de fusion  $T_m$  puisqu'à cette température, les coefficients sont pratiquement égaux pour les alliages ayant une structure cristalline et un type de lien identiques[19]. Ici,  $D$  est présumé suivre la loi d'Arrhenius, présentée à l'équation 2.2.1, avec  $Q$  l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température du système et en faisant l'hypothèse que le facteur pré-exponentiel  $D_0$ , soit la fréquence d'essai, est constant:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \quad (2.2.1)$$

Comme mentionné au chapitre 5, même si la loi d'Arrhenius est appliquée au taux d'évènements plutôt qu'aux coefficients de diffusion dans cette section, les préfacteurs peuvent jouer un rôle très important lors de la diffusion dans les HEAs, avec l'effet de compensation qui peut faire en sorte que les préfacteurs soient loin d'être constants.

Depuis les mesures de Tsai et al., les coefficients de diffusion de plusieurs autres HEAs ont été mesurés expérimentalement. Les résultats obtenus par ces expériences sont très variés. Les alliages AlCoCrFeNi et  $\text{Al}_x\text{FeNiCoCuCr}$  ont démontré avoir une diffusion lente, qui a été utilisée pour affirmer l'existence d'une lente diffusion dans les HEAs[37, 38]. Il y a aussi eu des observations d'un ralentissement de la diffusion par traceur après l'ajout de manganèse dans un alliage équimolaire CoCrFeNi. Cette étude confirme qu'il y a effectivement un ralentissement de la cinétique de diffusion suite à l'ajout d'éléments dans des alliages équimolaires, mais spécifie que la diffusion dans les HEAs ne peut pas à priori être considérée comme étant lente [39]. Puis, plus récemment, des mesures par diffusion du traceur d'HEAs

à une seule phase bcc ont été effectuées grâce à un radiotracteur à courte vie  $^{89}\text{Zr}$  [40]. Les mesures obtenues indiquent que le Zr ne diffuse pas significativement plus lentement dans le HfTiZrNbTa ou le HfTiZrNbV que dans les alliages binaires ZrNb à diverses concentrations, venant contredire l’hypothèse de diffusion ralentie dans les alliages complexes. D’autres expériences ont aussi réfuté cette hypothèse, et même certaines qui observent un effet de diffusion accélérée du Ti dans des HEAs attribuée à la distorsion du réseau [41].

D’un point expérimental, la diffusion dans les HEAs est un sujet sur lequel il reste encore beaucoup de recherche à effectuer. Malgré la grande quantité de HEAs qui a été découverte, très peu en est connu sur leurs mécanismes de diffusion, rendant la tâche de qualifier celle-ci comme étant lente ou pas difficile. Beaucoup de mesures nécessitent encore être effectuées sur ce large éventail d’alliages aux combinaisons possibles d’éléments presque infini, en plus des corrections qui sont encore apportées aux analyses réalisées antérieurement[42]. Malgré tous les efforts qui ont été effectués jusqu’à présent dans le domaine de la métallurgie, et un article précédent affirmant l’existence d’une lente diffusion dans les HEAs[37], Dąbrowa et Danielewski estiment qu’en 2020 il n’y avait toujours pas eu d’évidence expérimentale qui supporterait l’existence de diffusion ralentie dans les HEAs[43].

### 2.2.2. Résultats *In silico*

La modélisation numérique des matériaux permet d’acquérir des informations supplémentaires en ayant directement accès aux échelles microscopiques. En effet, ces techniques permettent de décrire la diffusion à une échelle microscopique qui n’est pas accessible de façon expérimentale.

Diverses méthodes sont employées pour modéliser les CSAs, mais étant donné la complexité des HEAs, ceux-ci sont uniquement simulés grâce à la dynamique moléculaire (DM) *ab initio*, dû au manque de potentiels disponibles. Ceci rend les études de diffusion des HEAs par *ab initio* relativement rares [44]. Malgré tout, ces simulations sur des alliages binaires ont permis de comprendre plusieurs concepts qui ont été par la suite appliqués aux HEAs. Entre autres, les études faites sur les alliages binaires FeNi et FeCr ont dévoilé que différents défauts ont différents mécanismes de diffusion favorisés [45] ou encore que l’énergie de formation et de migration des défauts ponctuels dépendent des espèces présentes dans leur voisinage[46].



Des études de diffusion dans des alliages binaires FeNi et CSAs contenant du fer et du nickel par KMC et DM classique ont dévoilé une diminution de la diffusion alors que la concentration en Fe augmente [47, 48]. Ces deux études justifient cette diminution grâce à des arguments énergétiques. Dans [47], ils justifient cette diminution par la différence entre les barrières du Cr et du Fe, alors que dans [48], ce ralentissement est plutôt attribué à la dépendance configurationnelle des barrières couplé à un effet de percolation dans le matériel. Des résultats par *ab initio* obtenu dans des systèmes similaires ont aussi observé une diffusion plus lente dans les alliages binaires et tertiaires que dans les métaux purs, en le justifiant aussi par l'effet que le désordre chimique autour des défauts a sur les barrières [49].

Par contre, l'observation d'une diffusion accélérée du Ti dans deux HEAs mentionnée plus haut à été vérifiée par des calculs *ab initio* [41]. La diffusion semble donc être un phénomène dont la vitesse est déterminée par les composants atomiques qui forment l'alliage. La provenance de la diffusion lente qui est parfois constatée doit toutefois être démystifiée, bien que plusieurs pistes aient déjà été dévoilées. Récemment, une étude sur les préfacteurs des évènements de diffusion d'une lacune dans un CSA en FeNiCr a dévoilé que ces mécanismes de diffusion pourraient être affectés par la large distribution de ceux-ci lorsqu'ils sont calculés par hTST [50]. Plus de détails sur le fonctionnement de hTST, ainsi que les contributions entropiques au calcul des préfacteurs dans cette technique sont présentés au chapitre 3.

Comme la section 2.2.1 l'a montré, les mesures de diffusion sont très complexes et mènent parfois à des résultats qui contredisent ceux obtenus préalablement, voir même des désaccords concernant l'analyse des résultats. Bien que les techniques de modélisation permettent d'étudier les systèmes à une autre échelle et évitent certaines des complications en physique expérimentale, elles ont aussi des contraintes qui limitent leur application dans l'étude de diffusion dans les CSAs et HEAs. La complexité de ces systèmes restreint la quantité de potentiels disponibles pour l'étude de diffusion par DM classique ou par KMC. De plus, les simulations par DM *ab initio* ont des temps simulés trop courts pour donner une bonne représentation de l'évolution cinétique du système. Plus de détails techniques sur la modélisation en matière condensée, ainsi que les contraintes qui s'imposent sur celles-ci se trouvent au chapitre 4.



# Chapitre 3

---

## La théorie de l'état de transition harmonique

La théorie de l'état de transition (TST) est une théorie classique qui a été développée et approfondie tout au long du XXe siècle grâce aux avancées en physique statistique et quantique [51]. Grâce à la récente avancée des méthodes et technologies informatiques, certaines branches de cette théorie sont encore enrichies [52]. Le but de cette théorie depuis sa conception est de déterminer les taux absolus des réactions à partir de leur surface d'énergie potentielle (PEL). Bien qu'elle ait été originalement développée pour les taux de réactions chimiques à l'état gazeux, elle a rapidement été adaptée pour décrire les réactions dans des phases denses. En 1957, Vineyard utilise l'approximation harmonique de la théorie de l'état de transition (hTST) pour déterminer les taux individuels des sauts de défauts dans un cristal, sans avoir à les approximer par une approche à un seul corps [53].

Ce chapitre fera premièrement un survol sur le développement de la TST, suivi d'un chapitre sur l'approximation hTST. Dans ce dernier, son développement mathématique est présenté en détail étant donné que les résultats du chapitre 5 présentent l'influence qu'elle a et les renseignements qu'elle nous apporte suite à la modélisation de diffusion de lacunes dans un CSA.

### 3.1. La théorie de l'état de transition

En 1929, London détermine qu'il est possible d'interpréter les réactions en phase gazeuse du H avec le H<sub>2</sub> grâce au concept de la surface d'énergie potentielle (PEL)[54]. La PEL d'un système ayant  $n$  particules a  $3n$  degrés de liberté.

Quelques années plus tard, en se basant sur cette conception et sur la physique statistique, Eyring développe la TST [55]. Grâce à cette nouvelle théorie, il démontre que si la PEL d'une réaction chimique en phase gazeuse est connue exactement, il est possible de déterminer le taux spécifique de celle-ci. Il commence par définir un état activé, ou complexe activé, comme étant l'état qui permet de passer d'un état initial à un état final. Sur la PEL, ce complexe activé est donc un point de selle qui relie les deux minimum, et doit donc avoir une courbure positive dans tous les degrés de liberté excepté à celui qui correspond au passage de la barrière, qui doit nécessairement être négatif. Ensuite, il faut calculer la concentration de ces états par unité de longueur autour du minimum initial et dans un intervalle d'impulsion compris entre  $p$  et  $p + dp$ . Ce calcul doit se faire dans la direction de désintégration de la réaction. Cette quantité est ensuite multipliée par la vitesse associée  $\tilde{p}/m^*$ , avec  $\tilde{p}$  l'impulsion moyenne et  $m^*$  la masse réduite. Cette quantité représente la vitesse moyenne pour passer par-dessus le complexe activé le long de la coordonnée normale correspondant au passage de la barrière. Finalement, le taux spécifique de la réaction est obtenu en sommant sur toutes les valeurs de  $p$  entre 0 et  $\infty$ . Pour que cette démarche donne la valeur exacte du taux spécifique, il faut absolument que la PEL soit très précise. Une erreur d'uniquement 2 kcal/mol à température ambiante peut résulter en une erreur d'un facteur 31 dans les calculs de taux [51]. Malgré cette impasse, les calculs de taux par PEL sont très utiles pour des analyses qualitatives des réactions chimiques. Très peu de temps après, en collaboration avec Wynne, cette technique a été ajustée pour l'appliquer à des réactions en phases denses [56]. L'application de la TST pour des réactions en phase liquide s'est fait rapidement [57], puis quelques années plus tard pour des solides [58], notamment par Vineyard qui réussit à exprimer le taux des sauts de défauts dans un cristal [53].

Depuis les travaux initiaux par Eyring, cette théorie est en développement continu. Effectivement, il y a beaucoup d'enthousiasme quant aux techniques qui permettent de déterminer les taux exacts des réactions chimiques. Des prédictions de barrières plus précises par techniques *ab initio* permettent de s'approcher de ce but [51, 52, 59].

## 3.2. L'approximation harmonique

L'application de la TST aux solides s'est faite peu de temps après les premières publications de Eyring [58, 60]. En 1957, Vineyard utilise la physique à N corps pour développer

l'approximation harmonique à la TST (hTST)[53]. Il réévalue l'expression des taux absolus obtenue par Eyring pour l'appliquer aux taux de saut des défauts  $\Gamma$  dans les cristaux en partant du fait que les taux ont une dépendance à la température  $T$  qui suit la loi d'Arrhenius

$$\Gamma = \tilde{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right), \quad (3.2.1)$$

où  $\tilde{\nu}$  est la fréquence de vibration du défaut dans la direction du point de selle,  $\Delta F$  la barrière énergétique entre le minimum initial et le point de selle, et  $k$  la constante de Boltzmann. Bien que cette expression évalue le taux d'un seul atome qui effectue le saut, les interactions entre cet atome qui diffuse et ses voisins aux deux états sont trop importantes pour être négligées. Ceci rend le calcul du taux à un problème à plusieurs corps. Malgré tout, Vineyard démontre qu'il est possible d'estimer la valeur de  $\tilde{\nu}$  comme étant le ratio entre les fréquences vibrationnelles au point de selle et les fréquences vibrationnelles à l'état initial. Cette approche garde l'aspect multicorporel du problème pour calculer le préfacteur, sans approximer sa valeur par une valeur constante et en évitant de calculer la valeur exacte qui est très lourde mathématiquement. En voici le développement mathématique.

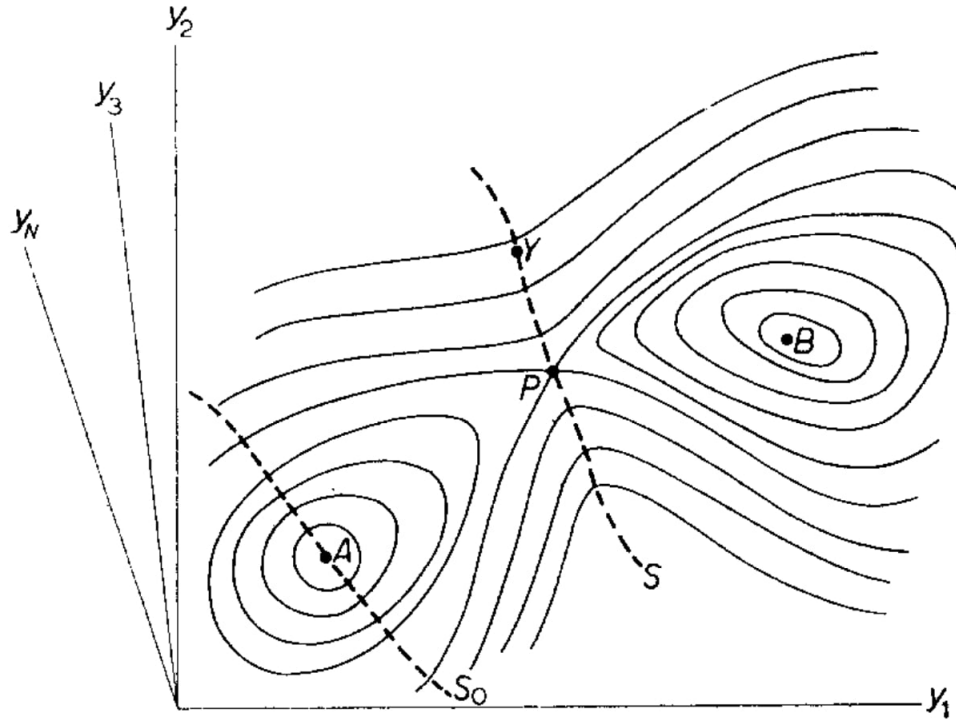
### 3.2.1. Développement mathématique

La figure 3.1 présente la PEL d'un cristal à  $N/3$  atomes et à  $N$  degrés de liberté, soit  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . L'énergie potentielle du système  $\Phi(y_1, \dots, y_N)$  est exprimée en fonction de  $y_i = \sqrt{m_i}x_i$ , où  $m_i$  désigne la masse associée au degré  $x_i$ .

Sur cette surface, les minimums A et B sont connectés par un point de selle P, appelé état de transition. En supposant que le système se trouve au point A et se déplace vers B, ceux-ci vont s'appeler "l'état initial" et "l'état final", respectivement. Grâce à ces trois états, une hypersurface S à  $N-1$  dimensions qui passe par P et qui est perpendiculaire en tout point au contours constants de  $\Phi$  est définie telle qu'elle sépare les points A et B. Dans un système en équilibre thermique, il y a un nombre défini de points représentatifs  $Q_A$  qui se trouvent du côté de A, et un nombre de ces points  $I$  qui traversent S et se rendent du côté de B. La densité  $\rho$  en fonction des coordonnées  $y_N$  de ses points est donnée par:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right), \quad (3.2.2)$$

où  $\rho_0$  est une constante de normalisation, T la température et k la constante de Boltzmann. Dans ce cas ci, le taux  $\Gamma$  donné à l'équation 3.2.1 peut aussi être exprimé comme étant le



**Fig. 3.1.** Surface d'énergie potentielle à N dimensions où deux minimums, A et B, sont connectés par un point de selle S. Les surfaces à énergie constante sont représentées par des traits pleins, et l'hypersurface imaginaire de contrainte S par des traits pointillés. Tiré de [53].

rapport entre les points représentatifs qui traversent la surface vers l'état final et ceux qui se trouvent du côté de l'état initial:

$$\Gamma = \frac{I}{Q_A}. \quad (3.2.3)$$

$Q_A$  est obtenu en intégrant la densité de points 3.2.2 dans le volume occupé par le côté de S contenant l'état initial. Pour trouver  $I$ , la quantité de points qui traversent  $S$  vers le côté de l'état final, il faut premièrement considérer la densité  $\rho(Y, \vec{V})$  de points  $Y$  sur  $S$  ayant une vitesse  $\vec{V}$  dans un intervalle  $d\vec{V}$  comme étant égale à la densité à l'équation 3.2.2 évaluée à  $Y$ , multipliée par la distribution de vitesse de Maxwell dans un espace à N dimensions, soit:

$$\rho(Y, \vec{V})d\vec{V} = \rho_0 \exp\left(-\frac{\Phi(Y)}{kT}\right) (2\pi kT)^{-N/2} \exp\left(-\frac{V^2}{2kT}\right) dy_1 \dots dy_N. \quad (3.2.4)$$

La dépendance en  $m_i$  de la distribution est incluse dans les termes  $V^2$  et  $dy_i$  qui sont exprimés selon les coordonnées  $y_i = \sqrt{m_i}x_i$ . Le courant qui traverse un élément de surface

infinitésimal  $d\vec{S}$  sur  $S$  à une vitesse  $\vec{V}$  est donné en multipliant l'expression 3.2.4 par  $d\vec{S}\cdot\vec{V}$ . Le courant  $d\vec{I}$  qui traverse  $d\vec{S}$  à n'importe quelle vitesse est obtenu en intégrant cette expression sur toutes les valeurs de  $\vec{V}$ :

$$dI = d\vec{S} \cdot \int V \rho(Y, \vec{V}) d\vec{V}. \quad (3.2.5)$$

Par contre, puisqu'il faut uniquement considérer le courant des points qui passent du côté A vers B, la condition  $d\vec{S} \cdot \vec{V} > 0$  est imposée. Pour respecter cette condition, les axes sont pivotés de sorte que l'axe  $y_1$  soit parallèle à  $d\vec{S}$  au point Y. Ensuite, l'intégrale 3.2.5 est séparée en deux parties. La première qui fait uniquement sur la coordonnée selon  $y_1$  de la vitesse entre 0 et  $\infty$  pour considérer que les points qui traversent  $d\vec{S}$  vers le côté de l'état final. La deuxième de l'intégrale se fait entre  $-\infty$  et  $\infty$  sur les N-1 coordonnées de  $d\vec{V}$  qui restent. Suite à l'intégration,  $dI$  est égal à

$$dI = \rho_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi}} \rho_0 \exp\left(-\frac{\Phi(Y)}{kT}\right) dS. \quad (3.2.6)$$

Cette expression est intégrée sur l'ensemble de la surface, et on obtient finalement le flux de points qui traversent du côté de l'état initial au côté de l'état final. Le rapport entre  $Q_A$  et  $I$  de l'équation 3.2.3 s'exprime comme étant le rapport de deux fonctions de partition configurationnelles

$$\Gamma = \sqrt{\frac{kT}{2\pi}} \frac{\int_S \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) dS}{\int_A \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) dA}. \quad (3.2.7)$$

Proche du point A, grâce à l'approximation des petites vibrations, la fonction  $\Phi$  peut s'exprimer comme étant un oscillateur harmonique par une expansion de Taylor au 2ème ordre:

$$\Phi \simeq \Phi(A) + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} (2\pi\nu_j)^2 q_j^2 + \dots \quad (3.2.8)$$

où  $q_1, \dots, q_N$  représentent les N coordonnées normales, et  $\nu_1, \dots, \nu_N$  fréquences vibrationnelles à l'état initial. Une approximation similaire est effectuée sur la surface S pour évaluer  $\Phi$  proche de P. Cette expression a donc un degré de liberté de moins, car on ne considère que les déplacements de P sur la surface. La nouvelle expression de  $\Phi$  est donc

$$\Phi \simeq \Phi(P) + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{2} (2\pi\nu'_j)^2 q_j'^2 + \dots \quad (3.2.9)$$

On peut maintenant réécrire l'équation 3.2.7 avec cette nouvelle expression de  $\Phi$  comme étant un rapport de fréquences

$$\Gamma = \left( \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{j=1}^{N-1} \nu'_j} \right) \exp \left( -\frac{\Phi(P) - \Phi(A)}{kT} \right). \quad (3.2.10)$$

Dans cette expression, le terme  $\Phi(P) - \Phi(A)$  correspond exactement à la définition de la barrière énergétique. En comparant cette expression à l'équation d'Arrhenius 3.2.1, il est finalement possible de démontrer que le préfacteur  $\tilde{\nu}$  peut être approximé comme étant le rapport entre la fréquence de vibration au point de selle et au minimum initial

$$\tilde{\nu} = \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{j=1}^{N-1} \nu'_j}. \quad (3.2.11)$$

Cette approche pour calculer  $\tilde{\nu}$  a été utilisée dans de nombreux domaines en physique [61, 62, 63]. C'est entre-autres grâce à cette expression que les préfacteurs sont calculés dans l'algorithme utilisé dans le cadre de cette recherche dont le fonctionnement est présenté au chapitre 4.



