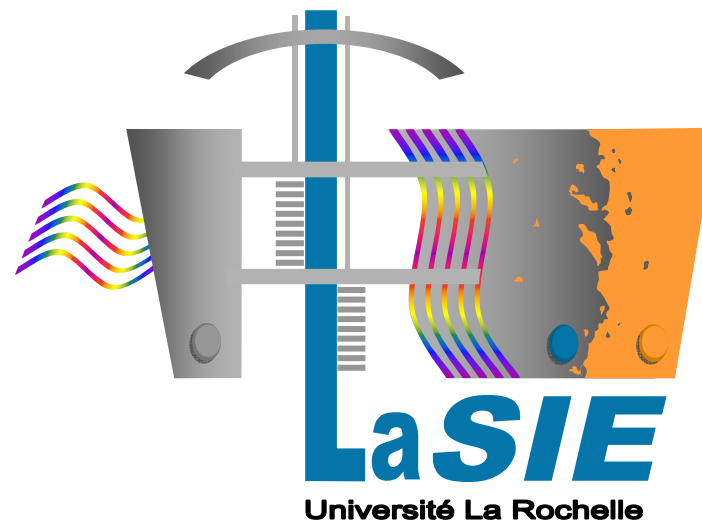


# Formation des lacunes et champ de déformation locale dans le nickel par calculs *ab initio*

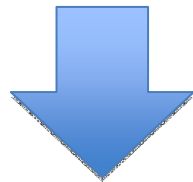
Arnaud Metsue

Abdelali Oudriss, Jamaa Bouhattate, Bachir Osman Hoch, Esaïe Legrand et Xavier Feaugas



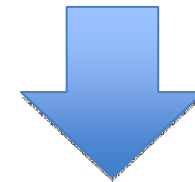
# Thématiques de recherche

- Thématique 4 du GDR « Phénomènes spécifiques »
- Durabilité et protection des matériaux sous contraintes environnementales
- **Diffusion et solubilité dans les matériaux de construction**



## Génie civil:

diffusion du Cl dans les minéraux composant les bétons ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ...)



## Structures métalliques:

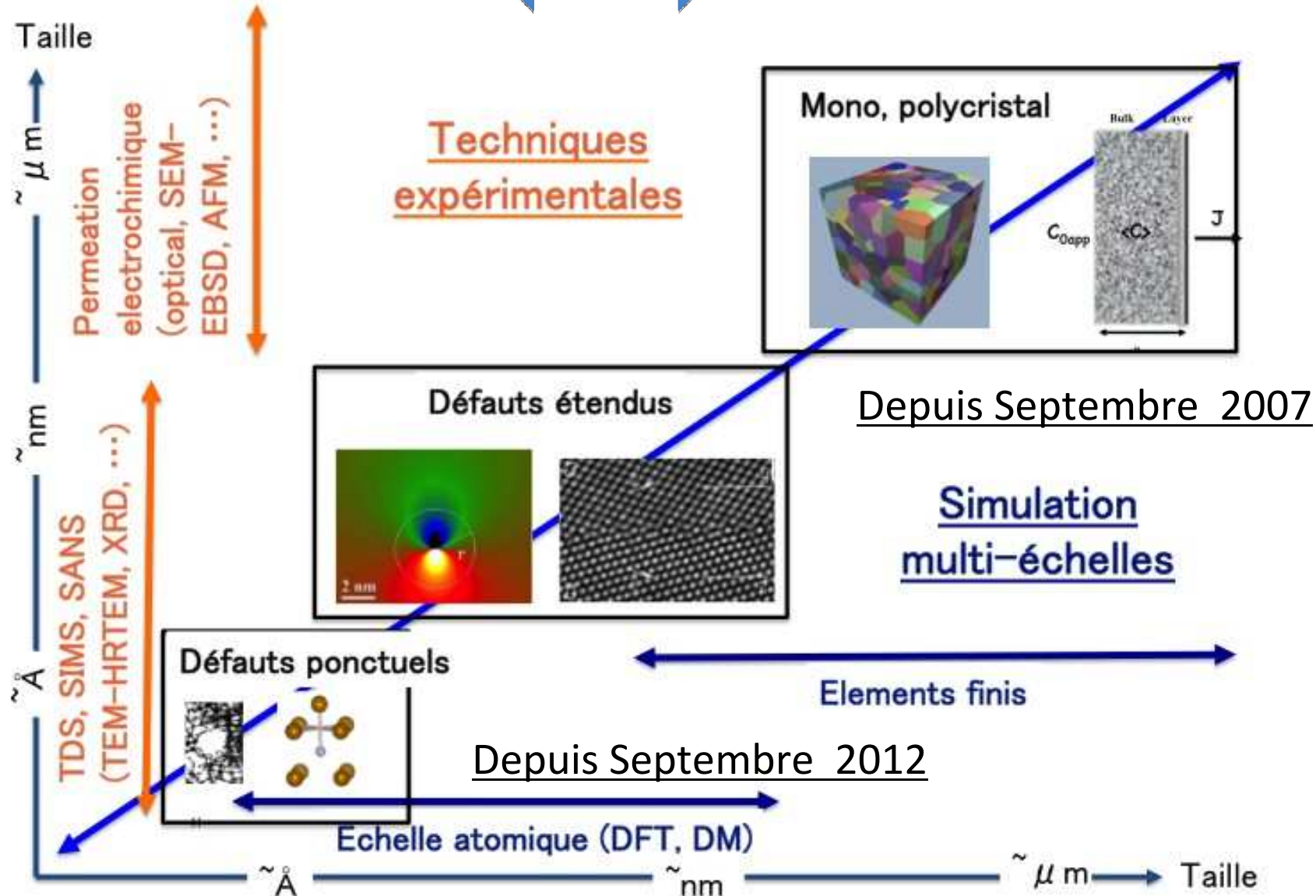
Diffusion de H dans les aciers et les alliages de nickel

# Modélisation multi-échelles

Simulations



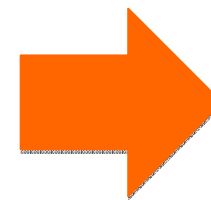
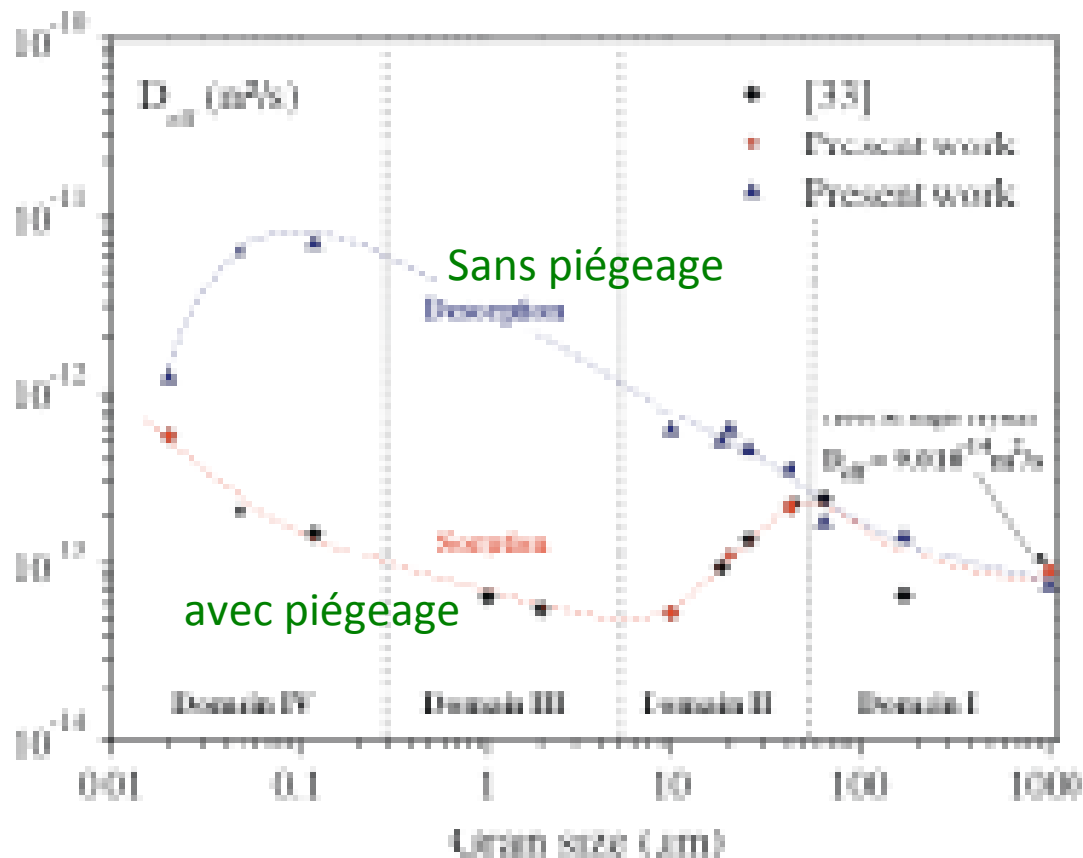
Expériences



# Diffusion de H dans le nickel

- fragilisation par l'hydrogène
- Influencée par la présence de défauts cristallins

Exemple: Influence des joints de grains



Accélération de H  
dans les joints de  
grain

**Quantification des  
effets de chaque  
défaut nécessaire!**

(Oudriss et al., 2012, acta mat.)

# But de l'étude

Mise en évidence de l'effet des lacunes sur la diffusion de H dans le nickel par calculs *ab initio*



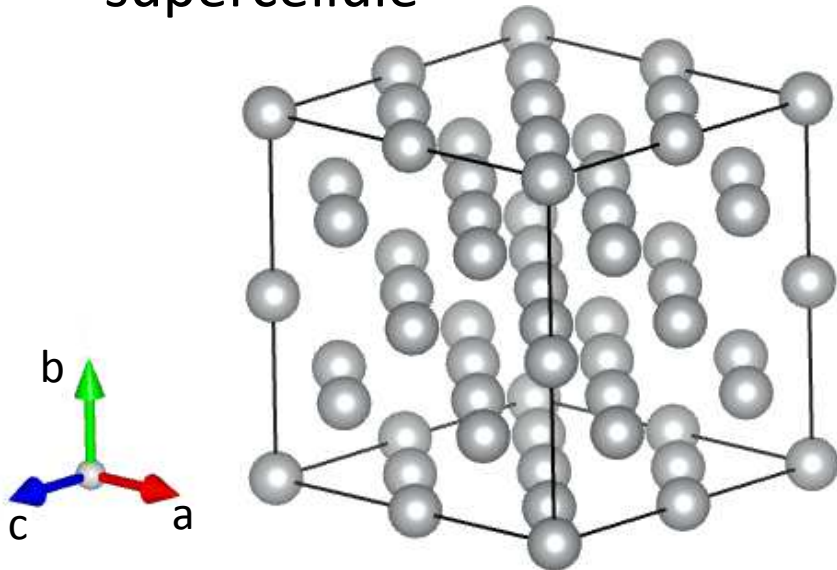
Etude préliminaire sur la formation des lacunes dans Ni pur

- Ni ferromagnétique
- Etude jusqu'à  $T_{\text{Curie}} = 627 \text{ K}$
- Grandeur thermodynamique de formation:  $H^f(T)$ ,  $S^f(T)$ ?
- Concentration de lacunes dans les conditions d'utilisation?
- Champ de déformation induit par le défaut?

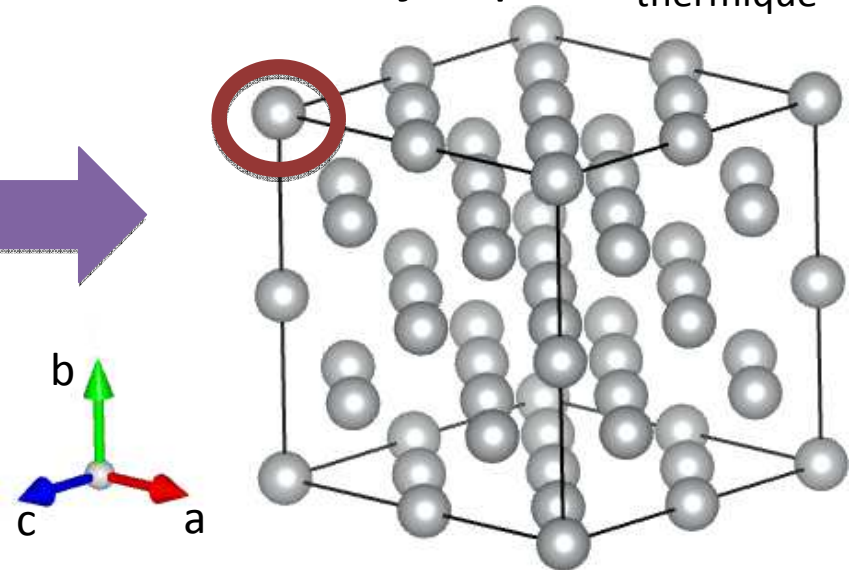
# Méthode: calculs *ab initio*

- DFT implémentée dans **Quantum ESPRESSO**
- Pseudopotentiels **PAW** + Approximations **GGA** et **LDA**
- $E_{\text{cutoff}} = 60 \text{ Ry}$  + grille  $16 \times 16 \times 16$  (convergence  $\Delta E < 10^{-4} \text{ Ry}$ )
- $\Delta E < 10^{-9} \text{ Ry}$  : cycle SCF
- Forces  $< 10^{-5} \text{ Ry/u.a}$  : relaxation de la structure