## Chapitre 4

---

# Modéliser la diffusion d'une lacune dans une solution-solide concentrée

Les outils de modélisation développés et perfectionnés au fil du temps sont des outils indispensables pour la recherche en physique de la matière condensée. Ceux-ci permettent de suivre les mouvements atomiques individuels, tâche qui est impossible d'accomplir en physique expérimentale, restreinte à des échelles macroscopiques. Les simulations font ainsi le lien entre les aspects théoriques et expérimentaux en étudiant les systèmes d'intérêt à des échelles de temps et longueurs microscopiques.

Il existe deux stratégies générales qui peuvent être employées afin de déterminer quels sont ces mouvements atomiques au sein du système modélisé. Premièrement, en dynamique moléculaire (DM), un premier calcul d'interactions intermoléculaires est effectué pour ensuite résoudre l'équation du mouvement et ainsi prédire les mouvements des particules dans le système. Ces interactions peuvent être calculées à partir d'un potentiel qui est fourni à l'algorithme au début de la simulation, ou en se basant sur les principes premiers du système dans des simulations de DM dites *ab initio*. Deuxièmement, les techniques par Monte Carlo cinétique (KMC) ont plutôt une approche probabiliste et se basent sur la discrétisation de l'environnement pour effectuer la construction de chaînes de Markov, dans laquelle des pas aléatoires sont exécutés.

Le choix du type de simulation qui est performée se fait en fonction des échelles de grandeurs à atteindre à la fin de la simulations pour tirer les informations voulues. La différence en précision des mouvements atomiques qui sont obtenus par chaque méthode

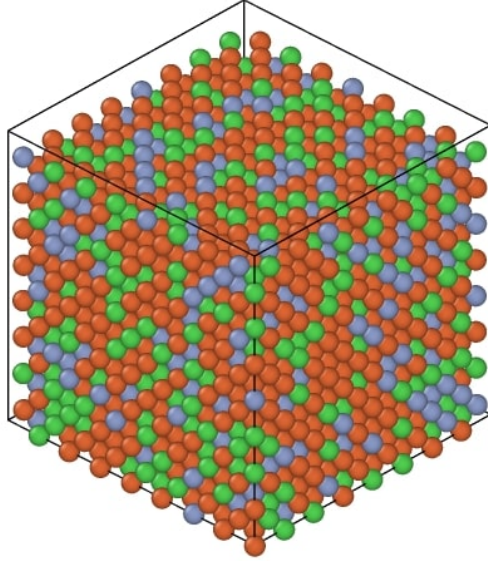
limite les échelles de temps et la taille des systèmes qui peuvent être modélisés en employant les mêmes ressources informatiques.

Pour cette raison, dans ce chapitre nous commençons par présenter en détail le système qui sera étudié dans les simulations performées dans la section 5, une CSA de FeNiCr. Dans la deuxième section, une brève description des techniques Monte Carlo (MC) et de KMC en physique des matériaux est donnée, pour ensuite passer à la description du choix de kART employée pour simuler la diffusion d'une lacune dans l'alliage décrit. Finalement, ce chapitre termine avec une description du potentiel utilisé et une courte conclusion où des explications quant aux choix de la méthode et du potentiel sont données.

## 4.1. Solution solide concentrée 55Fe-28Ni-17Cr

Comme il a été mentionné au début du chapitre 2, les CSA, dont les HEA, ont attiré beaucoup d'attention dans le domaine de la métallurgie depuis quelques années puisqu'ils ont montré une série de propriétés qui les rendent applicables dans une vaste gamme de domaines. Dans l'étude effectuée ici, le système modélisé est une CSA tertiaire composé de Fe, Ni et Cr. Bien que cet alliage ait déjà montré une série de propriétés intéressantes [64, 47], son étude présente porte sur la diffusion de défauts ponctuels. Cette étude est motivée par l'observation d'une résistance supérieure aux défauts causés par la radiation neutronique chez certaines CSA et HEA lorsqu'on les compare aux alliages plus conventionnels [29, 65, 28, 7]. Par contre, il n'existe pas actuellement de potentiels qui décrivent les interactions dans des systèmes désordonnés contenant cinq éléments ou plus tels les HEA, grâce auxquels il serait possible d'effectuer des simulations sur ces alliages spécifiques. Convenablement, l'alliage FeNiCr est assez simple pour qu'il y ait déjà plusieurs potentiels disponibles [64, 66, 67, 68], tout en étant assez désordonné pour nous renseigner sur le comportement des défauts ponctuels dans ces alliages.

Plus spécifiquement, les analyses et résultats présentés au chapitre 5 portent sur l'effet des préfacteur hTST sur la modélisation de diffusion d'une lacune dans l'alliage composé à 55% de Fe, %28 de Ni et %17 de Cr à 500 K. Ce système à conditions périodiques a été construit en plaçant aléatoirement 1126 atomes de fer, 574 atomes de nickel et 349 atomes de chrome sur les sites d'une maille parfaite construite à partir de 8x8x8 cellules unitaires fcc, ce qui crée un système désordonné (voir Figure 4.1). Ces proportions ont été choisies pour aboutir



**Fig. 4.1.** Solution-solide concentrée constituée de 1126 atomes de Fe en orange, 574 atomes de Ni en vert et 349 atomes de Cr en bleu. La boîte carrée à des conditions périodiques et à une longueur de  $28.4 \text{ \AA}$ .

avec le pourcentage voulu de chaque élément dans la solution solide. Une lacune est par la suite créée en retirant un atome au hasard, terminant ainsi avec une CSA ayant un total de 2047 atomes. Suite à la création de la lacune, une relaxation initiale est effectuée à  $T = 0$  et à volume constant, ce que résulte en une boîte de simulation de  $28.4 \text{ \AA}$  de longueur, ce qui revient à des cellules unitaires ayant une dimension de  $3.55 \text{ \AA}$  et une distance au premier voisin de  $2.48 \text{ \AA}$ . Plusieurs systèmes aléatoires ont été créés pour les simulations en utilisant cette même technique. La nature de l'atome retiré dans chaque système n'est pas précisé car c'est l'environnement autour de la lacune qui affecte sa diffusion et non la nature de l'atome qui a été retiré.

Les éléments qui constituent cet alliage ont été choisis en conséquence d'une potentielle application dans le domaine de l'énergie nucléaire. Effectivement, l'utilisation dans les réacteurs nucléaires d'un alliage semblable à celui-ci contenant en plus du titane et du manganèse a été proposée, mais malheureusement aucun potentiel pour cet alliage est disponible, contrairement aux alliages FeNiCr. Avec des informations supplémentaires, l'origine de certaines propriétés dans ces HEA proposés pourraient être élucidées, ce qui permettrait de guider leur conception. La proportion de Cr dans l'alliage tertiaire a été réduite pour éviter que

celui-ci réduise l'aspect aléatoire de la CSA car celui-ci a tendance à s'agglomérer dans les alliages féreux [69]. De plus, même si l'addition de cobalt dans cet alliage améliore sa résistance et ductilité [70], le Co devient radioactif sous radiation neutronique[71], ce que le rend inapproprié pour des applications nucléaires.

Pour déterminer quel est l'effet des préfacteurs hTST sur la diffusion d'une lacune dans ce système désordonné, une analyse comparative est présentée au chapitre 5. Pour ce faire, une première série de simulations de diffusion sont effectuées sur cet alliage avec kART en effectuant le calcul de préfacteur avec l'approximation hTST, puis en utilisant cette valeur de  $\nu_{hTST}$  pour calculer le taux de chaque évènement trouvé. En parallèle, une deuxième série de simulations sur les mêmes systèmes sont effectuées, mais cette fois-ci en utilisant une approximation habituelle qui est d'utiliser un préfacteur constant, noté  $\nu_{Const.}$ , égal à la valeur moyenne du préfacteur qui, dans le cas du 55Fe-28Ni-17Cr, est égale à  $10^{13} s^{-1}$ . Au total, 96 simulations ont été performées dans chaque une des situations, chaque simulation ayant aux alentours de 2000 pas KMC. Ceci est égal à approximativement 192 000 pas dans chaque type de simulation qui seront comparés entre eux. Un potentiel par méthode de l'atome intégré (EAM) développé spécifiquement pour l'étude du vieillissement des alliages en FeNiCr sous irradiation par Bonny *et coll.* (Bonny-2013) [67] est utilisé pour effectuer toutes les simulations. Des descriptions détaillées de kART et du potentiel sont données aux sections 4.3 et 4.4, en plus d'une justification quant au choix de la technique et du potentiel dans la conclusion de ce chapitre. Les résultats et conclusions de cette analyse comparative sont présentés dans l'article au chapitre 5.

## 4.2. Méthodes Monte Carlo

Les méthodes Monte Carlo sont un ensemble de techniques qui se basent sur les principes de l'échantillonnage aléatoire pour la résolution de problèmes diverses. Bien que cette méthode soit fondamentalement stochastique, elle permet d'obtenir des réponses à des problèmes complexes. Par exemple, en 1777 George-Louis Leclerc de Buffon a été le premier à proposer une méthode stochastique pour estimer la valeur de  $\pi$  à partir d'aiguillettes lancées nonchalamment sur une surface lignée[72, 73].

Heureusement, depuis les progrès technologiques du début du XXe siècle, les méthodes MC ont été développés et appliquées de façon plus efficace, et sans l'introduction de biais

externes, tant que la génération des chiffres aléatoires est adéquate[74]. Maintenant, une multitude de problèmes peuvent être simulés avec cette approche, tant en statistiques [75, 76] que en sciences de l’environnement[77, 78] ou en physique[79, 80]. Dans les deux sections suivantes, nous présentons les méthodes MC appliquées en physique suivi d’un résumé sur les algorithmes KMC qui permettent de faire un suivi temporel des systèmes simulés en physique des matériaux.

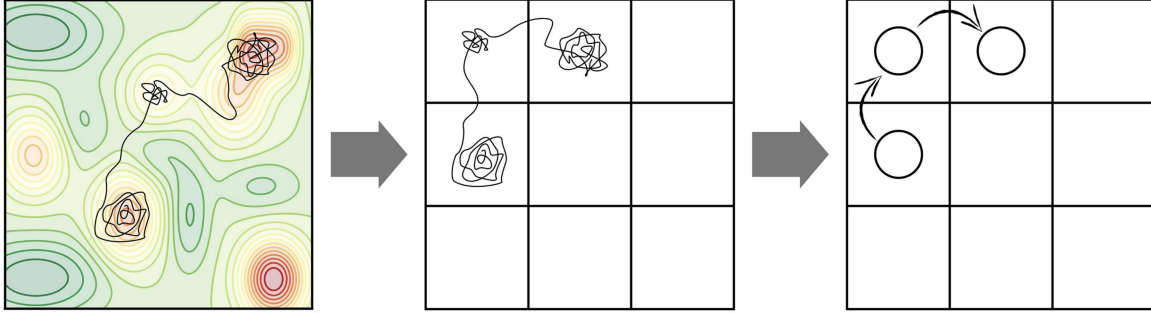
### 4.2.1. Monte Carlo en physique

L’approche statistique par MC en physique permet de modéliser divers phénomènes naturels, tant que ceux-ci peuvent être décrits de façon discrète, soit naturellement ou grâce à des approximations. Les méthodes MC Quantique sont utilisées depuis de nombreuses années en physique moléculaire et atomique pour le calcul des énergies à l’état fondamental [81]. Les chaînes de Markov MC ont aussi été utilisées en physique pour effectuer le calcul de la permanence d’une matrice[82], relié aux mesures géométriques de l’intrication quantique [83].

### 4.2.2. Monte Carlo cinétique en matière condensée

Les algorithmes KMC sont une sous-catégorie des méthodes MC qui permettent de faire un suivi temporel du modèle étudié. Cette technique de modélisation est souvent utilisée en physique des matériaux, où la discrétisation du système étudié se fait en généralisant les déplacements des atomes dans celui-ci comme étant une série d’états dans lesquels il peut se retrouver, où un état désigne un minimum sur la surface d’énergie potentielle (PEL). En connaissant quels sont ces états, ainsi que leur interconnectivité, il est possible de construire une chaîne de Markov dans laquelle la probabilité de passage d’un état à l’autre est donnée.

La simulation débute à un certain état initial, à partir duquel un des états connectés à celui-ci est choisi aléatoirement. La configuration atomique de cet état est adoptée par le système, devient l’état initial et un nouvel état connecté est choisi. Cette même procédure est répétée jusqu’à atteindre le temps simulé désiré permettant ainsi au système d’évoluer dans le temps. Un état initial lié à un autre état est nommé un évènement, et chaque évènement est associé à un taux  $\tau$ . La probabilité de sélection de chaque évènement est proportionnelle à son taux, et l’incrément de temps lors de l’exécution de l’évènement sélectionné,  $\Delta t$ , est



**Fig. 4.2.** À gauche, description par DM des déplacements d'un système sur la PEL à travers trois minimum locaux. Les régions en rouge désignent les minimums, séparés par des points de selle. Une grande partie de la simulation est passée à décrire les vibrations du système dans ces minimums énergétiques. Au milieu, un réseau est défini, avec les minimums étant les positions sur celui-ci. Tout à droite, la trajectoire détaillée obtenue par DM est réduite aux sauts discrets entre les sites du réseau grâce à une chaîne de Markov. Tiré de [84].

donné par l'équation 4.2.1,

$$\Delta t = \frac{\epsilon}{\tau_{tot}}, \quad (4.2.1)$$

où  $\epsilon$  est un chiffre aléatoire compris entre 0 et 1, et  $\tau_{tot}$  la somme de tous les taux des évènements qui sont accessibles à partir de l'état initial. Dans le cas où on s'intéresse à l'étude de ces transitions peu fréquentes d'un système qui passe d'un minimum énergétique à un autre, cette technique à l'avantage d'être très efficace. En effet, puisque les transitions entre deux bassins énergétiques sont des évènements qui se produisent sur des échelles de temps relativement élevées, une simulations par DM passerait la majorité, sinon l'entièreté de son temps de calcul à décrire les mouvements atomiques au sein du bassin énergétique initial. Comme le montre la figure 4.2, en KMC, ces mouvements sont considérés comme faisant partie d'un seul état, et c'est la transition entre ceux-ci qui est simulée. Une fois que le catalogue de tous les évènements disponibles est construit, il ne suffit que de quelques nombres aléatoires pour effectuer la sélection d'évènements et exécuter la simulation. Puisque les intervalles de temps entre chaque pas KMC sont proportionnels à l'inverse de la somme des taux des évènements disponibles (eq.4.2.1), les simulations KMC permettent d'atteindre des échelles de temps simulées de l'ordre de la dixième, voir même de la seconde.

Par contre, pour effectuer ce genre de simulations, quelques conditions s'appliquent. Il faut premièrement connaître l'entièreté du catalogue évènements possibles, en plus de leur

taux de transition, avant même le début de la simulation. Pour que ce soit possible, il faut donc que les atomes soient placés sur les sites d'un réseau, limitant ainsi le nombre d'évènements possibles à un nombre fini. Ces contraintes limitent le type de simulations qui peuvent être effectuées en physique des matériaux avec KMC. Puisqu'il faut que les atomes soient placés sur un réseau prédéfini, il est impossible d'utiliser ces techniques pour la modélisation de matériaux amorphes, ou pour comptabiliser les effets élastiques à longue portée.

Certaines approches permettent de relaxer ces restrictions grâce à diverses astuces. Une des approches qui permet d'exécuter une simulation KMC hors réseau est d'effectuer la recherche d'évènements "à la volée", c'est-à-dire des recherches d'évènements partant uniquement de l'état initial, et d'effectuer cette recherche à nouveau, au fur et à mesure que les évènements sont exécutés [85, 86]. Par contre, étant donné que les atomes ne sont plus restreints aux sites du réseau, le nombre de configurations autour du minimum initial devient pratiquement infini. Il devient donc impossible de déterminer à partir d'un état initial si tous les évènements partant de celui-ci ont été trouvés. L'arrêt de recherche d'évènements est donc à la discrétion de l'utilisateur de l'algorithme, bien que des critères sont souvent mis en place pour s'assurer que la grande majorité des évènements ont été trouvés en évitant que la recherche d'évènements soit trop courte. De plus, des nouvelles recherches d'évènements à chaque pas exécuté rendent ces techniques moins efficaces. D'autres méthodes ajoutent des effets venant d'interactions à longue portée aux barrières obtenues à partir d'un catalogue d'évènements prédéfini [87], mais requièrent de positions atomiques sur réseau. Dans la section 4.3, on présente un algorithme KMC hors-réseau qui construit un catalogue à la volée, permettant d'utiliser les évènements obtenus tout au long de la simulation lorsqu'une configuration familière est obtenue.

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

La technique d'activation-relaxation cinétique est un algorithme qui se base sur certains principes des méthodes KMC pour modéliser le déplacement d'un système à travers sa PEL efficacement. Cette technique permet de surmonter les limitations imposées par les algorithmes KMC traditionnels, tout en ayant l'avantage d'un parcours atomique approximé par des sauts entre minimums sur la PEL, permettant d'atteindre des temps simulés de l'ordre

de la seconde à de basses températures. Cette méthode permet aux atomes d’occuper des positions hors-réseau grâce à la construction d’un catalogue d’évènements à la volée. Ce catalogue est utilisé tout au long de la simulation, permettant de recycler les anciens calculs d’évènement lorsque le système se trouve dans une configuration connue, évitant ainsi de recommencer à zéro dans les configurations fréquentes.

Un organigramme illustrant les différentes étapes de kART est présenté à la figure 5.1. Dans les sections suivantes, chaque étape de l’algorithme est présentée en détail, en commençant par la technique utilisée pour classifier les topologies du système, suivi de la génération d’évènements par recherche de points de selle effectuée par ART<sub>n</sub>, le calcul des taux et pré-facteurs, et pour terminer une explication du traitement multi-évènements pour contrer le problème des petites barrières. Plus de détails sur le fonctionnement de kART peuvent être trouvés dans [88], [89] et [90].

L’approche par kART a permis de générer plus d’un million d’évènements par type de simulation effectuée. Ce vaste échantillonnage d’évènements permet d’établir une base statistique solide pour l’élaboration de l’analyse, échantillonnage qui n’a pas encore été effectuée à ce jour sur un système CSA en FeNiCr.

### 4.3.1. Classification topologique

L’algorithme effectue la construction d’un graphe autour de chaque atome du système, permettant de différencier les structures cristallines des défauts. Chaque évènement est ensuite associé à un identifiant unique qui est déterminé à partir des graphes construits autour de l’atome qui se déplace le plus à l’état initial, final et au point de selle. Cette classification permet de reconnaître l’environnement local autour d’un atome, permettant ainsi de recycler les calculs pour des atomes ayant la même topologie. Si une configuration est reconnue, les évènements obtenus précédemment sont raffinés, sans devoir effectuer de nouvelle recherche.