construction d'une  
supercellule

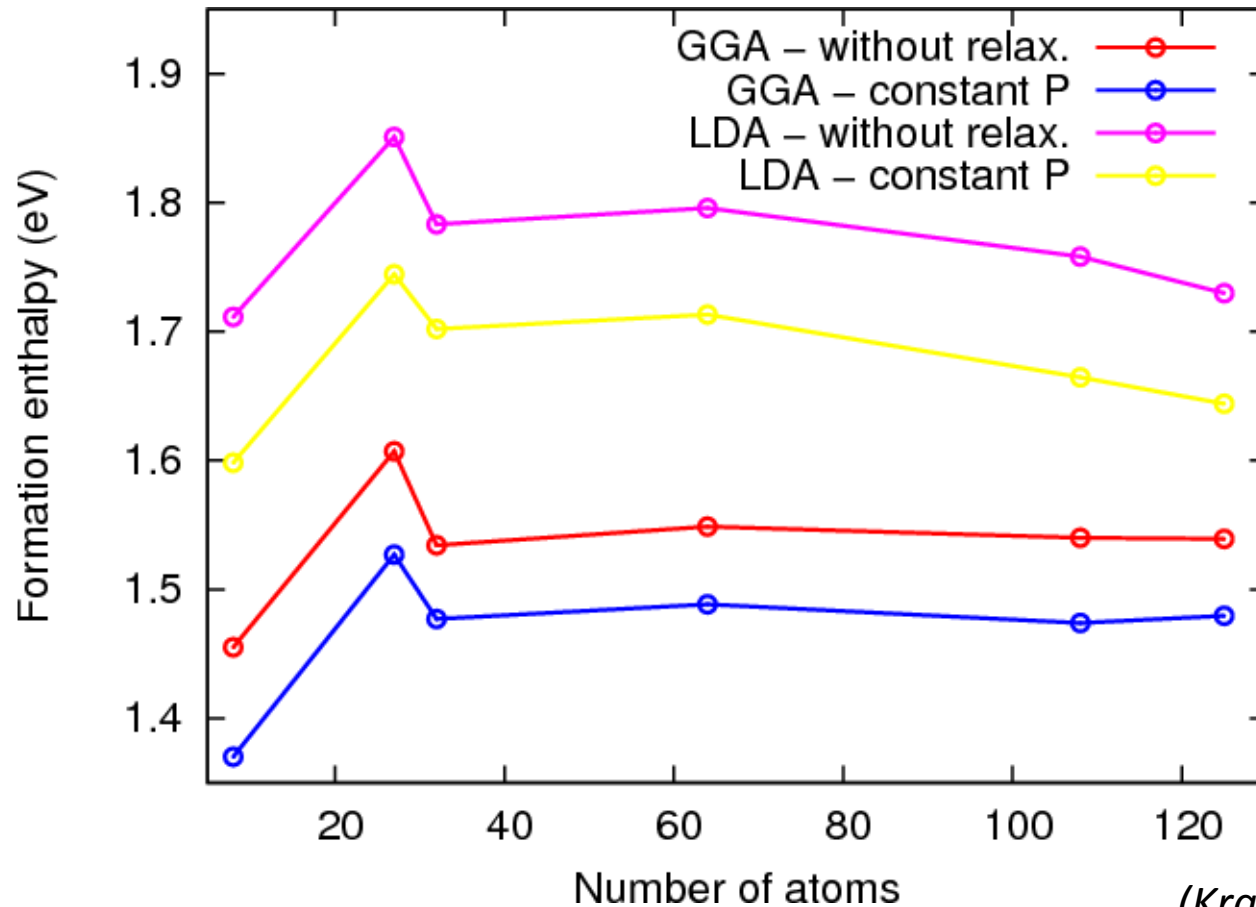


Suppression d'un atome +  
relaxation jusqu'à  $P_{\text{thermique}}$



# Enthalpie de formation à $P=0, T=0$

$$H^f(P, T=0) = H^{vac}(N-1, P, T=0) - (N-1)H^{at}(P, T=0)$$



**$H^f = 1.48 \text{ eV (GGA)}$**   
 **$= 1.64 \text{ eV (LDA)}$**

Résultats dans la dispersion des résultats expérimentaux ( $\sim T_m$ ) et calculés:  
 $1.4 \text{ eV} < H^f < 1.8 \text{ eV}$

(Kraftmakher, 1998, Phys. Rep.  
Megchiche et al., 2006, Phys Rev B  
Nazarov et al., 2012, Phys Rev B...)

# Effet de la température

Energie libre:  $F(V, T) = U - TS$

Développement en température:  $F(V, T) = F(0) + F(1) + F(2) + \dots$

A l'ordre 2, approximation quasi-harmonique:  $\omega$  = fréquence de vibrations des atomes

$$F(V, T) = \underbrace{U_0(V)}_{\text{Energie statique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{q,j} \hbar \omega_j(q, V)}_{\text{Energie de point zero}} + \underbrace{k_B T \sum_{q,j} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega_j(q, V) / k_B T)]}_{\text{Contribution de la vibration atomique}}$$

## Contribution des excitations électroniques à l'entropie

$$S_{el}(V, T) = -k_B \int n(\epsilon) \left\{ \begin{array}{l} f(\epsilon, T) \ln f(\epsilon, T) \\ + (1 - f(\epsilon, T)) \ln(1 - f(\epsilon, T)) \end{array} \right\} d\epsilon \quad \begin{array}{l} f(\epsilon, T) \text{ occupation} \\ \text{de l'état } \epsilon \end{array}$$

(Watson et al., 1984, Phys Rev B, Eriksson et al., 1992, Phys Rev B)