### 4.3.2. Génération d’évènements avec ART<sub>n</sub>

Autour de chaque minimum, ART<sub>n</sub> effectue la recherche de points de selle connectant le minimum initial à un état final. Plus de détails sur la recherche de points de selle et de minimums sur une PEL sont donnés dans [91]. Il y a au moins 25 recherches d’évènements qui sont effectuées à chaque nouvelle topologie trouvée, associée à un nouveau état initial. De



plus, une recherche logarithmique est mise en place pour s'assurer que tous les évènements génériques associés à une configuration sont trouvés lorsqu'une topologie est trouvée plus d'une fois par l'algorithme. Cela signifie que la fréquence de recherche de chaque topologie est multipliée par le logarithme de leur apparition tout au long de la simulation.

### 4.3.3. Calcul des taux et préfacteurs

Le calcul des préfacteurs grâce à hTST a été implémenté dans kART. Avant de démarrer une simulation, il est possible de choisir entre l'utilisation de préfacteurs constants ou hTST, permettant ainsi d'effectuer une analyse comparative sur leur influence au niveau de la diffusion. Plus de détails sur le fonctionnement de cette approximation harmonique sont donnés à la section 3.2.1.

### 4.3.4. Traitement multi-évènements

Les petites barrières sont le facteur principal limitant les échelles de temps qui pourraient potentiellement être atteintes par les algorithmes KMC, dont kART. Dans le cas de cet algorithme, ce problème est approché grâce au traitement multi-bassin. Un bassin est construit en reliant tous les états reliés par une barrière inférieure au seuil définit avant le commencement de la simulation. Ces états reliés sont ensuite traités comme une chaîne de Markov absorbante. En traitant les états hors bassins comme étant des états absorbants, il est possible d'estimer le temps de résidence dans le bassin [92].

Par contre, une fois que le bassin est quitté, il est nécessaire de le reconstruire à partir de zéro si jamais il est rencontré de nouveau. Une technique de recyclage de calculs précédents de bassin permettrait d'accélérer le traitement des petites barrières.

## 4.4. Potentiel Bonny-2013

Les algorithmes KMC n'effectuent pas une résolution de la loi du mouvement. Toutefois, il est nécessaire d'utiliser un potentiel pour pouvoir calculer la PEL, et ainsi trouver les points de selle et déterminer entre quels états le système peut se déplacer. Il existe des potentiels empiriques et des potentiels dérivés à partir de calculs *ab initio*.

Dans le cas des alliages tertiaires Fe-Ni-Cr, il existe deux potentiels empiriques de type EAM développés par Bonny *et al.* qui sont principalement utilisés. Le premier, référé

comme Bonny-2011, a été développé afin de bien décrire le mouvement des dislocations et leur interactions avec les défauts de rayonnement [68], alors que le deuxième, référencé comme Bonny-2013, a plutôt été développé pour la modélisation de production et évolution des défauts d'irradiation dans l'alliage tertiaire [67]. Ces deux potentiels reproduisent bien les valeurs d'énergie de cohésion et les constantes élastiques de la DFT et expérimentales, et ce pour une large sélection de compositions en Fe, Ni et Cr. Par contre, nous avons uniquement choisi Bonny-2013 pour exécuter les simulations KMC. En effet, bien que ce potentiel soit biaisé et induise une ségrégation du Cr, il a été optimisé pour la simulation de diffusion de défauts ponctuels comme les lacunes. De plus, il s'agit du potentiel qui induit le moins d'ordre à partir de la configuration initiale dans les échelles de temps qui sont simulées par kART.

## 4.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le système étudié, soit un CSA tertiaire à une seule lacune. Celui-ci est composé à 55% de Fe, 28% de Ni et 17% de Cr, totalisant 2047 atomes dans une boîte à conditions périodiques de 28.4 Å de longueur et ayant une structure cristalline fcc à 500 K. Par la suite, les concepts de base des méthodes MC et KMC ont été présentés, ainsi qu'une courte présentation sur leurs applications en physique des matériaux. Ces concepts de base ont permis d'introduire kART, un algorithme KMC hors réseau avec construction de catalogue à la volée et traitement multi-événements. Finalement, un potentiel empirique de type EAM appelé Bonny-2013 est présenté. Il s'agit d'un potentiel développé spécifiquement pour la modélisation d'alliages tertiaires FeNiCr. C'est uniquement grâce à l'ensemble de ces techniques et algorithmes développées et perfectionnées récemment qu'il est possible d'effectuer les simulations de diffusion d'une lacune dans un alliage tertiaire relativement complexe dans les échelles de temps désirées.

Ces simulations sont séparées en deux catégories, celles dont le préfacteur est gardé constant, et celles dont le préfacteur est calculé grâce à l'approximation hTST présentée au chapitre 2. Comme nous allons voir dans le prochain chapitre, cette étude comparative permet d'identifier le rôle de l'entropie configurationnelle et vibrationnelle dans la diffusion d'une lacune dans un alliage hautement désordonné.

# Chapitre 5

---

## Article 1: Diffusion des défauts ponctuels dans les HEAs

Contributions Joseph Lefèvre: Principale rédaction de l'article. Génération de la moitié des données étudiées. Analyse des données et création de toutes les figures dans la section résultats. Analyses dans les sections résultats et conclusions.

Contribution Normand Mousseau: Rédaction des sections sur kART. Commentaires et corrections principales. Suggestions et discussions sur les analyses à effectuer et la discussion.

Contributions Gilles Adjanor et Christophe Domain: Génération de la moitié des données étudiées. Commentaires généraux.



Premier article.

# Harmonic Transition State Theory Applied to Vacancy Diffusion Pre-exponential Factors in a Concentrated Solid-Solution Alloy

par

Joseph Lefèvre López<sup>1</sup>, Normand Mousseau<sup>1</sup>, Gilles Adjanor<sup>2</sup> et Christophe Domain<sup>2</sup>

- (<sup>1</sup>) Département de physique and RQMP, Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada
- (<sup>2</sup>) Electricité de France, EDF Recherche et Développement, Département Matériaux et Mécanique des Composants, Les Renardières, F-77250 Moret sur Loing, France

Cet article a été soumis dans Physical Review Materials.

**RÉSUMÉ.** Les alliages à haute entropie (HEA), des solutions solides composées de cinq éléments ou plus dans des proportions quasi équimolaires, présentent un certain nombre de propriétés inhabituelles qui ne sont pas encore totalement expliquées. Parmi celles-ci, l'origine et l'existence d'une diffusion lente ont été débattues depuis que les premières mesures de diffusion dans ces systèmes désordonnés sont connues. Pour mieux comprendre le rôle potentiel de l'entropie dans ce phénomène, nous analysons la diffusion de la vacuité dans un alliage ternaire concentré en solution solide (CSA), FeNiCr, par des simulations atomistiques utilisant un algorithme de Monte Carlo cinétique hors réseau, la technique d'activation-relaxation cinétique (kART), combinée à un potentiel EAM. En nous appuyant sur une description détaillée de millions d'événements activés, nous comparons la cinétique d'une lacune lorsque le préfacteur d'activation est calculé précisément, dans le cadre de l'approximation harmonique, avec un système où les préfacteurs activés sont fixés à une valeur constante, quel que soit l'environnement. Cela nous permet de séparer le rôle du désordre sur la barrière et les distributions de préfacteurs, notamment en ce qui concerne la cinétique des défauts. Nous montrons en particulier que le désordre perturbe fortement l'entropie vibrationnelle du système et, par l'émergence statistique d'une compensation entre barrière et préfacteur, contribue à expliquer la lenteur de la diffusion.

**Mots clés :** loi de compensation, diffusion, lacune, solutions solides, kART

**ABSTRACT.** High-entropy alloys (HEA), solid-solutions composed of five or more elements in near equimolar proportions, demonstrate a number of unusual properties that are still not fully explained. Among those, the origin and existence of sluggish diffusion has been debated since the first diffusion measurements in these disordered systems became available. To better understand the potential role of entropy for this phenomenon, we analyse vacancy diffusion in a ternary concentrated solid-solution alloy (CSA), FeNiCr, through atomistic simulations using an off-lattice kinetic Monte Carlo algorithm, the kinetic activation-relaxation technique (kART), combined with an EAM potential. Building on a detailed description of millions of activated events, we compare the kinetics of a vacancy when the activation prefactor is computed specifically, within harmonic approximation, with a system where activated prefactors are set at a constant value, irrespective of the environment. This allows us to separate the role of disorder on the barrier and prefactor distributions, especially with respect to defect kinetics. In particular, we show that disorder strongly perturb the system's vibrational entropy and, through the statistical emergence of a compensation between barrier and prefactor, contribute to explain sluggish diffusion.

**Keywords:** compensation rule, diffusion, vacancy, solid-solution, kART

# 1. Introduction

High entropy alloys (HEAs) are solid-solutions composed of five or more elements in near equimolar proportions randomly placed on the crystalline lattice sites. Such metallic alloys have received considerable attention due to a number of interesting properties [18, 93, 94] including a decrease in the shear modulus with an increase of point defect concentration [95], a high-temperature strength [3, 94, 96] and indications of a potentially high resistance to neutron radiation damage [8, 29, 30, 5] that make some of these alloys appealing in high-temperature applications.

In addition to these, the sluggish diffusion in HEAs, proposed as one of the four core effects by Yeh in 2004 [3], has since been subject of considerable debate. Although this phenomenon has often been used to explain their strength and stability at high temperature [18, 26, 27], this characteristic is difficult to measure and analyse experimentally: since the diffusion rate in an alloy is obtained through secondary observations of the system's kinetics, measurements do not necessarily prove the presence of sluggish diffusion [19]. Moreover, recent observation of a case of non-sluggish diffusion of Zr in HfTiZrNbTa and HfTiZrNbV by Zhang *et al.* suggest that sluggish diffusion might not be an inherent property of HEAs [40].

To shed light on emergent fundamental properties linked to this diffusion, we turn to atomistic modelling of concentrated solid-solution alloys (CSAs), which contain fewer different elements in more variable proportions but show similar high-temperature properties, such as a high radiation damage resistance [7, 97]. More specifically, following previous work that showed an unexpected large variation in diffusion prefactors for vacancy diffusion in CSAs [50], we characterize the entropic and energetic contributions to the kinetics of a single vacancy diffusing in a solid-solution alloy composed of 55 % Fe, 28 % Ni and 17 % Cr.

To do so, we use the kinetic activation-relaxation technique (kART) algorithm [88, 89], an off-lattice kinetic Monte Carlo algorithm with on-the-fly catalog-building capacity, to follow vacancy diffusion over timescales close to a second and compare its behavior when using either a constant prefactor or one computed within the harmonic Transition State Theory (hTST) approximation. With more than 3 million events generated, it is possible to uncover the effects of vibrational entropy on defect diffusion in these systems with sufficient statistical precision.

More specifically, through the differences and similarities between these two types of simulations, we are able to determine some fundamental characteristics of CSAs through the entropic contributions taken into account by hTST, including the building of unexpected correlation that support the kinetic emergence of a Meyer-Neldel compensation law in this system [98, 99, 100].

## 2. Methods

### 2.1. kART

Point defect diffusion in the FeNiCr CSA is simulated with the kinetic Activation-Relaxation Technique [88, 89, 101], an off-lattice kinetic Monte Carlo (KMC) method with on-the-fly event catalogue building ability. This catalogue is generated using the Activation-Relaxation Technique nouveau (ARTn) [91, 102, 103, 104], an open-ended method that samples the local energy landscape to identify saddle points present around a given minimum, irrespective of their complexity.

Local environments are characterized by their topological properties with the help of the NAUTY (No AUTomorphism, Yes?) algorithm [105], which provides a unique identifier to the topology at the initial (IS), transition (TS) and final states (FS), taking into account the chemical identity of the various atoms in the graph. Using the three identifiers, a unique ID is generated and attached to the atom that moves the most during an event; all atoms characterized by a specific graph are considered to access to the same events, allowing the construction of a reusable catalog. This assumption is validated before an event is generated and a revised topology can be generated when this one-to-one relation is broken[89].

The simulated time attained by the KMC method is restricted by the low barrier problem since the time scale of the simulation is directly dependant of the smallest barrier in the configuration. The quick alternations between two states connected by a low barrier slow down the simulation since this flickering does not significantly contribute to the advancement of the simulation. To solve this problem, kART uses the basin-auto-constructing Mean Rate Method (bac-MRM) [89], an extension of the Mean Rate Method [106]. This procedure accelerates dynamical systems prone to be slowed down by low barrier events by expressing it into a set of transient and absorbing Markov chain states, from which a transition time



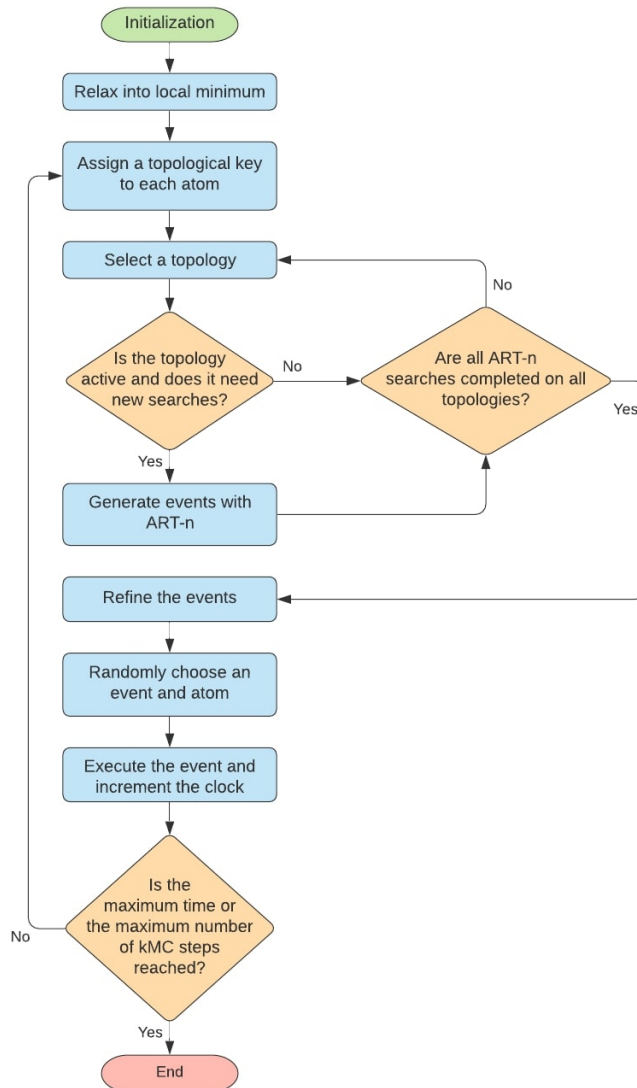
can be obtained when observing a passage from a transient state to a specific absorbing state [92].

A more detailed description of kART can be found in Refs. [88, 89, 90]; only a summary of the method is presented here, along with the parameters used in this specific simulation:

- (1) The system is relaxed into a local energy minimum using forces computed with the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) called as a library[107].
- (2) KART computes a connectivity graph, restricting its efforts to atoms surrounding the vacancy introduced into the system. The graph includes all atoms within 6 Å of the central atom and creates a link between those closer than 2.8 Å of each other. This graph is then sent to NAUTY [105] which returns a unique key characteristic of the automorphic group of the graph.
- (3) For this simple system, if a new active topology key is found, k-ART launches at least 25 ARTn searches to populate the event catalog. If an active topology is already present in the catalog, new ARTn searches are launched according to the number of times it was previously seen. The number of new searches is proportional to the logarithm of the number of times the topological key has been seen. This is done to ensure the completeness of the event catalog.

For each event, a prefactor is assigned. In the standard algorithm, a fixed prefactor of  $10^{13} s^{-1}$  is set-up. Here, in half of the simulations performed, prefactors are computed using the harmonic transition state theory for each event. Combined with the energy barriers, these serve to produce a first evaluation of the total rate associated with moving out of the current configuration.

- (4) Once the event catalog is updated to include current topologies, kART refines all the events that account for 99.99% of the total rate: it reconstructs the saddle points for these events, computes the updated prefactor and converges it to take into account the local deformations.
- (5) KART randomly selects an event with a probability proportional to its rate and executes it.
- (6) The simulation clock is updated according to the refined rate of the selected event using the standard KMC Poisson distribution[108]. If the maximum simulation time



**Fig. 5.1.** Flowchart of the kinetic Activation-Relaxation Technique. See section 2 for more details.

or the maximum number of steps are not reached, the simulation prepares for a new step.

## 2.2. Harmonic Transition State Theory

For each event identified in kART, we compute the energy barrier and the transition rate  $\Gamma_{ij}$  between connected states  $i$  and  $j$  given by the Arrhenius equation:

$$\Gamma_{ij} = \nu \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right). \quad (2.1)$$

Here,  $\nu$  is the pre-exponential factor or prefactor,  $E$  the energy barrier, calculated using the difference in energy between the IS and TS,  $k_B$  the Boltzmann constant and  $T$  the temperature in kelvin. The prefactor  $\nu$  defines the attempt frequency to reach the TS from the IS. In KMC simulations, it is usually taken as a constant value, typically around  $10^{11} - 10^{13}\text{s}^{-1}$ . While the exact prefactor can be obtained by thermodynamical integration [109], high-energy barriers with respect to  $k_B T$  are well described using the harmonic approximation of the Transition State Theory (hTST).

This technique, developed by Vineyard in 1957 for systems of  $N$  atoms[53], describes the attempt frequency as the ratio of points crossing the barrier of the  $3N$  dimension Potential Energy Landscape (PEL) over the total number in the initial state. Then, the prefactor is given by the ratio:

$$\nu_{hTST} = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{j=1}^{3N-1} \nu'_j} \quad (2.2)$$

where  $\nu_1 \dots \nu_{3N}$  represent the vibrational frequencies at the initial minimum and  $\nu'_1 \dots \nu'_{3N-1}$  the frequencies at the saddle point. The product is taken over the  $3N$  dimensions of the system at the initial state and all but the imaginary frequency associated to the negative curvature, at the saddle point.

As recently shown, hTST computed prefactors can vary by several orders of magnitude with each other for events with similar barriers in the same initial minimum [50, 100].

### 2.3. EAM Potential

In this work, we use Bonny *et al.* (Bonny-2013) Embedded Atom Method (EAM) potential [67] within its implementation in LAMMPS. This potential was developed to study aging through the formation and diffusion of radiation defects in the FeNiCr ternary alloy. Since the alloy contains many atomic species, the potential has to take them into account in the pair interactions and the embedding energy terms of the total energy. When tested using a Metropolis algorithm, Bonny-2013 showed that Cr segregation is energetically favored over a solid solution [50]. However, since Cr segregation mechanism takes place through nearest-neighbor jumps from the vacancy diffusion, it is not an issue for the vacancy-diffusion we are

considering here: we check that, in the tenths of second time scale simulated here, Bonny-2013 induces no significant Cr segregation when starting from a system forming a perfect solid solution. Thanks to Bonny-2013, we are able to build the PEL of the simulated system.

## 2.4. Simulated System

All simulations are performed on a 2047-atom cubic box with a length 28.4 Å and periodic boundary conditions of a 55%Fe, 28%Ni and 17%Cr CSA and a single vacancy at 500 K. Percentage values represent atomic composition rather than weight percents. It is built using a  $8 \times 8 \times 8$  fcc unit cells of length 3.55 Å and a nearest neighbor distance of 2.48 Å, with elements placed at random on the lattice sites, while maintaining their respective proportions. We obtain a box of FeNiCr CSA, containing 1126 atoms of Fe, 573 of Ni and 349 of Cr, from which a vacancy is created by removing a single atom at random. The nature of the removed atom in this random system is not relevant since the diffusion of the vacancy is governed by the local environment around it and not by the nature of the missing atom. The system is then relaxed at  $T = 0$  and constant volume to minimize the pressure.

A total of 96 distinct simulations of around 2000 KMC steps each are performed using a constant and the hTST prefactor. This leads to more than 1.6 million events generated and a total of around 190 000 KMC steps in each case for a grand total of 3.6 millions events and 380 000 KMC steps, not including low-barrier basin events that are solved analytically.

## 2.5. Diffusion Coefficient

Point-defect diffusion in the simulated system is characterized by computing the diffusion coefficient of each element  $i$  (noted  $D_i$ ). Since diffusion in a system does not depend on the previous states the system was in, it allows us to overlapping segments of similar time intervals of around  $t_f/10$  s, with  $t_f$  the total simulated time, to improved on standard deviation using equation 2.3 to compute  $D_i$  for each element  $i$ :

$$D_i = \frac{\langle R_i^2 \rangle}{6t_{int}}, \quad (2.3)$$

where  $\langle R_i^2 \rangle$  is the MSD of element  $i$  and  $t_{int}$  is the simulated time in the interval used to compute  $D_i$ . We use here between 10 and 15 intervals depending on the total simulated time and the length of time steps. Averaging all the  $D_i$  obtained in a single simulation gives the

final  $D_i$  of that simulations. These steps can also be used to obtain the vacancy diffusion coefficient ( $D_{vac.}$ ) if we follow the vacancy position.

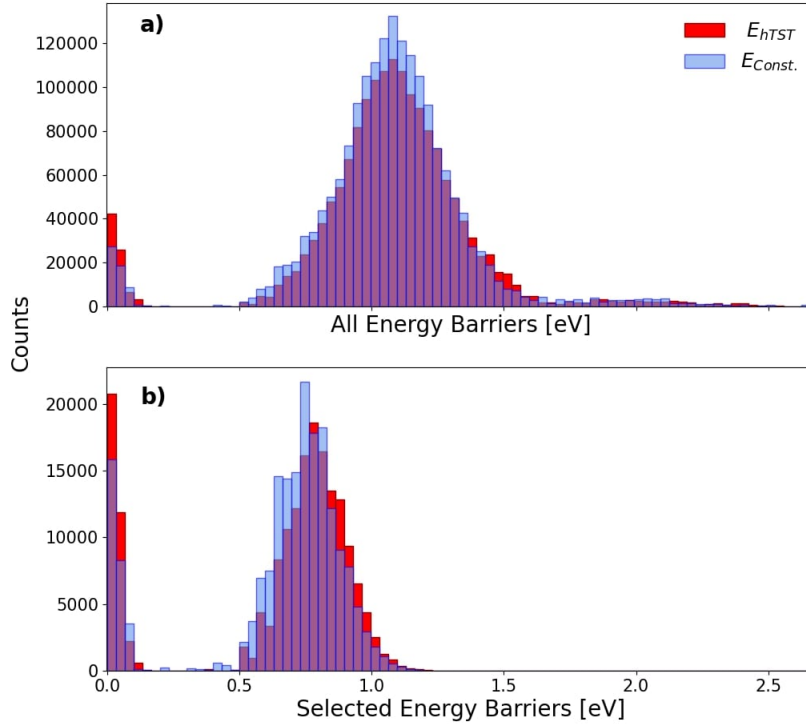
## 3. Results

### 3.1. Energy Landscape Observation and Exploration

#### 3.1.1. Event Generation.

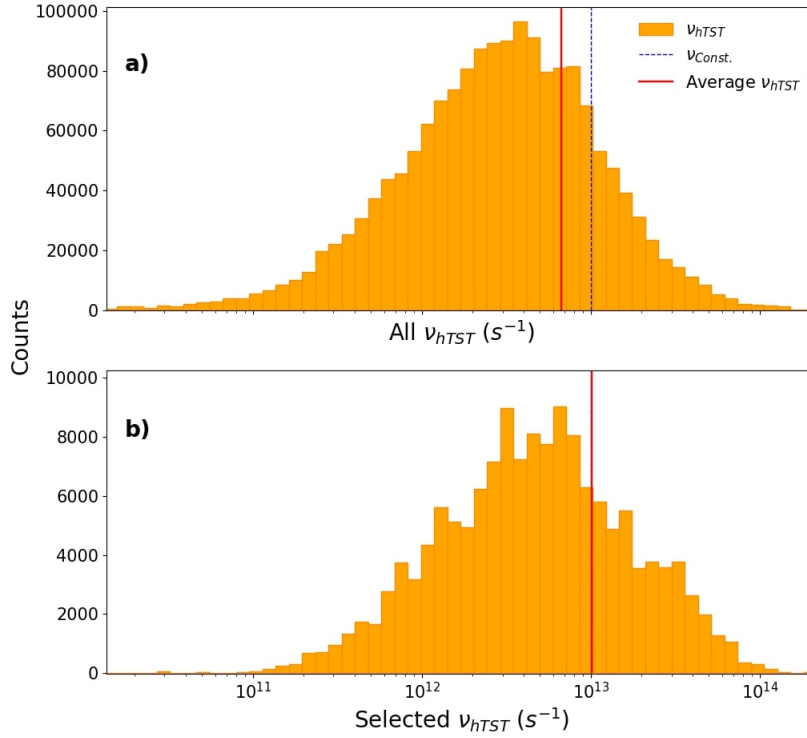
From the 96 2000-event runs with hTST computed prefactor (hTST), a total of 1 662 668 vacancy diffusion events are generated and added to the event catalogue, with an additional 1 815 090 events generated from 96 constant prefactor runs ( $\nu_{\text{const}}$ ). The activation barrier distributions for these two sets of events are shown in Fig. 5.2a. These include the complete catalogue of events generated at each step along the trajectories, whether events are selected or not in the time evolution of the trajectories. Since the energy barrier is independent of the prefactor calculation but not of the trajectory generated, both distributions are similar with a dominant peak centered at 1.1 eV and a full width at half maximum (FWHM) of 0.41 eV for hTST and 0.37 eV for  $\nu_{\text{const}}$  simulations, a width associated with the variation in local atomic environment. The FWHM is measured on a Gaussian kernel density estimate distribution with a bandwidth  $h$  of 0.05 eV (see annex Figure A.1). The main peak corresponds to first-neighbour vacancy jump. Higher barriers, around 2 eV, correspond to jumps associated with atoms into the second-neighbour shell of the vacancy. A narrow peak, around 0.1 eV, is also visible in Fig. 5.2a and is associated with an extended saddle region, a shallow minimum connecting two states, found on the vacancy diffusion path for a small fraction of events. All average values are presented in Table 5.1.

The similar energy barrier distributions allow us to use the same maximal bac-MRM barrier threshold of 0.87 eV for both types of simulations. This relatively high basin-threshold value, that overlaps with the lower end of the energy barrier distributions, allows for an efficient handling of smaller barriers through an analytical solution, giving access to timescale associated with jumps over higher barriers, while maintaining the correct kinetics at the cost of less detail on the system's intra-basin movements.



**Fig. 5.2.** (a) Distributions of all energy barriers found by ARTn in 96 kART simulations using hTST prefactors (1 662 668 events) in red and 96 others using a constant prefactor in blue (1 815 090 events). (b) Distribution of selected energy barriers for both types of simulations. Each distribution is obtained with the selected events of 96 simulations containing approximately 2000 KMC steps each, totaling around 185 000 selected events for both distributions.

Fig. 5.3a shows the hTST prefactors associated with the event barriers of hTST distribution in Fig. 5.2a on a semi-logarithmic scale. As expected from previous work [50], this distribution covers several orders of magnitude, ranging from  $4.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  to  $2.3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  and with a FWHM that covers 1.3 orders of magnitude (see Supplemental Fig. A.2 for details). On this semi-logarithmic scale, the distribution is fairly symmetric, and has a linearly computed average value of  $6.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , which is slightly offset from the maximum due to large prefactor values that have a greater impact on the linear average.



**Fig. 5.3.** (a) Distribution of the 1 662 668 observed prefactors computed with hTST found in 96 simulations. The linear average value,  $6.6 \times 10^{12} s^{-1}$ , is shown as a vertical dotted red line. (b) Distribution of the 180 000 selected prefactors in 96 simulations computed with hTST **from events with a barrier over 0.3 eV** with a linear average value of  $10^{13} s^{-1}$  also shown with a vertical red line. For comparison, the value of the constant prefactor is also shown with a vertical blue dashed line, only in figure b, it falls directly behind the average  $\nu_{hTST}$  line.

### 3.1.2. Event Selection.

While the structure of the energy landscape, as shown by the energy barrier distribution of generated events, appears largely independent of the type of prefactor, the time evolution takes place through events selected from a Poisson distribution based on their rate, a quantity that depends both on the energy barrier and the prefactor as described above. Figure 5.2b present the energy barrier distribution for the 180 000 and 192 000 events selected each

in hTST and  $\nu_{\text{const}}$  runs, respectively. Similarly to Figure 5.2a, the distributions show a dominant peak, mostly associated with first-neighbour vacancy diffusion and a secondary one, around 0.1 eV, indicative of a stretched saddle-region with a shallow metastable state.

For hTST simulations (red), the dominant peak has an average value of 0.79 eV and a FWHM of 0.26 eV. The  $\nu_{\text{const}}$  runs (blue) show a similar general aspect, but with the dominant peak shifted to lower energy barriers and slightly narrower, with an average value of 0.75 eV and a FWHM of 0.23 eV. Statistically, hTST simulations tend to select higher energy barriers than those using  $\nu_{\text{const}}$ .

hTST simulations also tend to slightly favor pathways through the extended saddle point with 20 % of selected events associated with crossing the low barrier from the metastable state while these account for 15 % of selected events for  $\nu_{\text{const}}$  runs. Since these on-pathway events are associated with first crossing a higher-energy barrier and, therefore, have little intrinsic impact on the system kinetics, we focus our analysis on the events starting from the stable vacancy position.

To further understand the difference in specific event selection, we plot the distribution of the hTST prefactor for selected events with a barrier over 0.3 eV in Fig. 5.3b. This distribution spreads over several orders of magnitude, but is slightly slimmer than Fig 5.3a, with a FWHM that covers 1.2 orders of magnitude and tails that span from  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  to  $4.8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . The linearly computed average of selected  $\nu_{\text{hTST}}$  is equal to  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , identical to the fixed prefactor used in  $\nu_{\text{const}}$  simulations and is slightly higher than the average over all presented in previously. This is expected since, for a similar energy barrier, events with faster attempt frequency are kinetically favored and will be selected more often.

## 3.2. Effects of Prefactors on Element Selection

### 3.2.1. Local Environment Around Vacancy and Element Selection.

While the chemical composition of the alloy remains the same through the simulations, the local environment around the vacancy varies as it diffuses. Table 5.2 shows the local vacancy environment, defined as the proportion of each element in the first twelve neighbor shell around the point defect, averaged over all executed steps for both types of simulations. Only the twelve nearest neighbors are considered here as selected events involve only vacancy



**Table 5.1.** Average barrier and prefactor values for simulations using the hTST approximation and for simulations using constant prefactors.

Events	Simulations with			Simulations with	
	$\nu_{hTST}$			$\nu_{const}$	
	Average E [eV]	Average $\nu_{hTST}$ [s <sup>-1</sup> ]	Rate [s <sup>-1</sup> ]	Average E [eV]	Rate [s <sup>-1</sup> ]
All	1.11	$0.66 \times 10^{13}$	$4.27 \times 10^1$	1.10	$8.17 \times 10^1$
Selected over 0.3 eV	0.79	$1.01 \times 10^{13}$	$1.09 \times 10^5$	0.75	$2.75 \times 10^5$
Diffusing Fe	0.84	$1.94 \times 10^{13}$	$0.65 \times 10^5$	0.83	$0.43 \times 10^5$
Diffusing Ni	0.78	$0.82 \times 10^{13}$	$1.13 \times 10^5$	0.76	$2.18 \times 10^5$
Diffusion Cr	0.77	$0.53 \times 10^{13}$	$0.92 \times 10^5$	0.73	$4.38 \times 10^5$

**Table 5.2.** Average proportion of each element around the vacancy for both types of simulations performed, compared to the total alloy composition. Each value is obtained by computing the average proportion of the twelve first neighbors around the vacancy at each step, with the standard deviation given in parenthesis.

Element	Alloy	Environment	Environment
	Composition	using $\nu_{hTST}$	using $\nu_{const}$
	[%]	[%]	[%]
Fe	55	38 (12)	39 (13)
Ni	28	43 (12)	39 (12)
Cr	17	19 (11)	22 (12)

jumps to nearest-neighbour sites. Indeed, while Figure 5.2 shows that jumps to second neighbour shell are present in the catalog, they require crossing barriers of around 2 eV, associated with characteristic times well beyond the simulated time scale covered here.

Table 5.2 shows that vacancy diffusion is not homogeneous through the sample: the average chemical distribution around the vacancy differs from the total sample composition. More specifically, for both  $\nu_{const}$  and hTST runs, the proportion of Fe around the missing atom is consistently lower than its alloy proportion, at 39 % with  $\nu_{const}$  and 37 % with hTST

simulations, as compared with 55 % for the alloy composition. This is mostly compensated by an accrued presence of Ni, going from 28 % in the bulk to 38 % for constant prefactor and to 43 % with the hTST prefactor in the first neighbor shell and, to a lower degree, a slight increase of Cr presence around the vacancy, composing 17 % of the alloy but representing 23 % and 19 % of the local environment in  $\nu_{\text{const}}$  and hTST simulations, respectively. Overall, while there is a difference in the visited local environments between the two type of simulations performed, this difference remains lower than that between all averaged visited environments and the alloy proportion, indicating that vacancy diffuses predominantly toward environments with low Fe composition due to energetic and not kinetic biases.

It might be expected for the average selection of each atomic species to be similar to their proportion in the local environment. Surprisingly, while Ni is over represented around the vacancy as it diffuses around, it is not the favored diffusing element. Even though Cr makes up for only 17 % of all atoms in the system and 22 % of atoms around the vacancy for  $\nu_{\text{const}}$  simulations, they represent 62 % of the selected atoms jumping the saddle point as the vacancy diffuses, while Fe and Ni only represent 16 % and 22 % of displaced atoms respectively, as shown in Table 5.2. Therefore Ni and, even more so, Fe atoms diffuse with a much lower probability than would be expected from their global and local concentration when using a constant prefactor.

The selection bias between elements is reduced when the prefactor is computed within the hTST approximation. Even if Cr atoms are still selected more often than what would be expected according to their population (43 % of selected events for a 17% global concentration), their lower selection allows a higher selection of Ni and Fe atoms. In this case, Ni is selected with a probability equal to its alloy composition (28 %) and Fe atoms, while still under-selected with a percentage of 28 % compared to a 55 % presence in the alloy, jump with a probability much higher than with a constant prefactor.

As discussed later in this section, it is possible to explain this behavior by looking at the preferred distance between the various atomic species and the associated energy.

### 3.2.2. Available events per element.

Vacancy diffusion is defined by the diffusion of atoms sequentially moving into the empty site. Which of the twelve atoms neighboring the vacancy jumps into this site depends on the

**Table 5.3.** Fraction of events for which an Fe, Ni or Cr atom is the diffusing species in hTST and constant prefactor simulations. For each simulation, the selection percentage of each element over all selected non-metastable events with barriers over 0.3 eV is computed. These ratios are then averaged over the performed simulations in the same class, providing the standard deviation presented in parenthesis.

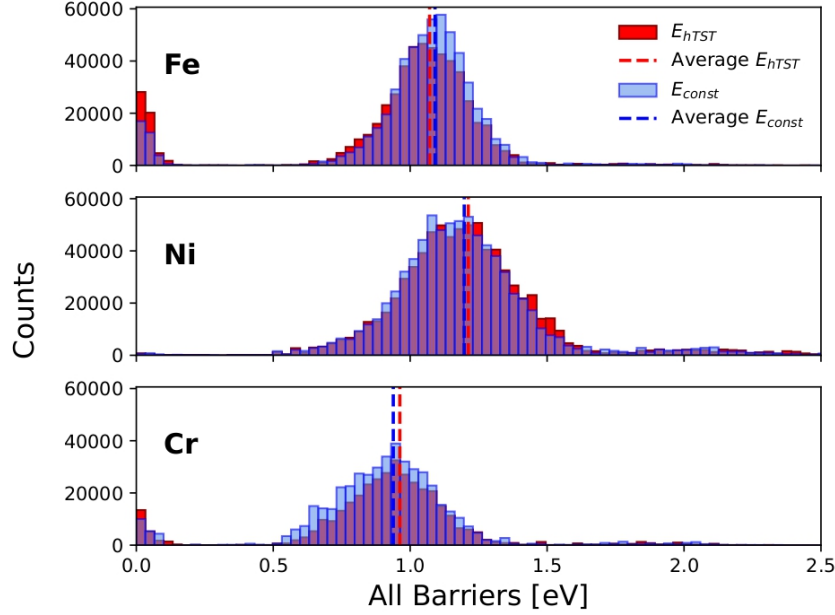
Element	Alloy	Selection in $\nu_{hTST}$	Selection in $\nu_{const}$
	Composition	Simulations	Simulations
	[%]	[%]	[%]
Fe	55	28 (12)	16 (9)
Ni	28	28 (14)	22 (14)
Cr	17	43 (16)	62 (16)

energy barrier and associated prefactor. Fig. 5.4 shows the broad energy barrier distribution for each of the elements. Ni atoms face, on average, higher diffusing barriers, followed by Fe and then Cr, with average barriers of 1.21 eV, 1.07 eV and 0.96 eV for hTST simulations and 1.20 eV, 1.09 eV and 0.94 eV for  $\nu_{const}$  runs, respectively.

Associated  $\nu_{hTST}$  prefactors for these events (Figure 5.5) show a different contribution to kinetics: while Fe and Ni have similar average  $\nu_{hTST}$  values close to  $7.1 \times 10^{12} s^{-1}$ , Fe's distribution is much broader extending over more than four orders of magnitude, while Ni distribution spreads over three order of magnitude, similar to Cr which displays the smallest average at  $4.4 \times 10^{12} s^{-1}$ .

The correlation between these quantities is shown in Fig. 5.6. While there is a considerable variation in prefactor for a given energy barrier, a linear fit on the log-linear confirms the statistical presence of a compensation factor also called the Meyer-Neldel rule [98, 99, 100]. Compensation factors for Ni and Cr are small with respect to the energy scale, meaning that the average correlation between hTST prefactors and barriers is weak, with Ni showing a slightly negative slope and Cr, a slightly positive one. Fe, for its part, displays a significant anti-compensation correlation, with a slope equal to  $-0.59 eV^{-1}$ .

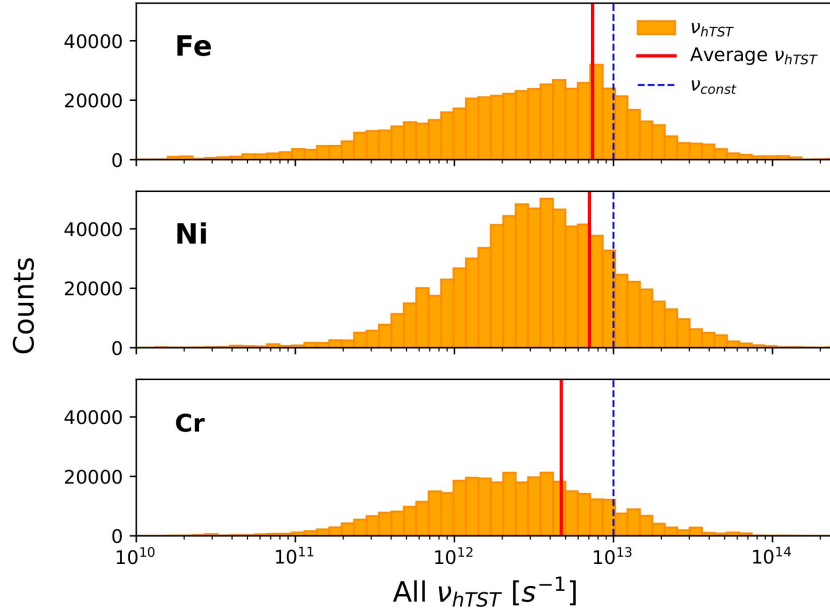
### 3.2.3. Event Selection per Atomic Species.