# Calcul des spectres de phonon

$$\overline{\omega} = \overline{\overline{D}q}$$

$\omega$  = fréquences des phonons

$\mathbf{D}$  = matrice dynamique

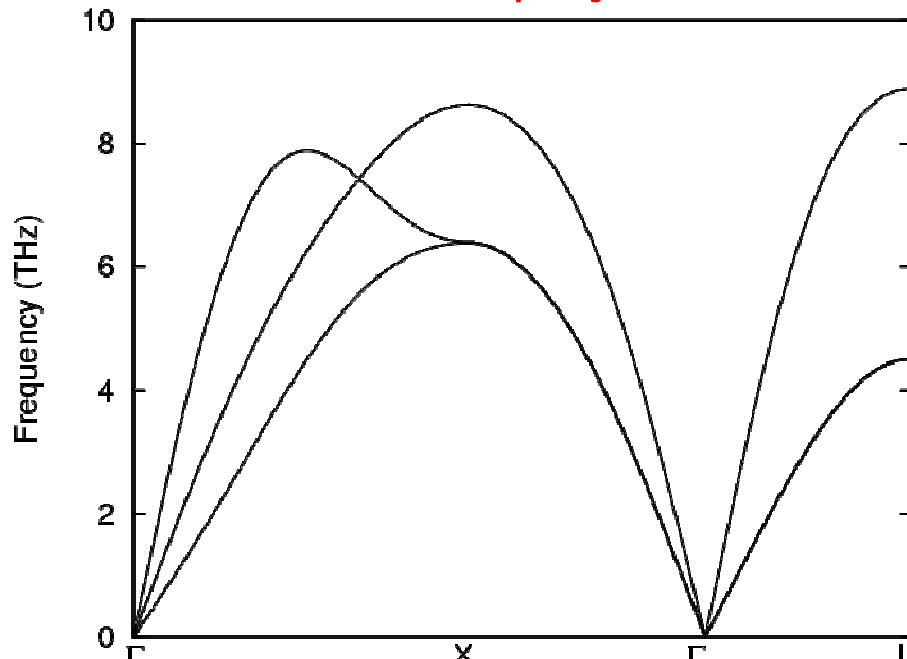
$\mathbf{q}$  = vecteur propre

$$D_{kk'}^{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_l \Phi_{kk'}^{\alpha\beta}(ll') \exp[-iq \cdot (R_l^0 + x_{k'} - R_l^0 - x_k)]$$

Masse des atomes

Matrice des constantes de forces, construite en déplaçant les atomes 1 par 1 et calculée *ab initio*

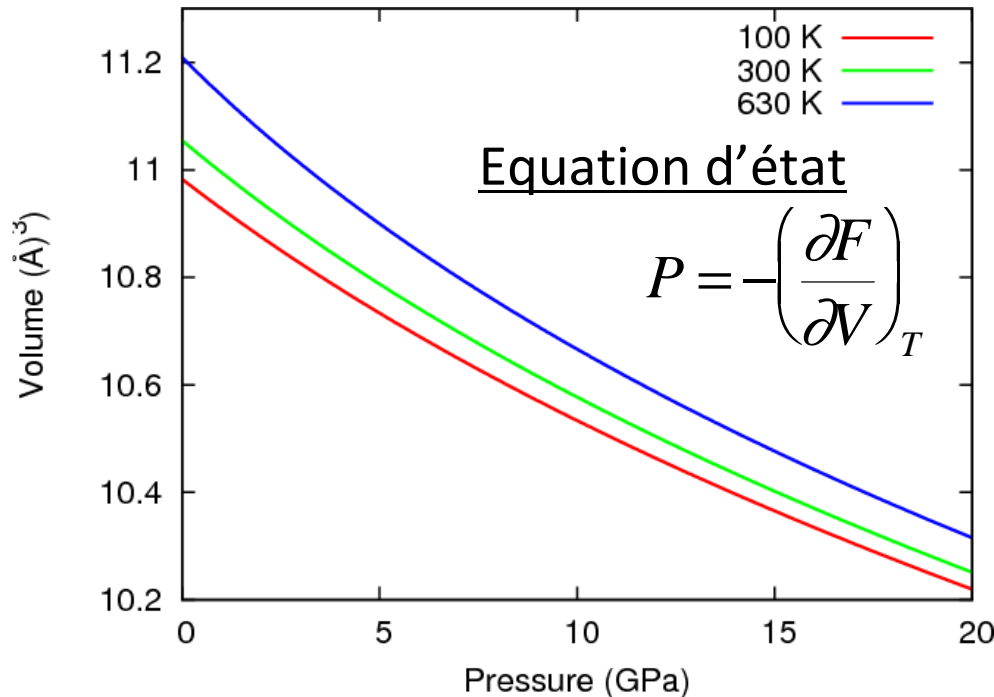
déplacements



Spectre de phonons du Ni  
pur ferromagnétique  
(Calcul GGA)

Nécessite une supercellule  
de 64 atomes pour la  
convergence

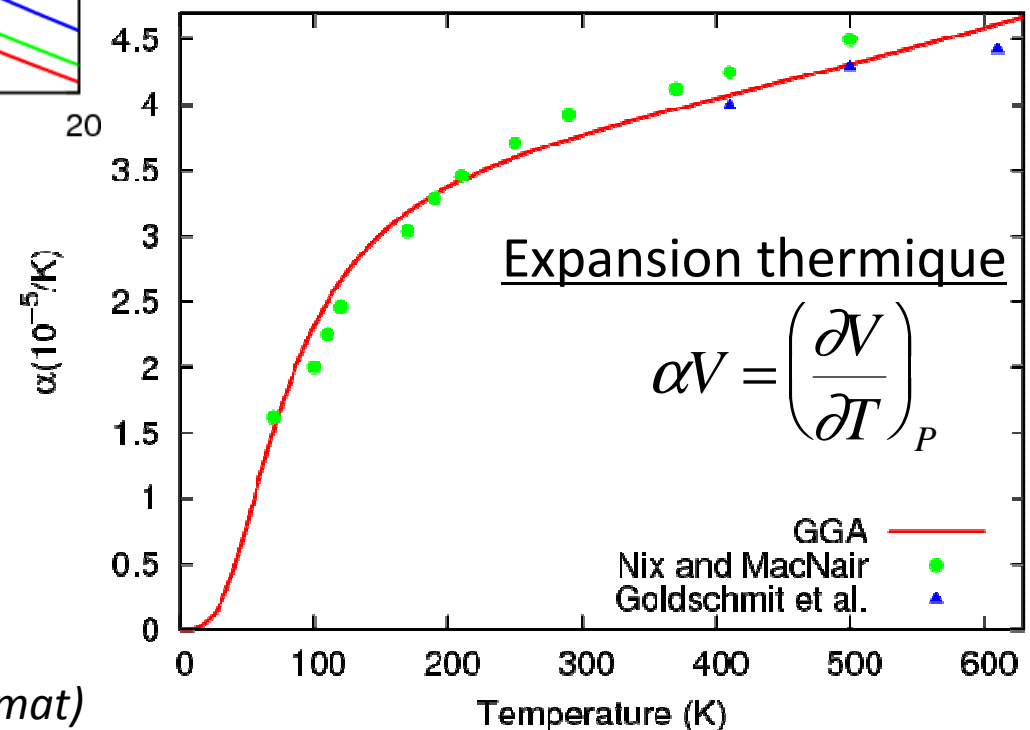
# Grandeurs thermodynamiques du Ni parfait



➔  $F(V, T)$  calculée pour différents  $V$

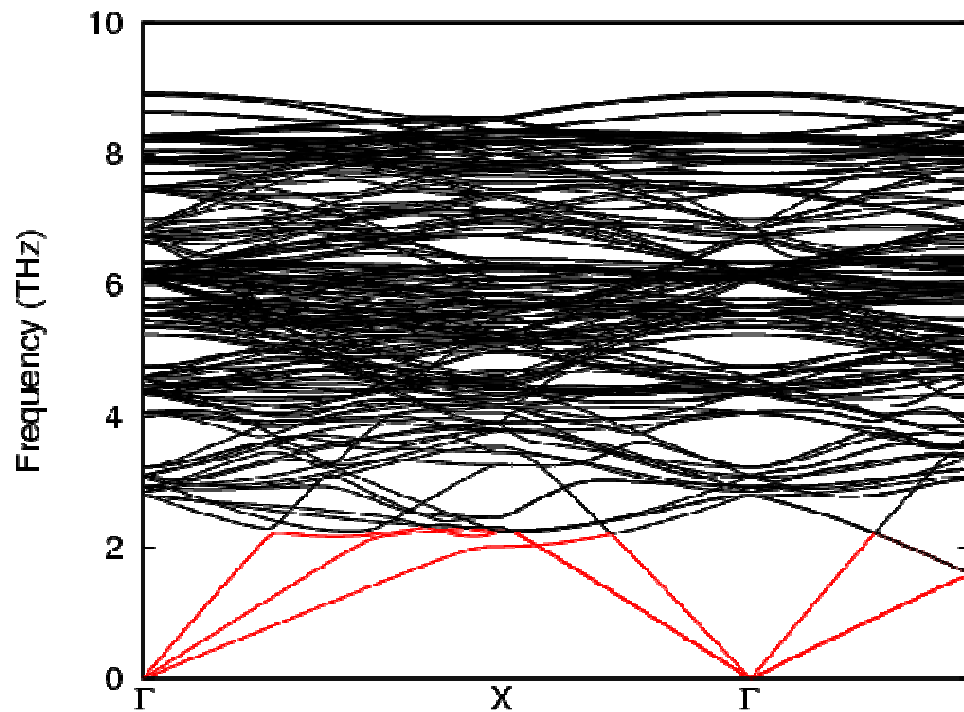
➔ Dédution des grandeurs thermodynamiques

L'approximation GGA reproduit convenablement l'expansion du réseau!



(Nix & McNair, 1941, Phys Rev  
Goldschmidt, 1961, Handbook thermo prop mat)

# Influence des lacunes sur le spectre de phonons



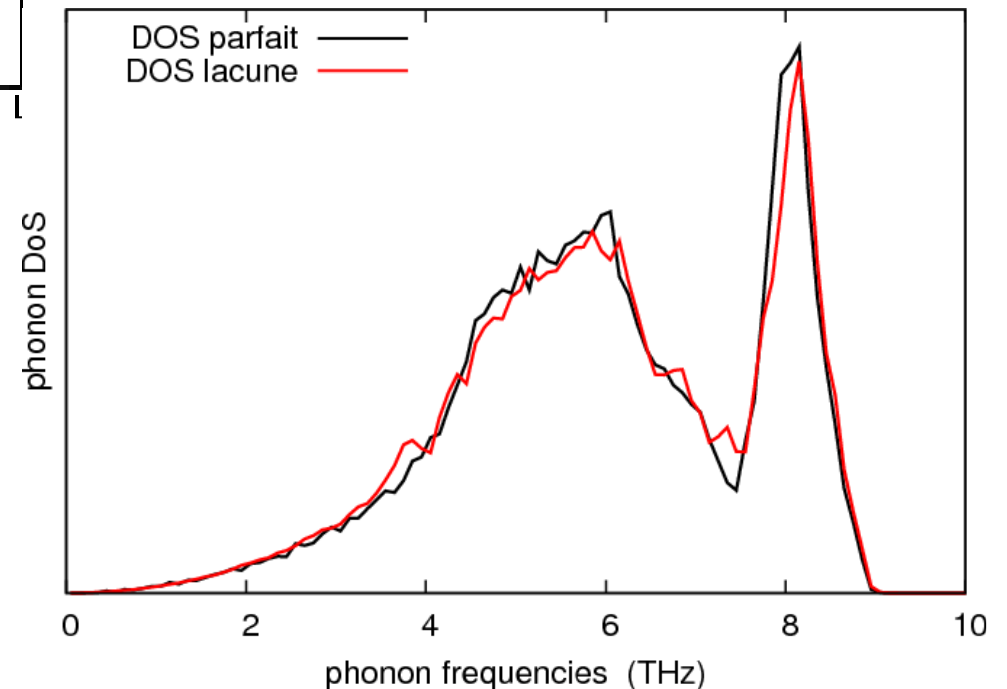
Spectre de phonons du Ni  
pur ferromagnétique  
contenant  $1.6 \cdot 10^{-2}$  lac/at  
(Calcul GGA)