**Fig. 5.4.** Energy barrier distribution for all events separated by diffusing species for  $\nu_{hTST}$  and  $\nu_{const}$  simulations. Dominant peak for Fe, Ni and Cr distributions have mean values of 1.07 eV, 1.21 eV and 0.96 eV when using  $\nu_{hTST}$  and 1.09 eV, 1.20 eV, and 0.94 eV with  $\nu_{const}$ , respectively

The kinetic behavior being governed by the execution of events, the correlation between generated events and their associated prefactor is not sufficient to define the diffusion kinetics; it is necessary to focus on the selected events. Energy barrier distributions for selected events associated with Fe, Ni and Cr jumps are shown in Fig. 5.7. Since the number of KMC steps is similar in both sets of simulations — with 180 000 and 192 000 executed events, respectively—, the distributions are not normalised to facilitate comparison between the  $\nu_{const}$  and hTST runs.

The distribution of Fe barriers is similar for the two types of prefactors. When considering only the main secondary peak of energies above 0.3 eV, Fe has an average selected  $E_{Fe}$  of 0.84 eV for hTST simulations and 0.83 eV for  $\nu_{const}$  simulations, higher than the average overall selected events (0.79 eV for hTST and 0.75 eV  $\nu_{const}$ ). The main difference between these two distributions is in the selection frequency of Fe, with the red distribution consistently having higher counts per bin, indicating that the difference between the two sets of simulations must come from prefactors rather than barriers.



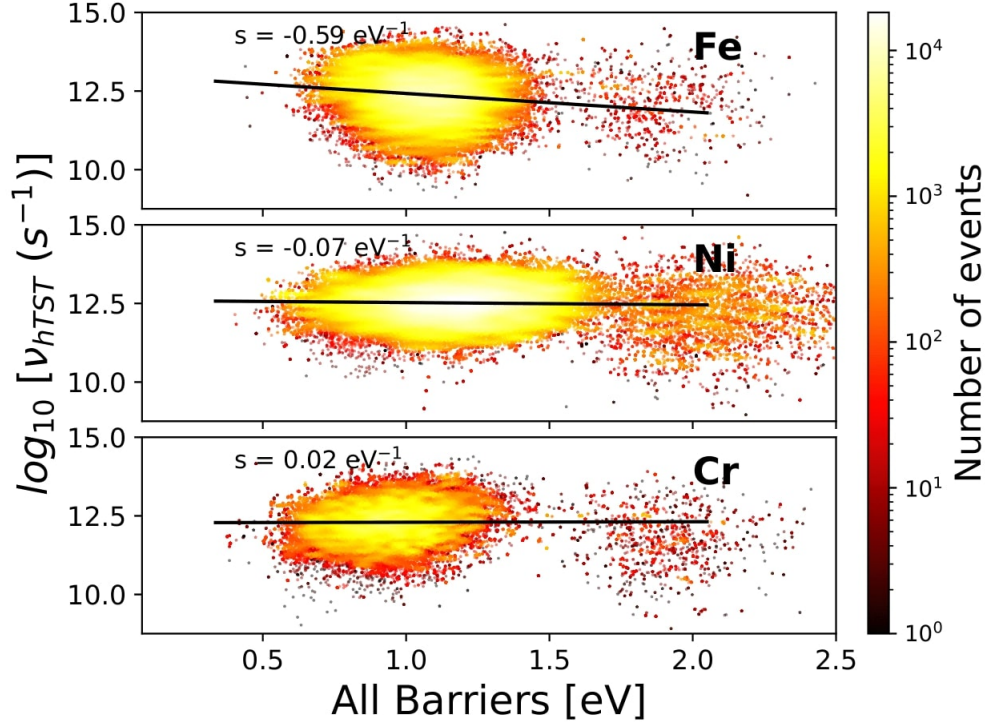
**Fig. 5.5.** HTST prefactor distribution for all events separated by diffusing species. The Fe, Ni and Cr average hTST prefactors are shown by a red dotted line. For reference, the set value of  $\nu_{\text{const}}$  is indicated by a blue line.

Both distributions for Ni barriers only show a dominant peak, centered at 0.78 eV for hTST simulations and 0.76 eV for  $\nu_{\text{const}}$ , with almost no metastable barriers at low energy. Other than the small difference in the average values, the two distributions display a similar aspect, both in the span covered by them and in the selection ratio of each type of simulation.

Finally, as expected from the high selection ratio per simulation presented above, Cr distributions have overall lower energy barrier values than Fe's and Ni's, increasing Cr's likeliness to be selected. This bias is direct for  $\nu_{\text{const}}$  runs, with an average of 0.73 eV for this distribution, while the distribution is centered at 0.77 eV for hTST runs.

Fig. 5.7 also shows that diffusion pathways through a metastable state are much more associated with Fe jumping into the vacancy site, representing around 40 % of selected events in both types of simulations, than Cr (9 % of the events) and Ni (less than 3 % of selected events).

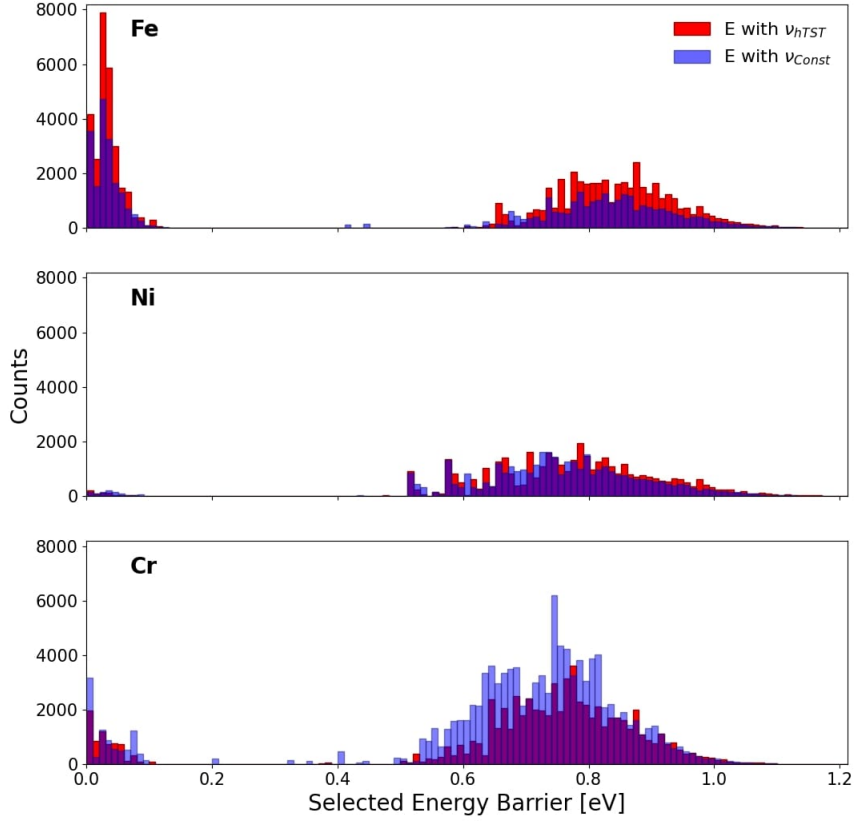
Two more observations can be made for these distributions. First, while differences in the shape of the selected event distributions are small between the two types of simulations, distribution averages are slightly higher with hTST, indicating that prefactors compensate



**Fig. 5.6.** Logarithmic value of all hTST prefactors observed over all simulations performed versus their associated event barriers for each element. The compensation effect is calculated separately for Fe, Ni and Cr by using a linear fit on selected events having a barrier beyond 0.3 eV and are equal to  $-0.587(0.006) \text{ eV}^{-1}$ ,  $-0.070(0.002) \text{ eV}^{-1}$  and  $0.017(0.004) \text{ eV}^{-1}$  respectively, where the numbers in parentheses indicate the standard deviation. The color map indicates the number of counts for each point of the 2D distribution.

higher barriers on average. Second, there is a species dependence on the average energy for selected barriers. Contrary to what would be expected from Figure 5.4, diffusing Fe crosses higher barriers than Ni, both followed by Cr. Here also, however, looking at Table 5.3, we see that hTST prefactors compensate at least partly for the small but noticeable energy barrier difference between the diffusing species by reducing the Cr selection rate and thus allowing to Fe and Ni atoms to be selected more often.

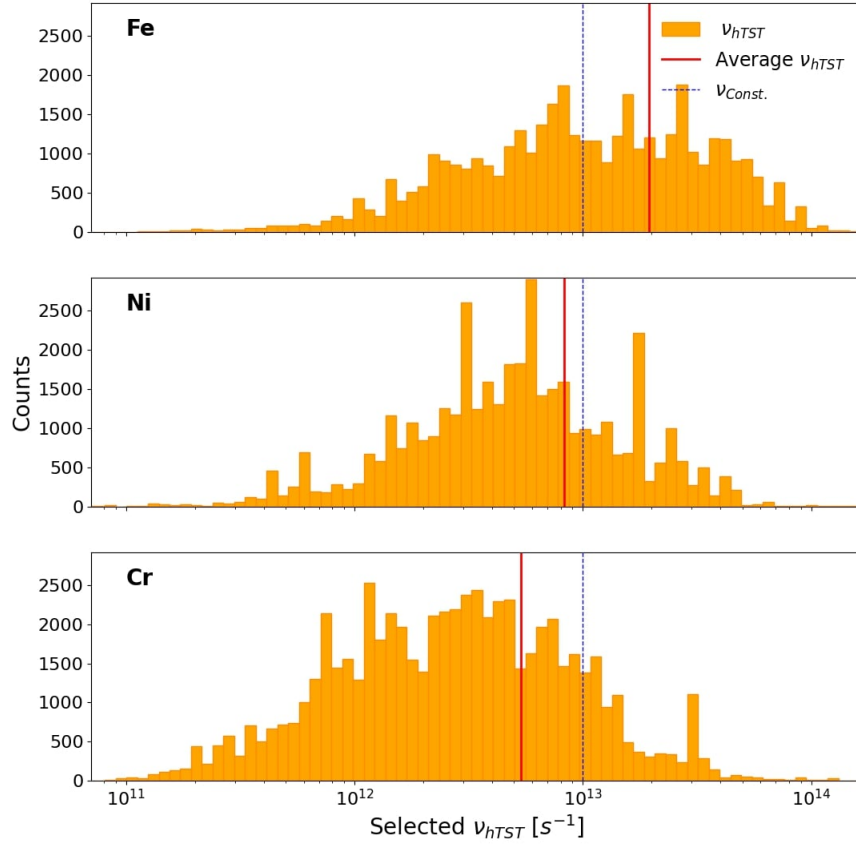
Fig. 5.8 presents the  $\nu_{hTST}$  prefactor distribution for selected events per diffusing element, leaving aside the on-pathway meta-stable states with low energy barriers. Once again, Fe has the highest average value at  $1.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , followed by Ni and Cr with prefactor distribution averages lower than  $\nu_{\text{const}}$ , at  $8.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  and  $5.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  respectively. Despite having



**Fig. 5.7.** Distribution of selected energy barriers separated by element, with . Secondary peaks for Fe, Ni and Cr have mean values of 0.84 eV, 0.78 eV and 0.77 eV when using  $\nu_{hTST}$  and 0.83 eV, 0.76 eV, and 0.73 eV with  $\nu_{Const.}$ , respectively.

similar available hTST prefactors (Figure 5.5, Fe tends to diffuse through events with higher prefactors and barriers than Ni, meaning that in the range of barriers that are energetically available in the simulations performed, Fe’s prefactors are associated with higher barriers than Ni.

To understand the role of  $\nu_{hTST}$  in the selection of diffusing species, Figs. 5.7 and 5.8 are combined in Fig. 5.9 to form a two-dimensional histogram in which the logarithmic value of selected hTST prefactors versus their associated barriers is given, and the number of counts in each bin is given by a color coding.

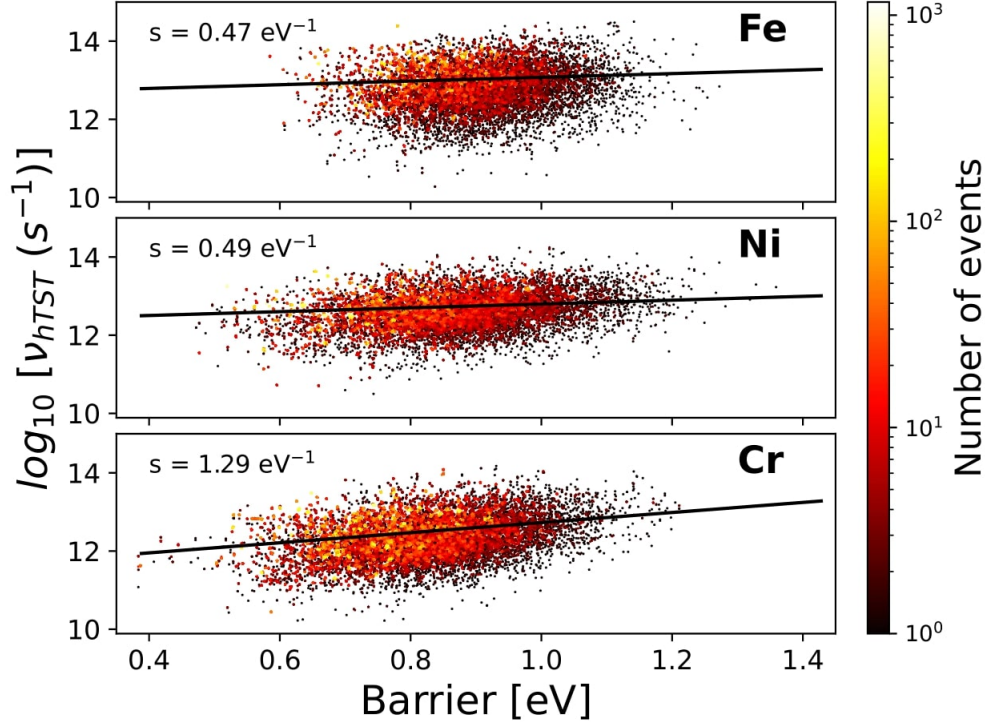


**Fig. 5.8.** Distribution of hTST prefactors for selected events with barriers over 0.3 eV separated by diffusing species. The Fe, Ni and Cr average hTST prefactors are shown by a red dotted line, and  $\nu_{\text{const}}$  by a blue line. Average prefactor values are presented in Table 5.1.

Interestingly, the compensation for Fe and Ni, despite being negative when considering all events in the catalog, becomes positive when averaged over selected events only. Moreover, both are similar in size, at  $0.47(0.04) \text{ eV}^{-1}$  and  $0.49(0.02) \text{ eV}^{-1}$  respectively, where their correlation on the full catalogue differs by almost an order of magnitude. It is Cr that shows the highest correlation for selected events, at  $1.29(0.02) \text{ eV}^{-1}$ .

In the CSA, the average correlation, even taken on all selected events, does not explain everything. Fe displays the broadest distribution of prefactors with values as high as  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  and, therefore, on a per event basis, compensates for the higher barriers observed for this diffusing species. Similarly, while Cr comes across more lower barriers than Ni, the prefactor

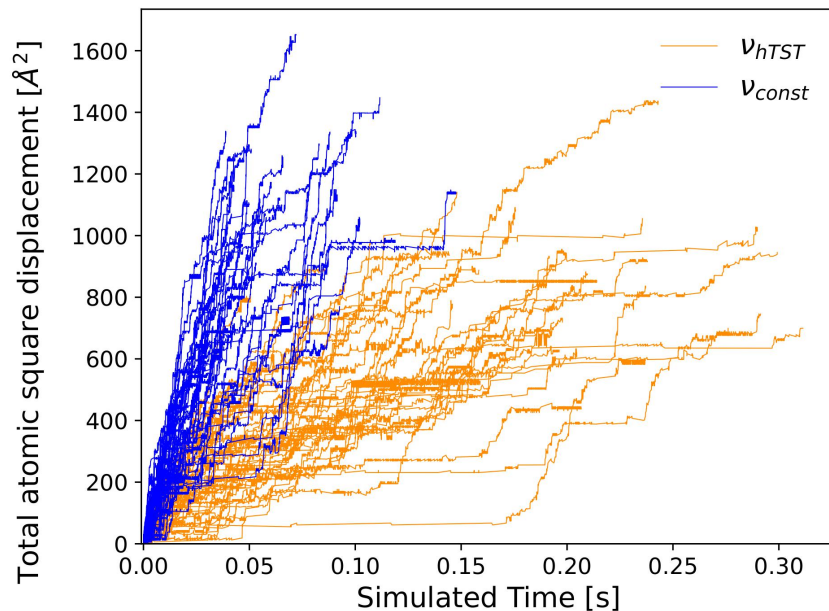




**Fig. 5.9.** Logarithmic value of selected hTST prefactors versus their associated event barriers for each element. The compensation effect is calculated separately for Fe, Ni and Cr by using a linear fit on selected events having a barrier beyond 0.3 eV and are equal to  $0.47(0.02) \text{ eV}^{-1}$ ,  $0.49(0.02) \text{ eV}^{-1}$  and  $1.29(0.04) \text{ eV}^{-1}$  respectively, where the numbers in parentheses indicate the standard deviation. The color map indicates the number of counts for each point of the 2D distribution.

is generally smaller at the low barrier end of the distribution, between 0.40 eV and 0.87 eV —  $4.8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  vs.  $7.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  for Ni—, explaining why the bias towards Cr is lower for hTST than  $\nu_{\text{const}}$  simulations. Considering that Cr has the lowest selected barriers and the highest compensation factor, its associated prefactors are lower than for Ni and Fe, leading to average event rates,  $\Gamma_{hTST}$ , 4.8 times smaller than  $\Gamma_{\nu_{\text{const}}}$ .

Similarly, despite Ni having a higher selection rate in hTST simulations, its average barrier and prefactor values result in  $\Gamma_{hTST}$  1.9 times smaller than  $\Gamma_{\nu_{\text{const}}}$ . Conversely, characteristic Fe rates  $\Gamma_{hTST}$  are 1.5 times higher than  $\Gamma_{\nu_{\text{const}}}$ .



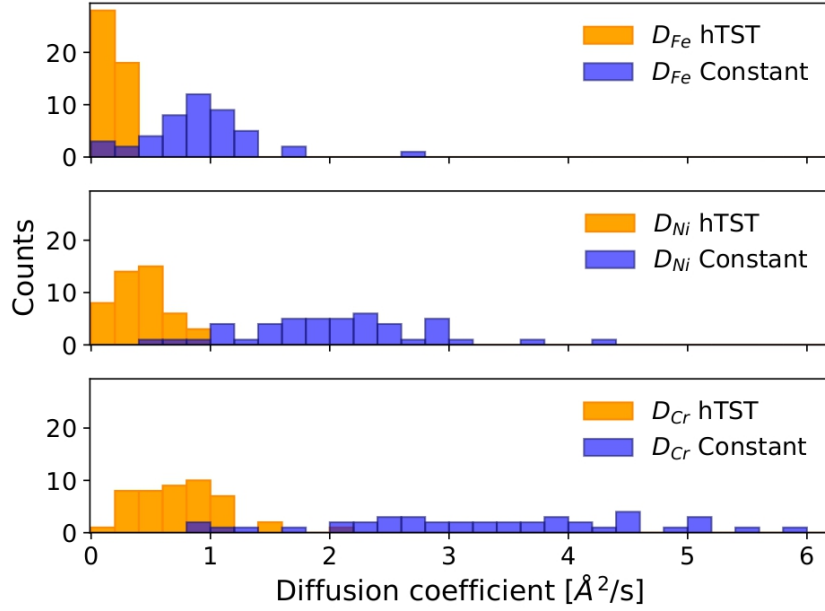
**Fig. 5.10.** Total atomic square displacement for 50 simulations using hTST prefactors and 50 others using a constant prefactor value. Total SD for hTST simulations are once again presented in red and Constant ones in blue. Total SDs of the remaining simulations performed are presented in Fig. B.1

### 3.3. Total Square Displacement and Diffusion Coefficients

#### 3.3.1. Atomic Displacement.

Fig. 5.10 shows the total square displacement (SD) for 50 hTST (red) and 50 constant (blue) simulations that are performed, each one having around 2000 KMC steps. Only about half of the simulations performed are shown here to make the figure more legible; similar SD trends are observed for the other half of simulations (see Supplementary Fig. B.1). The system's kinetics is slower with hTST than with  $\nu_{\text{const}}$ : constant prefactor runs require between 0.05 and 0.10 seconds to get to a total SD of 1000 Å<sup>2</sup>, while it takes three to four times longer for hTST simulations to reach a similar displacement.