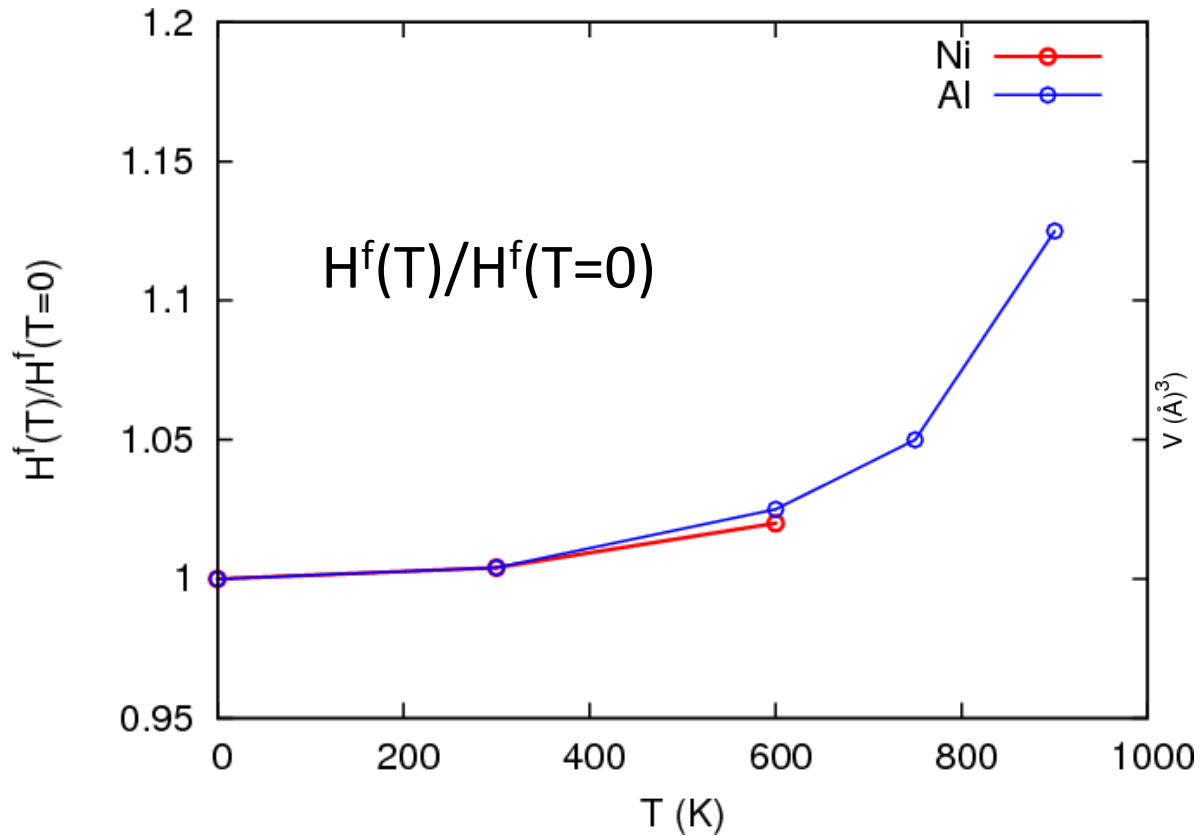
**Pas d'instabilité  
dynamique**



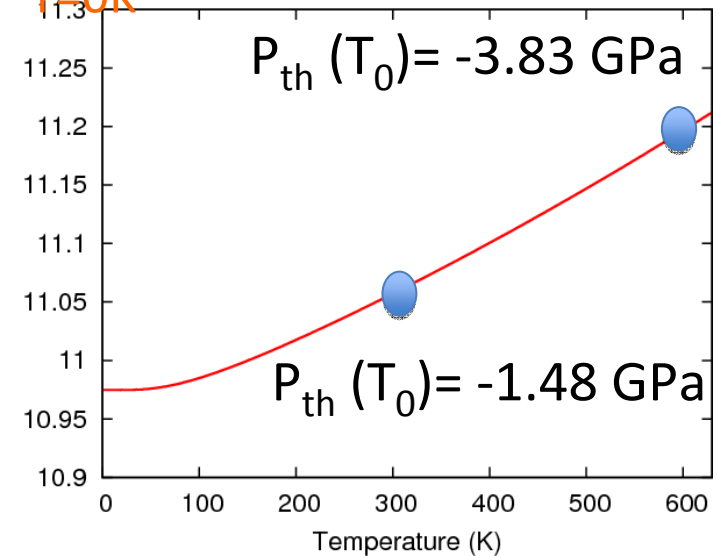
**Effet mineur de la  
lacune sur la densité  
d'état des phonons**



# Effet de la temperature sur l'enthalpie de formation



On cherche  $P_{th}$  correspondante à  $V(T)$  pour  $T=0K$



- $H^f(P=0)$  dépend faiblement de  $T$  pour  $T < T_{curie}$
- Comportement similaire dans Al

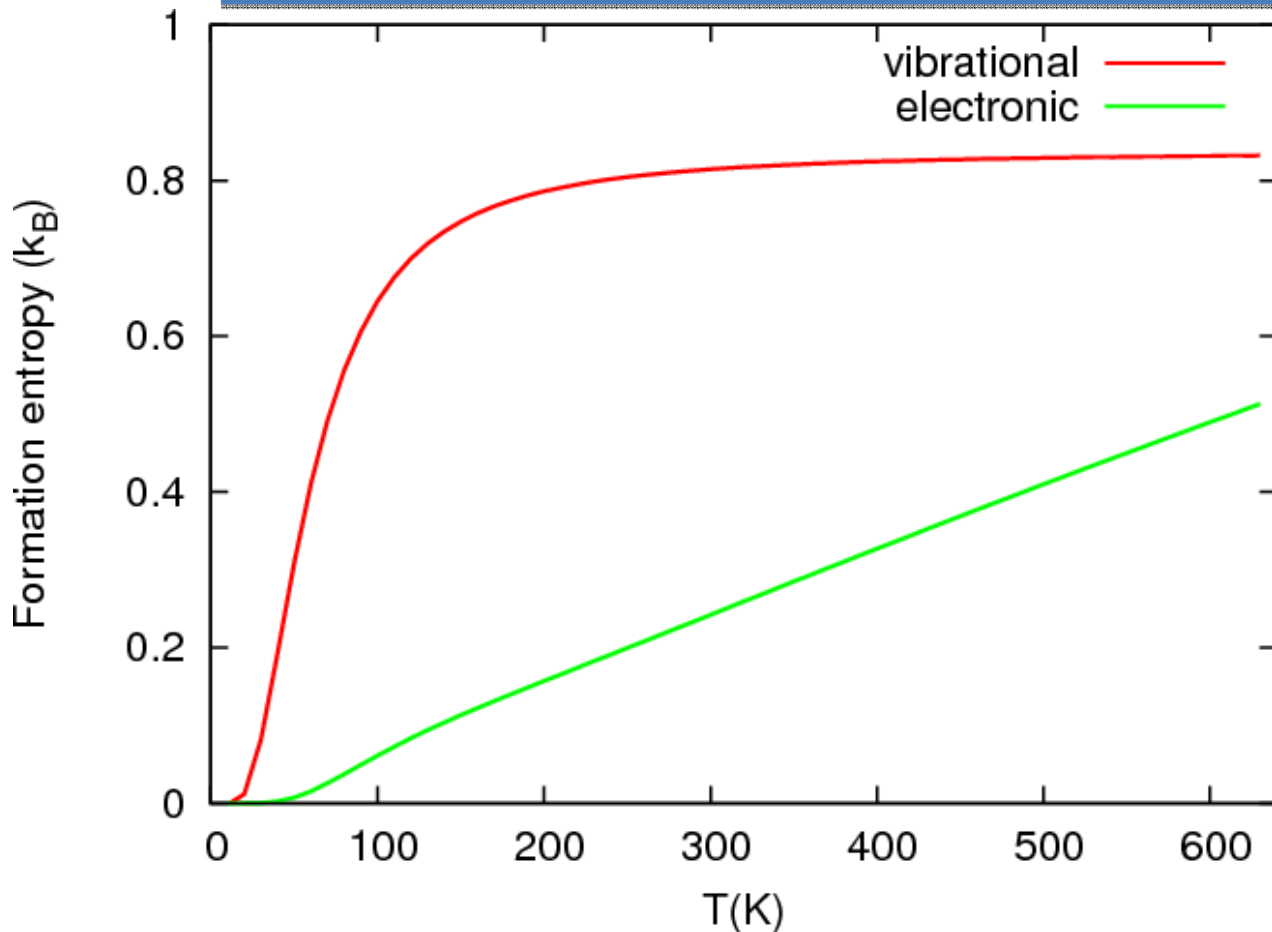
(Carling et al., 2000, Phys Rev B)

# Entropies de formation

●  $S_{el}(V, T) = -k_B \int n(\epsilon) \left\{ \begin{array}{l} f(\epsilon, T) \ln f(\epsilon, T) \\ +(1 - f(\epsilon, T)) \ln(1 - f(\epsilon, T)) \end{array} \right\} d\epsilon$ 
●  $S_{vib}(P, T) = - \left( \frac{\partial \mathcal{G}_{qh}}{\partial T} \right)_P$



$$S_{elec,vib}^f(P, T) = S_{elec,vib}^{vac}(N-1, P, T) - (N-1)S_{elec,vib}^{at}(P, T)$$



$$S_{vib}^f > S_{elec}^f$$

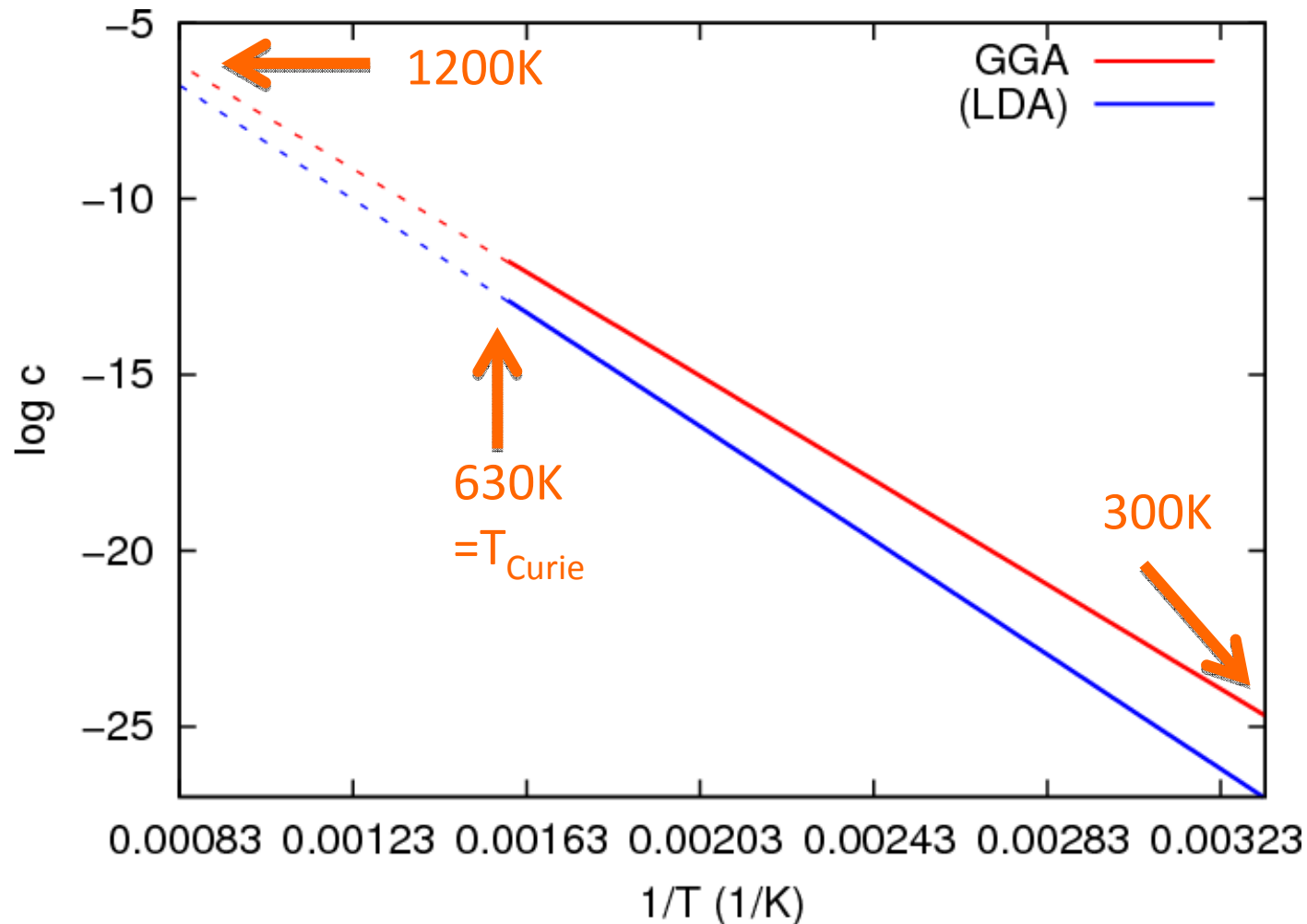
$$S_{vib}^f = 0.8 k_B$$

(~1.1 k<sub>B</sub> dans Al)

(Carling et al., 2000, Phys Rev B)

# Concentration de lacunes

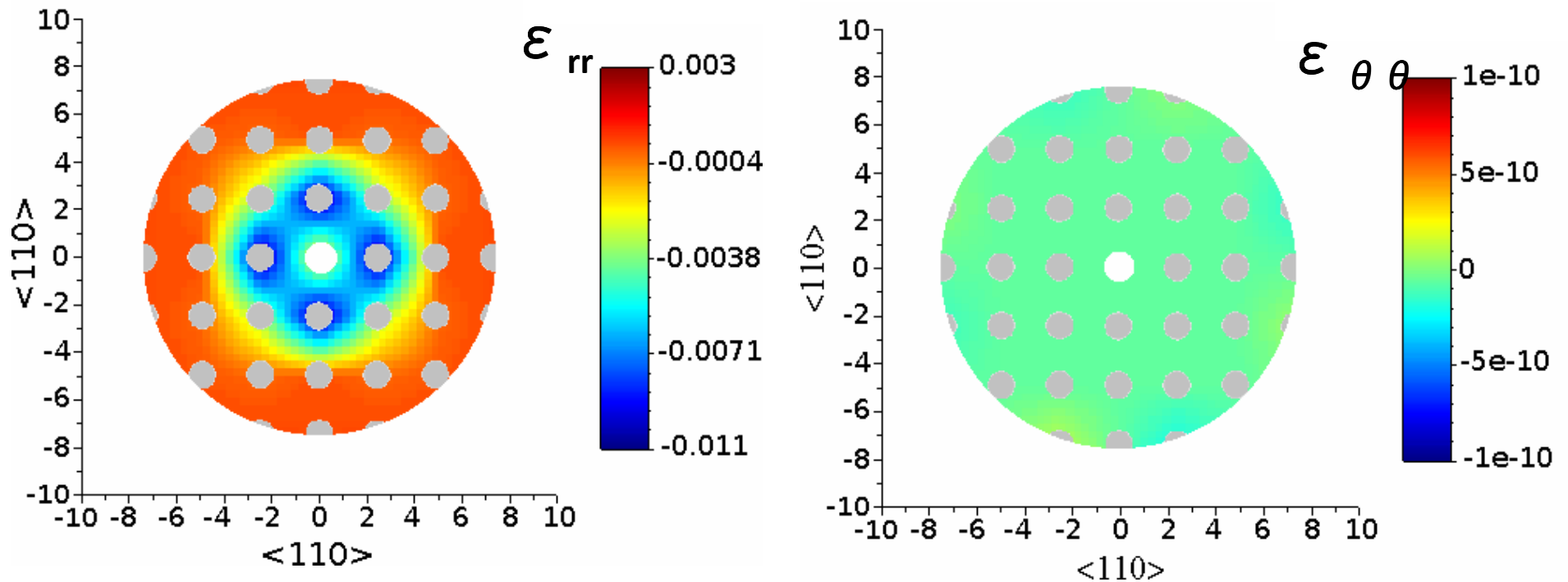
$$c(T) = \exp\left(\frac{S_{elec}^f(T)}{k_B}\right) \exp\left(\frac{S_{vib}^f(T)}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-H^f(T)}{k_B T}\right)$$