To further characterize the system's kinetics, we compute the normalised diffusion coefficients  $D_i$  per element  $i$  for each run. The resulting distributions are presented in Fig. 5.11, and their mean values in table 5.4.



**Fig. 5.11.** Diffusion coefficients  $D_i$  at 500 K for all three elements in the alloy computed using sliding intervals for all 192 simulations. Diffusion coefficients from simulations using the hTST approximation are presented with orange bins, while the constant ones with blue bins.

The hTST distributions peak at relatively low diffusion coefficients and are rather narrow, rarely going above values of  $1 \text{ \AA}^2/\text{s}$ . For their part, the three element  $D_i$  distributions for  $\nu_{\text{const}}$  are wider and displaced to higher values, especially for the Cr distribution with  $D_{Cr}$  ranging between 1 and  $6 \text{ \AA}^2/\text{s}$ .

These results are consistent with event by event analysis. Since energy barriers are lower for Cr and the local environments surrounding the vacancy are rich in this element, its diffusion is fastest, followed by Ni with  $\nu_{\text{const}}$ .

Even though the average selected prefactor in hTST is equal to the selected value for  $\nu_{\text{const}}$  simulations, the correlation shown in Fig. 5.9 creates an overall slowing down of the diffusion. Contrary to what could be expected in term of the frequency of element selection, however, we see that the  $D_i$  ratio between elements is similar for both types of prefactors, with constant  $D_i$  typically being 3.8 times larger. This similar scaling between  $D_i$  values despite different selection ratios (Table 5.3) indicates that Cr is less trapped when using hTST compared to Fe and Ni then in  $\nu_{\text{const}}$  runs. Inversely, despite Fe having a higher

**Table 5.4.** Mean values of diffusion coefficient  $D$  and energy barriers  $E$  at 500 K computed over sliding intervals for each element and vacancy separately using data presented in Fig. 5.11 and Fig. 5.13. The values are averaged separately over all  $\nu_{hTST}$  and  $\nu_{const}$  simulations giving a single  $D_i$  and standard deviation per species  $i$  and for the vacancy.

Element	Simulations with $\nu_{hTST}$		Simulations with $\nu_{const}$		$D_{const}/D_{hTST}$
	Average E [eV]	Average D [Å <sup>2</sup> /s]	Average E [eV]	Average D [Å <sup>2</sup> /s]	
Fe	0.84	0.22 (0.13)	0.83	0.87 (0.41)	3.95
Ni	0.78	0.52 (0.37)	0.76	1.95 (0.76)	3.75
Cr	0.77	0.94 (1.04)	0.73	3.60 (1.96)	3.83
Vacancy	-	[9.25(6.27)] × 10 <sup>2</sup>	-	[4.50(2.33)] × 10 <sup>3</sup>	4.87

selection ratio when using hTST and a higher characteristic rate  $\Gamma_{hTST}$  than  $\Gamma_{const}$ , its  $D_{Fe}$  is almost 4 times lower than in constant simulations, which suggests that Fe atoms have a tendency to stay trapped in low-energy basins.

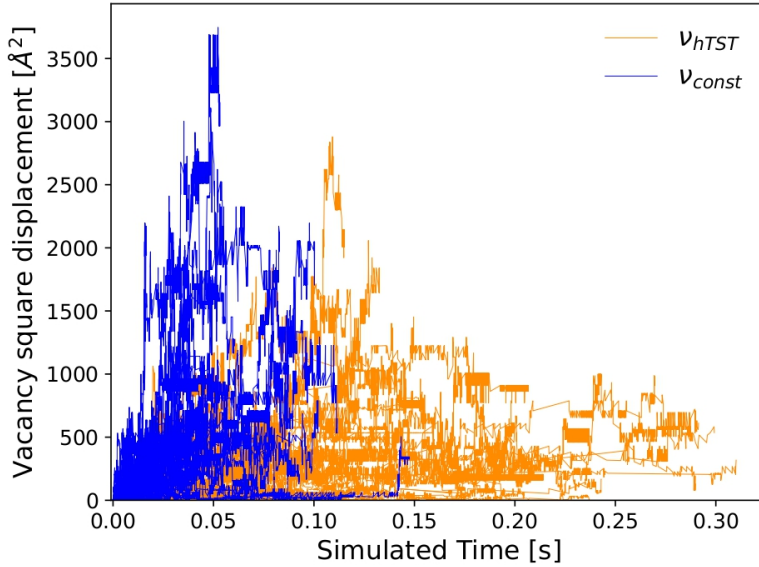
### 3.3.2. Vacancy Displacement.

Vacancy diffusion is presented in Fig. 5.12 for the same 50 simulations that are presented in Fig. 5.10, with the other half presented in annex Figure B.2.

There is a larger disparity in vacancy square displacement than in atomic square displacements when comparing between types of simulation.

The distribution of vacancy diffusion coefficients  $D_{vac}$  is presented in Fig. 5.13.  $D_{vac}$  for  $\nu_{hTST}$  is equal to 925(627) Å<sup>2</sup>/s and to 4500(2330) Å<sup>2</sup>/s for  $\nu_{const}$  simulations. As expected from the large SD values that are reached by the vacancy,  $D_{vac}$  is much greater than  $D_{Fe}$ ,  $D_{Ni}$  and  $D_{Cr}$ .

We observe  $D_{vac}$  values in  $\nu_{const}$  simulations that are 4.87 times larger than  $D_{vac}$  in hTST runs. This ratio is greater than the ones observed in atomic  $D_i$ , which are closer to 3.85. Therefore, even though it is possible to correct  $\nu_{const}$  simulated times to obtain  $D_i$  values that are similar to hTST values, this correction can not simultaneously take into account the

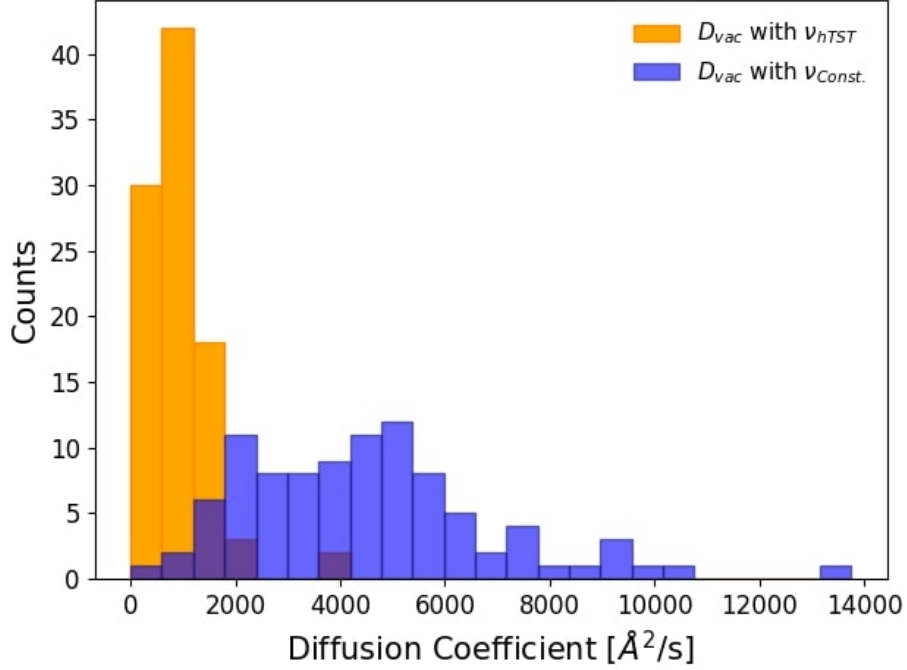


**Fig. 5.12.** Square displacement of a single vacancy in 50 simulations performed with  $\nu_{hTST}$  in orange and 50 others with  $\nu_{const.}$  in blue. The vacancy displacements of the remaining simulations performed are presented in figure B.2

difference in vacancy displacement: the difference between  $\nu_{hTST}$  and  $\nu_{const}$  runs is therefore not simply due an underestimated  $\nu_{const.}$  Values and ratios diffusion coefficients are presented in table 5.4.

### 3.4. Evolution of the total energy

As discussed above, we can understand the vacancy diffusion path by looking at the size of the alloyed elements as defined by their inter-atomic distance. These can be found in Tab. 5.5 with the distribution shown in Fig. 5.14 and with relation with the evolution of the system's total energy (Fig. 5.15). Fe has an inter-atomic distance of 2.525 Å when it is next to an identical atom. Shortest pair distances are between Fe and Ni (2.494 Å) or Cr (2.490 Å), while the longest pair distance is between Ni and Cr, at 2.548 Å. Since the initial cell is a random solid solution, the local environment around the various atoms is similar to the total alloy proportion. With Fe making for more than half of the alloy, short distance Fe-Fe, Fe-Ni and Fe-Cr pairs are fairly abundant, making for a more compact distribution of the elements.

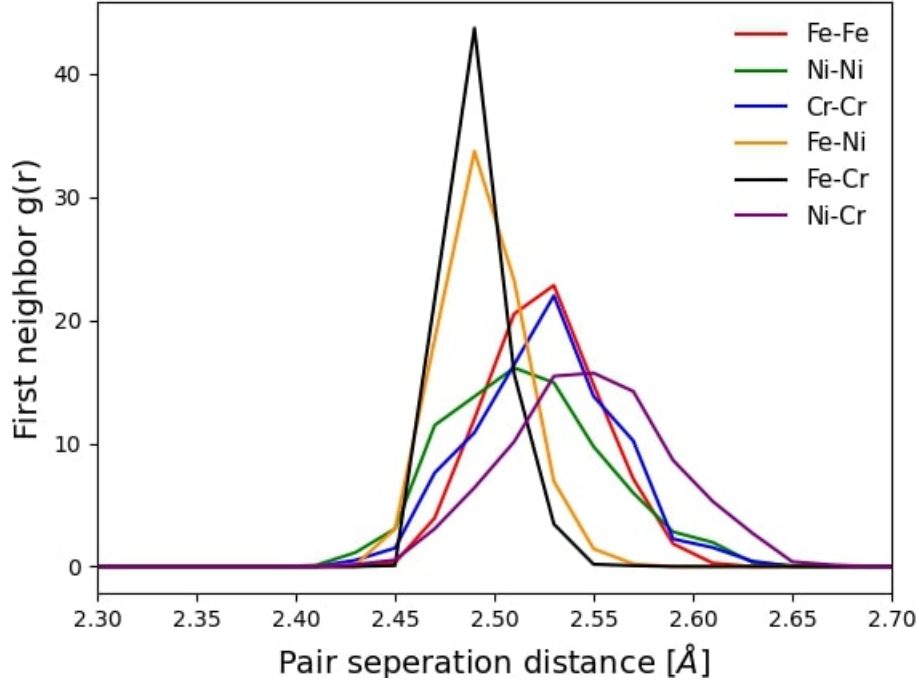


**Fig. 5.13.** Diffusion coefficient distribution for a single vacancy in a FeNiCr CSA.

**Table 5.5.** Average distance between pair of elements obtained from the partial RDF of the whole system.

Pair	Distance [Å]
Fe-Fe	2.525
Ni-Ni	2.516
Cr-Cr	2.525
Fe-Ni	2.494
Fe-Cr	2.490
Ni-Cr	2.548

As the vacancy diffuses, it favors releasing the strain by moving into regions with a higher than average pressure caused by Ni-Cr interactions. Because system energetics are the same, the two types of simulations therefore show similar local environments around the vacancy (Table 5.2), with lower Fe concentration around the vacancy, compensated by a significantly higher than average Ni concentration.

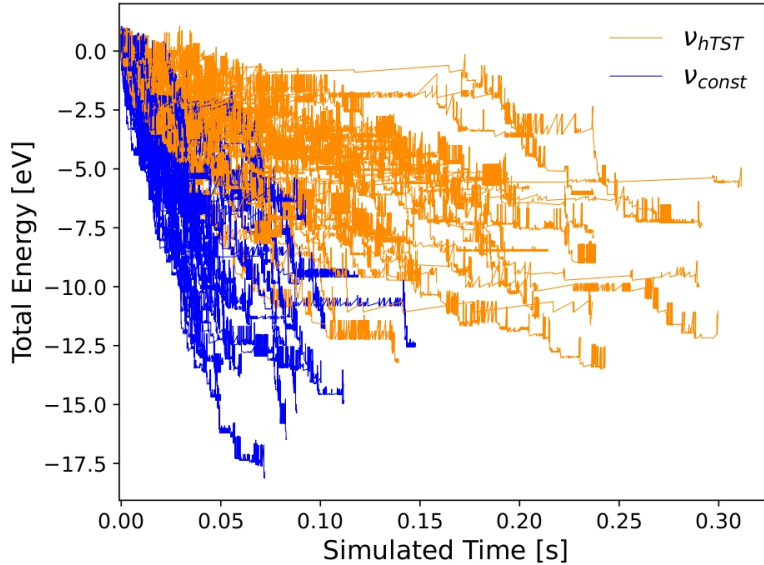


**Fig. 5.14.** First neighbor partial RDF obtained from the bulk of whole system at a random time step. Probabilities of finding a neighbor of a certain type from another particle at a given radius  $r$  change very little between time steps, for any type of simulation.

Yet, entropy, through prefactor calculations, can balance out energy gains as is clearly seen in Fig. 5.15, which presents the system's total energy as a function of time as measured with respect to the initial system (set at  $E = 0$  eV). Since, for  $\nu_{\text{const}}$  runs, only energy matters, vacancy diffusion leads to a significant reduction in the total energy of the system, as preferred barriers lower the local strain. This tendency is much weaker for  $\nu_{\text{hTST}}$  runs where the energy barrier is partly compensated by prefactors, leading to systems with total energies much higher than with  $\nu_{\text{const}}$  runs.

## 4. Discussion

Previous simulation work has shown that prefactors associated with vacancy diffusion in concentrated solid solutions vary by many orders of magnitude for similar energy barriers, suggesting that this phenomenon could explain the anomalous diffusion [50]. Here, we use



**Fig. 5.15.** Total energy evolution of a system containing a single vacancy for 50 simulations each for hTST and  $\nu_{\text{const}}$ . These are the same simulations as in Figs. 5.10 and 5.12, with the remaining simulations presented in Appendix B.

the kinetic Activation-Relaxation technique (kART), an off-lattice KMC algorithm, to characterize the impact of this varying prefactor on the vacancy kinetics for these systems. More specifically, we perform a comparative analysis of simulations run using the transition state theory with constant ( $\nu_{\text{const}}$ ) and computed ( $\nu_{\text{hTST}}$ ) prefactors for the diffusion of a vacancy in a FeNiCr concentrated solid-solution alloy (CSA). This provides direct information to disentangle the role of the energy landscape and vibrational entropy in these systems.

Launching 96 simulations of 2000 events with both  $\nu_{\text{const}}$  and  $\nu_{\text{hTST}}$ , we generate about 190 000 steps for each type of runs and generate event catalogs counting between 1.6 and 1.8 million events, providing a solid statistics for this disordered alloy.

An analysis of the generated and selected events in both simulation types reveals that while  $\nu_{\text{const}}$  and  $\nu_{\text{hTST}}$  simulations have access to the same set of events, based on the energy barrier distribution of the event catalog, hTST simulations tend to select energy barriers that are slightly higher, 0.04 eV on average. Moreover, while the average selected  $\nu_{\text{hTST}}$  prefactors are equal to  $\nu_{\text{const}}$ , at  $10^{13}$  Hz, the  $\nu_{\text{hTST}}$  prefactor distribution covers a large span of values, with high attempt frequencies allowing higher energy barriers to be selected.



Due to their low barriers,  $\nu_{\text{const}}$  runs show a strong bias for Cr atoms moving into the vacancy site: while 17 % of the atoms are Cr, the vacancy exchanges position with a Cr 62 % of the time. This bias is reduced to 43 % of the selected events with  $\nu_{\text{hTST}}$  as higher barriers for Fe and Ni diffusion are compensated by higher prefactors.

Barriers and hTST prefactors change according to the diffusing atom species. The barriers found here are in general agreement with the energetic order of barriers by atomic species for vacancy jumps found by *ab initio* calculations in [46], with Ni having the largest barrier, followed by Fe and Cr. We would therefore expect Fe to diffuse more than Ni. However, we find that this order in barriers is not maintained among the selected events, with Fe selecting higher barriers than Ni, and Cr still selecting the lowest barriers. This leads to diffusion coefficients ordered as  $D_{\text{Cr}} > D_{\text{Ni}} > D_{\text{Fe}}$ . A similar order in coefficients is found experimentally by Jönsson for austenitic FeNiCr steels at temperatures close to 500K [34]. Simulations of binary FeNi systems at a similar temperature by Osetsky also found  $D_{\text{Fe}}$  that are lower than  $D_{\text{Ni}}$  at certain Fe concentrations, even though pure Fe tends to diffuse faster [48]. This hierarchy between diffusion coefficients is also consistent with the rigid lattice KMC results obtained in the verification of the Bonny-2013 potential [67]. This is contrary to the behaviour at higher temperatures found in the first experimental results of FeNiCr diffusion by Rothman and Million, which found  $D_{\text{Fe}}$  to be higher than  $D_{\text{Ni}}$ , at several temperatures and for several concentrations [32, 33]. While this difference could be explained by the potential that is used, it could also be caused by the diffusion mechanisms preferred by different defects [45, 49]. We are also able to measure vacancy diffusion and we find that the total energy in the system is released through it's diffusion.

Because strain affects energy barriers, the vacancy diffuses preferably towards environments under compressive strain. Here, the vacancy tends to move in Fe depleted environments as the Ni-Cr bond distance is the longest of all in this CSA. This is particularly evident in  $\nu_{\text{const}}$  runs, where energy fully determines the evolution of the system. A comparison with  $\nu_{\text{hTST}}$  runs demonstrates the importance of vibrational entropy difference between species, through the prefactor, for the system's evolution. A demonstration that would be difficult to make without a method such as kART.

Finally, a different compensation behaviour is observed when only the selected events are analysed. For instance, all observed events centered around Fe follow an inverse compensation law. However, Fe selected events do follow the regular compensation behaviour, which allows for higher Fe barriers to be selected. Moreover, Ni and Cr go from a flat compensation behaviour to considerable ones when computing the Meyer-Nedel rule with selected events, especially for Cr, implying that the Meyer-Nedel rule has a kinetic and element dependence.

## 5. Conclusion

Overall, a comparative analysis between  $\nu_{\text{const}}$  and  $\nu_{\text{hTST}}$  simulations shows that vacancy diffusion in 55Fe-28Ni-17Cr CSAs at around 500 K is slowed down by Fe, and that it takes place mostly through Cr diffusion. The vibrational entropic difference between species, for fairly close barriers, leads to an overall decrease of the diffusion coefficient with respect to a constant prefactor set at the computed average.

From this analysis, we are able to show the kinetic emergence of the compensation law from selected events, which are events executed by the algorithm between KMC steps, selected at random from the event catalog based on their rate. The kinetic compensation behaves differently than when observing the events all the available events from the fact that selection is biased by barrier height and prefactor value. Thus, when prefactors are computed correctly, the selection and thus the kinetics of the system are governed by the configurational entropy taken into account by the potential, and by the vibrational entropy taken into account by hTST. If any of these two quantities is increased by material properties, the kinetics, and thus diffusion, will be slowed down.

Building on this work, it will be interesting to see what is the role of vibrational entropy on the other properties of concentrated solid-solution alloys. Recent development in machine-learning potential might also allow us to validate these results on the more complex high-entropy alloys.

Finally, from a more fundamental side, understanding the generality in the development of a positive kinetic compensation law from the overall negative correlation between prefactor and energy barriers will require further study on a broader range of systems.

# Conclusion

---

Les alliages à haute entropie, ou HEAs, sont des matériaux relativement récents [3, 4] dont une longue liste de propriétés[7, 9, 23, 24, 25, 26] leur ont fait prendre beaucoup d'ampleur dans le domaine de la métallurgie. La caractérisation de la diffusion de défauts dans les HEAs est une pièce centrale quant à la caractérisation de leur propriétés. Plus précisément, la plupart des propriétés les plus intéressantes des HEAs ont été attribuées à leur lente diffusion de défauts[8, 24, 28]. Par contre, étant donné que la caractérisation de cette diffusion présente de nombreux défis, autant en physique expérimentale qu'en modélisation, elle a été source de nombreux débats. Bien que cette lente diffusion ait été proposée comme l'une de leurs quatre caractéristiques centrales, de plus en plus d'études ont observé l'inverse, et suggèrent qu'il n'y a donc pas forcément de lien entre la nature de ces alliages et une diffusion dite «léthargique» ou «*sluggish*» en anglais.

Dans ce mémoire, nous avons démystifié le rôle entropique dans la diffusion de défauts en montrant qu'une augmentation de l'entropie de configuration et vibrationnelle mène effectivement à un ralentissement de la diffusion. Le premier chapitre présente les différentes caractéristiques des HEAs et CSAs, ainsi que les différents efforts qui ont été effectués pour mesurer la diffusion dans ceux-ci, autant expérimentalement que *In silico*, qu'ils contredisent ou non l'hypothèse de la lente diffusion. Par la suite, le développement mathématique de l'approximation hTST développée par Vineyard dans [53] est présenté. Ces deux premiers chapitres d'introduction permettent de mieux comprendre la méthodologie présentée au chapitre suivant, soit la modélisation de diffusion d'une lacune dans un alliage FeNiCr par kART, un algorithme Monte Carlo cinétique hors réseau[88] couplé au potentiel Bonny-2013[67]. Un total de 192 simulations sont effectuées, une première moitié avec des préfacteurs calculés avec hTST ( $\nu_{\text{hTST}}$ ) et la deuxième en gardant le préfacteur constant ( $\nu_{\text{const}}$ ).

Globalement, cette analyse comparative entre simulations  $\nu_{\text{hTST}}$  et  $\nu_{\text{const}}$  fournit des informations directes pour distinguer le rôle du paysage énergétique et de l'entropie vibrationnelle dans ces systèmes. On observe que la diffusion des lacunes dans un CSA 55Fe-28Ni-17Cr aux environs de 500 K est ralentie par le Fe, et que sa diffusion se fait principalement par le Cr. La différence entropique entre les espèces, pour des barrières relativement similaires, entraîne une diminution globale du coefficient de diffusion par rapport à un préfacteur constant fixé à la moyenne calculée. Néanmoins, dans les deux types de simulations on obtient des coefficients de diffusion ordonnés identiquement, soit  $D_{Cr} > D_{Ni} > D_{Fe}$ . À partir de la diffusion de la lacune observée, nous pouvons aussi conclure que l'énergie totale du système est dissipée à partir de la diffusion de celle-ci. Une différence entre la composition totale de l'alliage et l'environnement local autour de la lacune est aussi constaté. La lacune a tendance à ce déplacer vers les environnements appauvris en Fe étant donné que la distance de liaison Ni-Cr est la plus longue de toutes dans cet alliage. Ce mécanisme est en partie responsable de la diminution de l'énergie totale du système. Étant donné que l'énergie détermine entièrement l'évolution du système dans les simulations  $\nu_{\text{const}}$ , cette tendance est particulièrement présente dans ce type de simulations. La comparaison avec les simulations  $\nu_{\text{hTST}}$  démontre l'importance de l'entropie vibrationnelle prise en compte par le préfacteur dans l'évolution du système. Nous avons aussi pu montrer l'émergence cinétique de la loi de compensation. En effet, dans le cas des simulations  $\nu_{\text{hTST}}$ , cette loi se comporte différemment si l'analyse est faite à partir des événements choisis par kART plutôt qu'à partir des événements disponibles. Puisque la sélection d'un événement est affectée simultanément par la barrière et le préfacteur, lorsque les préfacteurs sont calculés correctement grâce à hTST, les contributions entropiques sont mieux prises en compte. L'entropie de configuration est prise en compte par le potentiel et l'entropie vibrationnelle par le préfacteur hTST. Donc, ces deux quantités affectent la diffusion de la lacune. Si un alliage augmente ces quantités à partir de ses propriétés physiques, sa diffusion en sera ralentie par une diminution de l'énergie libre.

Bien que les résultats obtenus dépendent du potentiel utilisé, l'analyse comparative avec un très grand échantillonnage d'événements a permis d'observer les tendances générales pour pouvoir en tirer des conclusions sur les contributions entropiques à la diffusion, conclusions qui auraient été difficilement obtenues sans un algorithme comme kART. Par contre, cette technique est à ce jour contrainte par les potentiels qui sont disponibles. Bien qu'il y ait un

constant développement de potentiels pour des matériaux de plus en plus complexes[**110**], les potentiels pour HEAs ne sont toujours pas disponibles et la recherche numérique est limitée aux systèmes plus simples. Le développement de potentiels par apprentissage machine permettrait de lever cette contrainte[**111**], et permettrait d'effectuer des analyses comme celle-ci sur un alliage à 5 ou plus éléments. Grâce à ces analyses, il serait possible de faciliter la conception de HEAs aux propriétés désirées.



# Références bibliographiques

---

- [1] Franz Carl Achard. *Recherches sur les propriétés des alliages métalliques*. Decker, 1788.
- [2] D. L. Williamson, Wang Li, R. Wei, and P. J. Wilbur. Solid solution strengthening of stainless steel surface layers by rapid, high-dose, elevated temperature nitrogen ion implantation. *Materials Letters*, 9(9):302–308, May 1990.
- [3] 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. \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adem.200300567>.
- [4] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375-377:213–218, July 2004.
- [5] Ed J. Pickering, Alexander W. Carruthers, Paul J. Barron, Simon C. Middleburgh, David E. J. Armstrong, and Amy S. Gandy. High-Entropy Alloys for Advanced Nuclear Applications. *Entropy*, 23(1):98, January 2021. Number: 1 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [6] Modupeola Dada, Patricia Popoola, Samson Adeosun, and Ntombi Mathe. High entropy alloys for aerospace applications. In *Aerodynamics*. IntechOpen, 2019.
- [7] Shijun Zhao. On the role of heterogeneity in concentrated solid-solution alloys in enhancing their irradiation resistance. *Journal of Materials Research*, 35(8):1103–1112, April 2020. Publisher: Cambridge University Press.
- [8] Congyi Li, Xunxiang Hu, Tengfei Yang, NAP Kiran Kumar, Brian D. Wirth, and Steven J. Zinkle. Neutron irradiation response of a Co-free high entropy alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 527:151838, December 2019.
- [9] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, and C. F. Woodward. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(20):6043–6048, May 2011.
- [10] Ming-Hung Tsai. Physical properties of high entropy alloys. *Entropy*, 15(12):5338–5345, 2013.
- [11] Erica Schoenberger. Why is gold valuable? Nature, social power and the value of things. *cultural geographies*, 18(1):3–24, January 2011. Publisher: SAGE Publications Ltd.

- [12] C. C. Patterson. Silver Stocks and Losses in Ancient and Medieval Times. *The Economic History Review*, 25(2):205–235, 1972. Publisher: [Economic History Society, Wiley].
- [13] Amnon Rosenfeld, Shimon Ilani, and Michael Dvorachek. Bronze Alloys from Canaan During the Middle Bronze Age. *Journal of Archaeological Science*, 24(9):857–864, September 1997.
- [14] Alan R. Williams. *The Knight and the Blast Furnace: A History of the Metallurgy of Armour in the Middle Ages & the Early Modern Period*. BRILL, 2003. Google-Books-ID: GpVbnsqAzxIC.
- [15] R. A. Grange, C. R. Hribal, and L. F. Porter. Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels. *Metallurgical Transactions A*, 8(11):1775–1785, November 1977.
- [16] M. F. McGuire. Austenitic Stainless Steels. In K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilchner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, and Patrick Veysseyre, editors, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pages 406–410. Elsevier, Oxford, January 2001.
- [17] B. E. MacDonald, Z. Fu, B. Zheng, W. Chen, Y. Lin, F. Chen, L. Zhang, J. Ivanisenko, Y. Zhou, H. Hahn, and E. J. Lavernia. Recent Progress in High Entropy Alloy Research. *JOM*, 69(10):2024–2031, October 2017.
- [18] Ming-Hung Tsai and Jien-Wei Yeh. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters*, 2(3):107–123, July 2014. Publisher: Taylor & Francis \_eprint: <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- [19] D.B. Miracle and O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122:448–511, January 2017.
- [20] S Ranganathan. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails. *Current science*, 85(10):1404–1406, 2003.
- [21] Lewis Robert Owen and Nicholas Gwilym Jones. Lattice distortions in high-entropy alloys. *Journal of Materials Research*, 33(19):2954–2969, October 2018. Publisher: Cambridge University Press.
- [22] Bhagevatala Satyanarayana Murty, Jien-Wei Yeh, Srinivasa Ranganathan, and PP Bhattacharjee. *High-entropy alloys*. Elsevier, 2019.
- [23] JW Yeh and JW Yeh. High entropy alloys for nuclear applications view project refractory high-entropy alloys (rheas) view project recent progress in high-entropy alloys. *Ann. Chim. des Mater*, 31:633–648, 2006.
- [24] Hongxu Cheng, Zhimin Pan, Yu Fu, Xuefei Wang, Ya Wei, Hong Luo, and Xiaogang Li. Review—Corrosion-Resistant High-Entropy Alloy Coatings: A Review. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(11):111502, November 2021. Publisher: IOP Publishing.
- [25] Chun Ng, Sheng Guo, Junhua Luan, Sanqiang Shi, and C. T. Liu. Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi high entropy alloy. *Intermetallics*, 31:165–172, December 2012.
- [26] O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, and D. B. Miracle. Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5):698–706, May 2011.



- [27] D. L. Beke and G. Erdélyi. On the diffusion in high-entropy alloys. *Materials Letters*, 164:111–113, February 2016.
- [28] O. El-Atwani, N. Li, M. Li, A. Devaraj, J. K. S. Baldwin, M. M. Schneider, D. Sobieraj, J. S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, S. A. Maloy, and E. Martinez. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys. *Science Advances*, 5(3):eaav2002, March 2019. Publisher: American Association for the Advancement of Science.
- [29] Fredric Granberg, K Nordlund, Mohammad W Ullah, Ke Jin, Chenyang Lu, Hongbin Bei, LM Wang, F Djurabekova, WJ Weber, and Y Zhang. Mechanism of radiation damage reduction in equiatomic multicomponent single phase alloys. *Physical review letters*, 116(13):135504, 2016.
- [30] Chenyang Lu, Liangliang Niu, Nanjun Chen, Ke Jin, Taini Yang, Pengyuan Xiu, Yanwen Zhang, Fei Gao, Hongbin Bei, Shi Shi, Mo-Rigen He, Ian M. Robertson, William J. Weber, and Lumin Wang. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys. *Nature Communications*, 7(1):13564, December 2016. Bandiera\_abtest: a Cc\_license\_type: cc\_by Cg\_type: Nature Research Journals Number: 1 Primary\_atype: Research Publisher: Nature Publishing Group Subject\_term: Applied physics;Structural materials Subject\_term\_id: applied-physics;structural-materials.
- [31] 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, August 2013.
- [32] S. J. Rothman, L. J. Nowicki, and G. E. Murch. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 10(3):383, March 1980.
- [33] B Million, J Růžičková, and J Vřešťál. Diffusion in Fe-Ni-Cr alloys with an F.C.C. lattice. *Materials Science and Engineering*, 72(1):85–100, June 1985.
- [34] Björn Jönsson. Assessment of the Mobility of Carbon in fee C-Cr-Fe-Ni Alloys. *International Journal of Materials Research*, 85(7):502–509, July 1994. Publisher: De Gruyter.
- [35] Chung-Jin Tong, Yu-Liang Chen, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Swe-Kai Chen, Tao-Tsung Shun, Chun-Huei Tsau, and Shou-Yi Chang. Microstructure characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(4):881–893, April 2005.
- [36] Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh, Andrew Davison, Chun-Huei Tsau, and Chih-Chao Yang. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(14):3360–3366, April 2008.
- [37] Juliusz Dąbrowa, Witold Kucza, Grzegorz Cieślak, Tadeusz Kulik, Marek Danielewski, and Jien-Wei Yeh. Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys: Experimental studies and numerical simulations. *Journal of Alloys and Compounds*, 674:455–462, July 2016.

- [38] V.M. Nadutov, V.F. Mazanko, and S.Yu. Makarenko. Tracer diffusion of cobalt in high-entropy alloys Al<sub>x</sub>FeNiCoCuCr. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39:337–348, 2017.
- [39] M. Vaidya, S. Trubel, B. S. Murty, G. Wilde, and S. V. Divinski. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 688:994–1001, December 2016.
- [40] Jingfeng Zhang, Christian Gadelmeier, Sandipan Sen, Rui Wang, Xi Zhang, Yu Zhong, Uwe Glatzel, Blazej Grabowski, Gerhard Wilde, and Sergiy V. Divinski. Zr diffusion in BCC refractory high entropy alloys: A case of ‘non-sluggish’ diffusion behavior. *Acta Materialia*, 233:117970, July 2022.
- [41] Sandipan Sen, Xi Zhang, Lukasz Rogal, Gerhard Wilde, Blazej Grabowski, and Sergiy V. Divinski. ‘Anti-sluggish’ Ti diffusion in HCP high-entropy alloys: Chemical complexity vs. lattice distortions. *Scripta Materialia*, 224:115117, February 2023.
- [42] Sergiy V. Divinski, Alexander V. Pokoev, Neelamegan Esakkiraja, and Alope Paul. A Mystery of "Sluggish Diffusion" in High-Entropy Alloys: The Truth or a Myth? *Diffusion Foundations*, 17:69–104, July 2018.
- [43] Juliusz Dąbrowa and Marek Danielewski. State-of-the-Art Diffusion Studies in the High Entropy Alloys. *Metals*, 10(3):347, March 2020.
- [44] Yuji Ikeda, Blazej Grabowski, and Fritz Körmann. Ab initio phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review for high entropy alloys and compositionally complex alloys. *Materials Characterization*, 147:464–511, January 2019.
- [45] S. Choudhury, L. Barnard, J. D. Tucker, T. R. Allen, B. D. Wirth, M. Asta, and D. Morgan. Ab-initio based modeling of diffusion in dilute bcc Fe–Ni and Fe–Cr alloys and implications for radiation induced segregation. *Journal of Nuclear Materials*, 411(1):1–14, April 2011.
- [46] Shijun Zhao, G. Malcolm Stocks, and Yanwen Zhang. Defect energetics of concentrated solid-solution alloys from ab initio calculations: Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>, Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>, Ni<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub> and Ni<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(34):24043–24056, 2016.
- [47] Debajit Chakraborty and Dilpuneet S. Aidhy. Cr-induced fast vacancy cluster formation and high Ni diffusion in concentrated Ni-Fe-Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 725:449–460, November 2017.
- [48] Yuri N. Osetsky, Laurent K. Béland, Alexander V. Barashev, and Yanwen Zhang. On the existence and origin of sluggish diffusion in chemically disordered concentrated alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 22(3):65–74, June 2018.
- [49] Shijun Zhao, Yuri Osetsky, and Yanwen Zhang. Preferential diffusion in concentrated solid solution alloys: NiFe, NiCo and NiCoCr. *Acta Materialia*, 128:391–399, April 2017.
- [50] Alesandre Sauv e-Lacoursi ere, Simon Gelin, Gilles Adjanor, Christophe Domain, and Normand Mousseau. Unexpected role of prefactors in defects diffusion: The case of vacancies in the 55Fe-28Ni-17Cr concentrated solid-solution alloys. *Acta Materialia*, page 118153, July 2022.

- [51] Donald G Truhlar, William L Hase, and James T Hynes. Current status of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(15):2664–2682, 1983.
- [52] Junwei Lucas Bao and Donald G. Truhlar. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments. *Chemical Society Reviews*, 46(24):7548–7596, 2017. Publisher: Royal Society of Chemistry.
- [53] George H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1):121–127, January 1957.
- [54] Donald G Truhlar and Robert E Wyatt. History of h3 kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 27(1):1–43, 1976.
- [55] Henry Eyring. The Activated Complex in Chemical Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2):107–115, February 1935. Publisher: American Institute of Physics.
- [56] W. F. K. Wynne-Jones and Henry Eyring. The Absolute Rate of Reactions in Condensed Phases. *The Journal of Chemical Physics*, 3(8):492–502, August 1935. Publisher: American Institute of Physics.
- [57] Merdith G Evans and Michael Polanyi. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*, 31:875–894, 1935.
- [58] C. Wert and C. Zener. Interstitial Atomic Diffusion Coefficients. *Physical Review*, 76(8):1169–1175, October 1949. Publisher: American Physical Society.
- [59] Donald G. Truhlar, Bruce C. Garrett, and Stephen J. Klippenstein. Current Status of Transition-State Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12771–12800, January 1996. Publisher: American Chemical Society.
- [60] C. A. Wert. Diffusion Coefficient of C in  $\alpha$ -Iron. *Physical Review*, 79(4):601–605, August 1950. Publisher: American Physical Society.
- [61] Pavel F. Bessarab, Valery M. Uzdin, and Hannes Jónsson. Harmonic transition-state theory of thermal spin transitions. *Physical Review B*, 85(18):184409, May 2012. Publisher: American Physical Society.
- [62] Gidon Gershinsky and Eli Pollak. Quantum harmonic transition state theory—Application to isomerization of stilbene in liquid ethane. *The Journal of Chemical Physics*, 108(7):2756–2764, February 1998. Publisher: American Institute of Physics.
- [63] Srabanti Chaudhury and Dmitrii E. Makarov. A harmonic transition state approximation for the duration of reactive events in complex molecular rearrangements. *The Journal of Chemical Physics*, 133(3):034118, July 2010. Publisher: American Institute of Physics.
- [64] Laurent Karim Béland, Artur Tamm, Sai Mu, German D. Samolyuk, Yuri N. Osetsky, Alvo Aabloo, Mattias Klintonberg, Alfredo Caro, and Roger E. Stoller. Accurate classical short-range forces for the study of collision cascades in Fe–Ni–Cr. *Computer Physics Communications*, 219:11–19, October 2017.
- [65] Ke Jin and Hongbin Bei. Single-Phase Concentrated Solid-Solution Alloys: Bridging Intrinsic Transport Properties and Irradiation Resistance. *Frontiers in Materials*, 5, 2018.