**[lacunes] <  $\sim 10^{-13}$   
dans le domaine  
ferromagnétique**  
**e**

# Champ de déformation locale

- Déformation radiale et angulaire dans le plan (001)



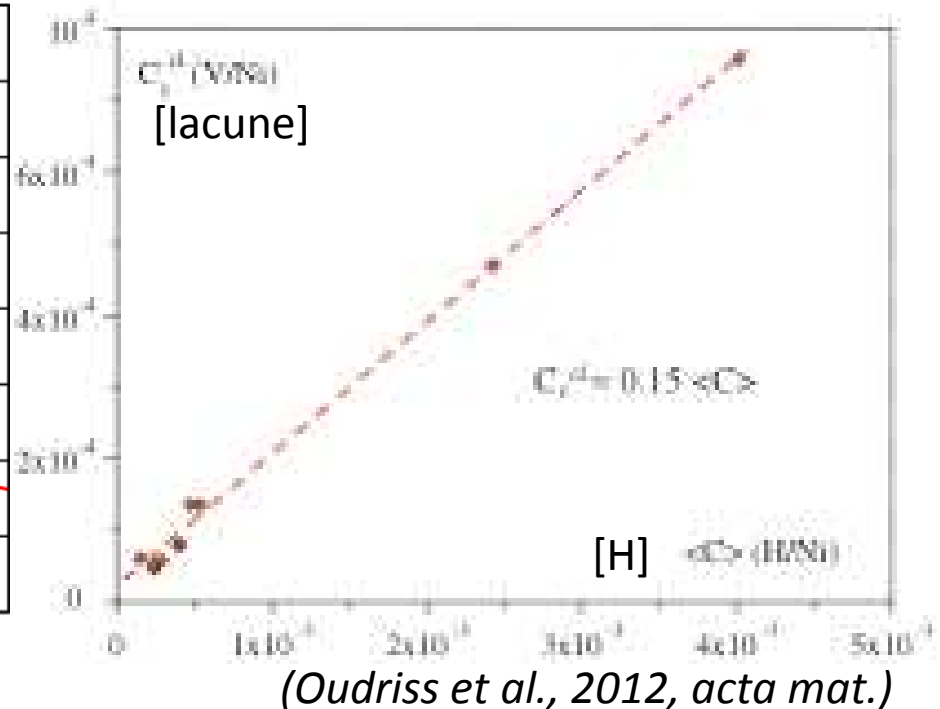
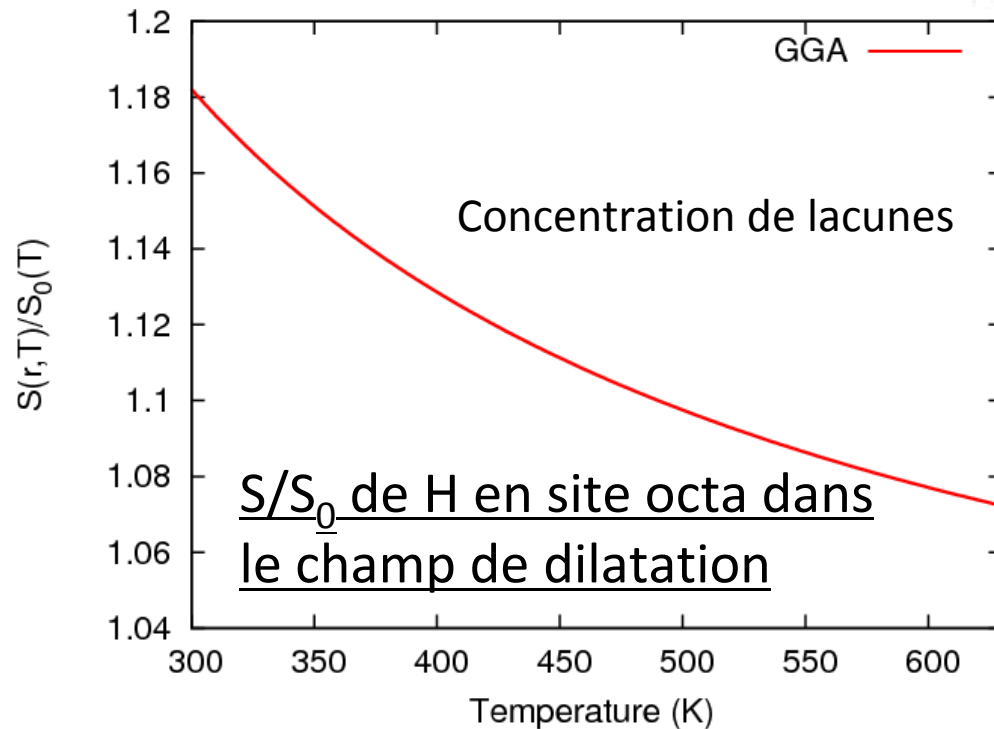
- **Déformation radiale uniquement**
- **Zone en compression jusqu'au 3e voisin de la lacune**
- **Effet similaire dans Al et métaux cubique centré**

(Yamamoto et al., 1973 J Phys F, ; Matthai et al., 1985, Phil Mag A)

# Solubilité de l'hydrogène

$$\frac{S(T, r)}{S_0(T)} = \exp\left(\frac{\sigma_H(T) \bar{V}_m}{k_B T}\right); \sigma_H(T) = 3K_S(T) \varepsilon_H$$

S=solubilité de H  
 $\sigma_H$ =cont. locale  
 $\varepsilon_H$ =def. Locale  
 $K_S$ = bulk modulus  
 $\bar{V}_m$ =volume molaire de H



- Solubilité de H augmente dans le champ de déformation
- Contribution à l'augmentation de [H] avec [lacune]?



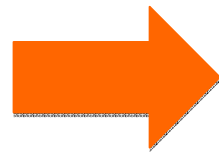
# Conclusions

## Détermination des paramètres thermodynamiques de formation des lacunes et du champ de déformation locale de Ni ferromagnétique jusqu'à 630 K

- Calcul *ab initio*
- Approximation quasi-harmonique

•  $10^{-25} < [\text{lacune}] < 10^{-13}$   
dans les conditions  
d'utilisation du matériau

• Zone en compression  
confinée autour des 2  
premiers voisins du  
défaut



Implication sur la  
diffusion et le  
piégeage de H dans Ni