- [66] Changjun Wu, Byeong-Joo Lee, and Xuping Su. Modified embedded-atom interatomic potential for Fe-Ni, Cr-Ni and Fe-Cr-Ni systems. *Calphad*, 57:98–106, June 2017.
- [67] 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, December 2013.
- [68] 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, November 2011.
- [69] Eleonora Bolli, Alessandra Fava, Paolo Ferro, Saulius Kaciulis, Alessio Mezzi, Roberto Montanari, and Alessandra Varone. Cr Segregation and Impact Fracture in a Martensitic Stainless Steel. *Coatings*, 10(9):843, September 2020. Number: 9 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [70] Daixiu Wei, Xiaoqing Li, Weicheng Heng, Yuichiro Koizumi, Feng He, Won-Mi Choi, Byeong-Joo Lee, Hyoung Seop Kim, Hidemi Kato, and Akihiko Chiba. Novel Co-rich high entropy alloys with superior tensile properties. *Materials Research Letters*, 7(2):82–88, February 2019. Publisher: Taylor & Francis  
\_eprint: <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1553803>.
- [71] J. R. Risser. Neutron-Induced Radioactivity of Long Life in Cobalt. *Physical Review*, 52(8):768–772, October 1937. Publisher: American Physical Society.
- [72] George Louis Leclerc de Buffon. Essai d’arithmétique morale. *Œuvres philosophiques*, 1777.
- [73] John D. Hey, Tibor M. Neugebauer, and Carmen M. Pasca. Georges-Louis Leclerc de Buffon’s ‘Essays on Moral Arithmetic’. In Abdolkarim Sadrieh and Axel Ockenfels, editors, *The Selten School of Behavioral Economics: A Collection of Essays in Honor of Reinhard Selten*, pages 275–279. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [74] Alan M. Ferrenberg, D. P. Landau, and Y. Joanna Wong. Monte Carlo simulations: Hidden errors from “good” random number generators. *Physical Review Letters*, 69(23):3382–3384, December 1992. Publisher: American Physical Society.
- [75] Léopold Simar and Paul W. Wilson. Hypothesis testing in nonparametric models of production using multiple sample splits. *Journal of Productivity Analysis*, 53(3):287–303, June 2020.
- [76] Peter C. Austin, Paul Grootendorst, and Geoffrey M. Anderson. A comparison of the ability of different propensity score models to balance measured variables between treated and untreated subjects: a Monte Carlo study. *Statistics in Medicine*, 26(4):734–753, 2007. \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sim.2580>.
- [77] Babak Zolghadr-Asli, Omid Bozorg-Haddad, Maedeh Enayati, and Hugo A. Loáiciga. Sensitivity of non-conditional climatic variables to climate-change deep uncertainty using Markov Chain Monte Carlo simulation. *Scientific Reports*, 12(1):1813, February 2022. Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group.

- [78] H. Mei, Y. P. Li, C. Suo, Y. Ma, and J. Lv. Analyzing the impact of climate change on energy-economy-carbon nexus system in China. *Applied Energy*, 262:114568, March 2020.
- [79] Wolfgang von der Linden. A quantum Monte Carlo approach to many-body physics. *Physics Reports*, 220(2):53–162, November 1992.
- [80] H. T. Macgillivray, R. J. Dodd, B. V. McNally, J. F. Lightfoot, H. G. Corwin, and S. R. Heathcote. Monte-Carlo simulations of Galaxy systems. *Astrophysics and Space Science*, 81(1):231–250, January 1982.
- [81] PJ Reynolds, RN Barnett, BL Hammond, and WA Lester. Molecular physics and chemistry applications of quantum monte carlo. *Journal of Statistical Physics*, 43(5):1017–1026, 1986.
- [82] Mark Jerrum and Alistair Sinclair. Approximating the permanent. *SIAM journal on computing*, 18(6):1149–1178, 1989.
- [83] Tzu-Chieh Wei and Simone Severini. Matrix permanent and quantum entanglement of permutation invariant states. *Journal of mathematical physics*, 51(9):092203, 2010.
- [84] Mie Andersen, Chiara Panosetti, and Karsten Reuter. A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations. *Frontiers in Chemistry*, 7, 2019.
- [85] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson. Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table. *The Journal of Chemical Physics*, 115(21):9657–9666, December 2001. Publisher: American Institute of Physics.
- [86] Oleg Trushin, Altaf Karim, Abdelkader Kara, and Talat S. Rahman. Self-learning kinetic Monte Carlo method: Application to Cu(111). *Physical Review B*, 72(11):115401, September 2005. Publisher: American Physical Society.
- [87] D. R. Mason, R. E. Rudd, and A. P. Sutton. Atomistic modelling of diffusional phase transformations with elastic strain. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(27):S2679, June 2004.
- [88] Fedwa El-Mellouhi, Normand Mousseau, and Laurent J. Lewis. Kinetic activation-relaxation technique: An off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo algorithm. *Physical Review B*, 78(15):153202, October 2008.
- [89] Laurent Karim Béland, Peter Brommer, Fedwa El-Mellouhi, Jean-François Joly, and Normand Mousseau. Kinetic activation-relaxation technique. *Physical Review E*, 84(4):046704, October 2011.
- [90] Mickaël Trochet, Alecsandre Sauv e-Lacoursi re, 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.
- [91] Antoine Jay, Christophe Huet, Nicolas Salles, Miha Gunde, Layla Martin-Samos, Nicolas Richard, Georges Landa, Vincent Goiffon, Stefano De Gironcoli, Anne H emeryck, et al. Finding reaction pathways and transition states: r-artn and d-artn as an efficient and versatile alternative to string approaches. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(10):6726–6734, 2020.

- [92] M. A. Novotny. Monte Carlo Algorithms with Absorbing Markov Chains: Fast Local Algorithms for Slow Dynamics. *Physical Review Letters*, 74(1):1–5, January 1995. Publisher: American Physical Society.
- [93] Bernd Gludovatz, Anton Hohenwarter, Dhiraj Catoor, Edwin H. Chang, Easo P. George, and Robert O. Ritchie. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 345(6201):1153–1158, September 2014. Publisher: American Association for the Advancement of Science.
- [94] Daniel B. Miracle, Jonathan D. Miller, Oleg N. Senkov, Christopher Woodward, Michael D. Uchic, and Jaimie Tiley. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy*, 16(1):494–525, January 2014. Publisher: MDPI.
- [95] M. A. Kretova, R. A. Konchakov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik. Point Defects and Their Properties in the Fe<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub> High-Entropy Alloy. *JETP Letters*, 111(12):679–684, June 2020. Publisher: Springer Nature.
- [96] A. Gali and E. P. George. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 39:74–78, August 2013.
- [97] Yanwen Zhang, G. Malcolm Stocks, Ke Jin, Chenyang Lu, Hongbin Bei, Brian C. Sales, Lumin Wang, Laurent K. Béland, Roger E. Stoller, German D. Samolyuk, Magdalena Caro, Alfredo Caro, and William J. Weber. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys. *Nature Communications*, 6(1):8736, December 2015.
- [98] S. Z. Roginskii and Yu. L. Khait. The compensation effect in activation processes from the point of view of statistical kinetics. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 10(7):1110–1116, July 1961.
- [99] A. Yelon, B. Movaghar, and R. S. Crandall. Multi-excitation entropy: its role in thermodynamics and kinetics. *Reports on Progress in Physics*, 69(4):1145, March 2006.
- [100] Simon Gelin, Alexandre Champagne-Ruel, and Normand Mousseau. Enthalpy-entropy compensation of atomic diffusion originates from softening of low frequency phonons. *Nature Communications*, 11(1):3977, 2020.
- [101] Mickaël Trochet, Normand Mousseau, Laurent Karim Béland, and Graeme Henkelman. Off-lattice kinetic monte carlo methods. *Handbook of Materials Modeling: Methods: Theory and Modeling*, pages 715–743, 2020.
- [102] G. T. Barkema and Normand Mousseau. Event-Based Relaxation of Continuous Disordered Systems. *Physical Review Letters*, 77(21):4358–4361, November 1996.
- [103] Rachid Malek and Normand Mousseau. Dynamics of Lennard-Jones clusters: A characterization of the activation-relaxation technique. *Physical Review E*, 62(6):7723–7728, December 2000.
- [104] Antoine Jay, Miha Gunde, Nicolas Salles, Matic Poberžnik, Layla Martin-Samos, Nicolas Richard, Stefano de Gironcoli, Normand Mousseau, and Anne Hémerlyck. Activation–Relaxation Technique: An

- efficient way to find minima and saddle points of potential energy surfaces. *Computational Materials Science*, 209:111363, June 2022.
- [105] Brendan D. McKay and Adolfo Piperno. Practical graph Isomorphism, II. *Journal of Symbolic Computation*, 60:94–112, 2014.
- [106] Brian Puchala, Michael L Falk, and Krishna Garikipati. An energy basin finding algorithm for kinetic monte carlo acceleration. *The Journal of chemical physics*, 132(13):134104, 2010.
- [107] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271:108171, 2022.
- [108] Normand Mousseau, Peter Brommer, Jean-François Joly, Laurent Karim Béland, Fadwa El-Mellouhi, Gawonou Kokou N'Tsouaglo, Oscar A. Restrepo, and Mickaël Trochet. Following atomistic kinetics on experimental timescales with the kinetic Activation-Relaxation Technique. *Computational Materials Science*, 100:111–123, 2015.
- [109] Ghyslain Boisvert, Normand Mousseau, and Laurent J. Lewis. Surface diffusion coefficients by thermodynamic integration: Cu on Cu(100). *Physical Review B*, 58(19):12667–12670, November 1998.
- [110] Martin H. Müser, Sergey V. Sukhomlinov, and Lars Pastewka. Interatomic potentials: achievements and challenges. *Advances in Physics: X*, 8(1):2093129, December 2023. Publisher: Taylor & Francis \_eprint: <https://doi.org/10.1080/23746149.2022.2093129>.
- [111] Jörg Behler. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 145(17):170901, November 2016.

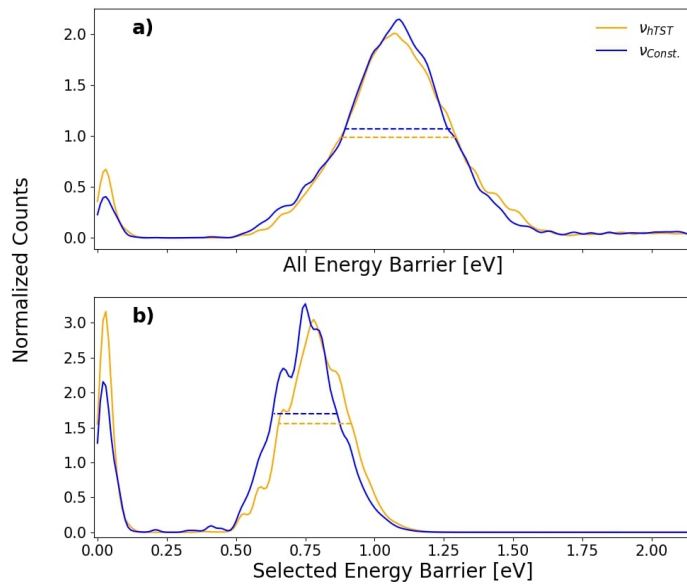




# Annexe A

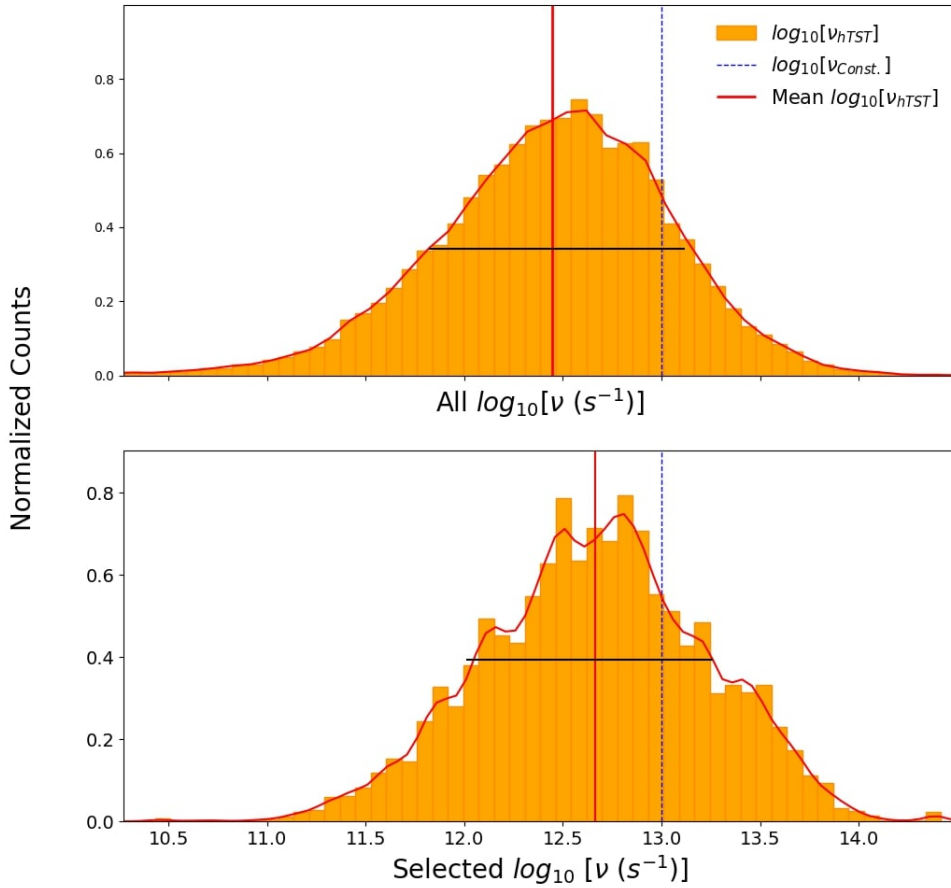
---

## Smoothing and Width Calculations



**Fig. A.1. a)** Smooth distributions of all energy barriers found by ARTn in 96 kART simulations using hTST prefactors (1 662 668 events) in red and 96 others using a constant prefactor in blue (1 815 090 events).

**b)** Distribution of selected energy barriers for both types of simulations. Each distribution is obtained with the selected events of 96 simulations containing approximately 2000 KMC steps each, totaling around 192 000 selected events for both distributions. In both figures, the smoothing is done by the Gaussian kernel density estimate with a lambda value of 0.05 eV.

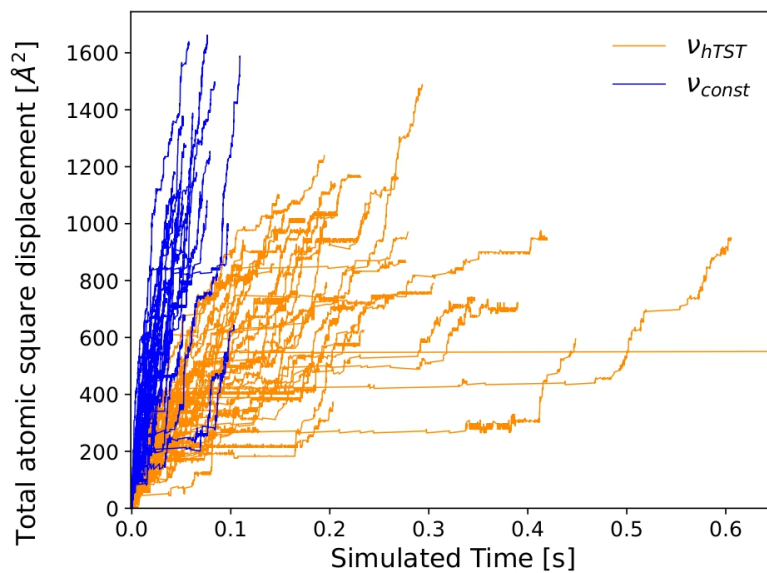


**Fig. A.2.** **a)** Distribution of all logarithmic values of observed prefactors computed with hTST in 96 simulations with a logarithmic average of 12.4 and a width of 1.3 orders of magnitude. The smoothing of this distribution is performed using a gaussian kernel density with a lambda value of 0.1. **b)** Distribution of logarithmic values of selected prefactors **from events with a barrier over 0.3 eV** computed with hTST in 96 simulations with a logarithmic average of 12.6 and a FWHM of 1.2 orders of magnitude. The smoothing of this distribution is done with the same technique described above. On both figures, their widths are shown by a black horizontal line, the average values are by red vertical line and the logarithmic constant prefactor of 13 by a blue line.

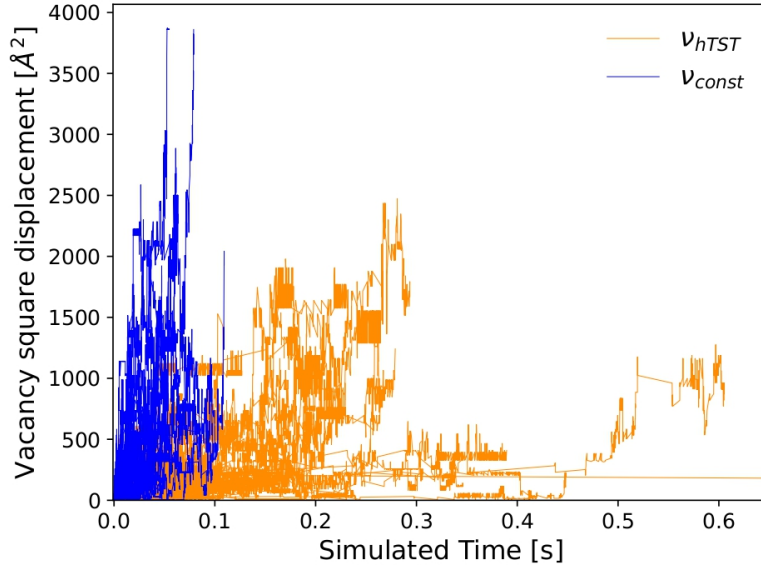
## Annexe B

---

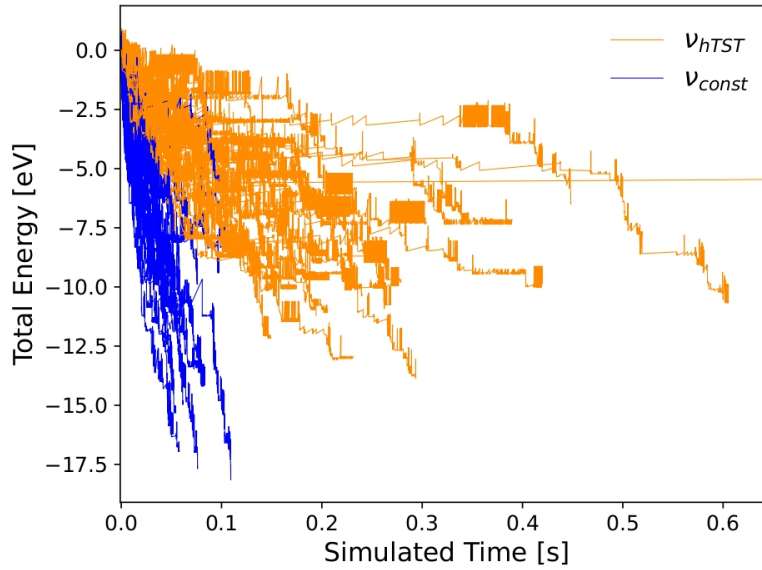
### Square Displacement of Remaining Simulations



**Fig. B.1.** Total atomic square displacement for the remaining 46 simulations performed using hTST prefactors and the other 46 using a constant prefactor value. Truncated simulation in orange has a final SD of  $840.34 \text{ \AA}^2$  and a final simulated time of 1.61 s



**Fig. B.2.** Square displacement of a single vacancy for the remaining 46 simulations performed with  $\nu_{hTST}$  in orange and the other 46 using a constant prefactor in blue. Truncated  $\nu_{hTST}$  simulation has a final vacancy SD of  $91.37 \text{ \AA}^2$  and a final simulated time of 1.61 s



**Fig. B.3.** Total energy evolution of a system containing a single vacancy in the remaining 46 simulations performed with hTST and 46 others with  $\nu_{const}$ . Truncated hTST simulation has a final energy of -8.38 eV and a final simulated time of 1.61 s.