

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



# Modélisation à l'échelle atomique de défauts ponctuels

Céline Varvenne et Emmanuel Clouet

*Service de Recherche de Métallurgie Physique  
DEN/DMN/SRMP, CEA Saclay  
91 191 Gif-sur-Yvette, FRANCE*

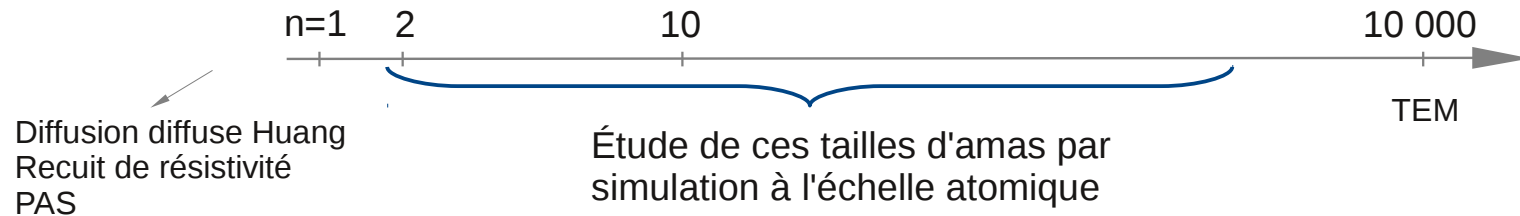
GDR ModMat 21 février 2013 |

[www.cea.fr](http://www.cea.fr)

21/02/2013

## Importance des défauts ponctuels (lacunes, auto-interstitiels, solutés, clusters ...)

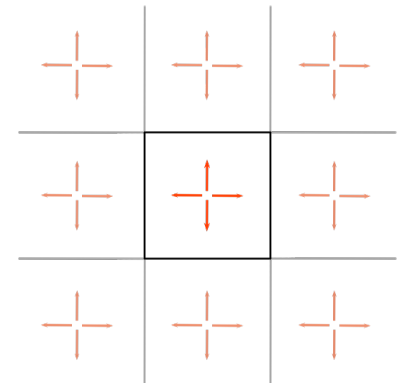
- Transitions de phases
  - Évolutions cinétiques
  - Propriétés mécaniques, ...
- } Nécessité de **données précises** sur les défauts ponctuels pour des modélisations à des échelles supérieures



## Modélisation par méthodes ab initio :

- Précises, transférables ( $\neq$  potentiels empiriques ...)
- Limitation : **quelques 100aines d'atomes**
- Défaut introduit dans une boîte de simulation
  - **Conditions aux limites périodiques**

→ Nature et portée de l'interaction entre images du défaut ?



## Défauts chargés :

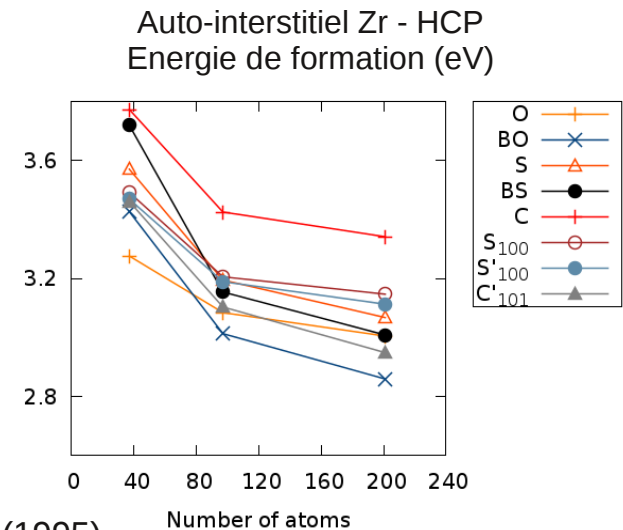
- Interaction de nature **Coulombienne** à longue portée ( $\propto N^{-1/3}$ )
- Approches correctives :
  - ➔ Corrections **électrostatiques** (Madelung, Markov-Payne, ...)

## Défauts linéaires (dislocations)

- Interaction de nature **élastique** à longue portée
- ➔ Simulation de **dislocation isolée** avec **conditions aux limites spécifiques**<sup>2</sup>
- ➔ Simulation de **dipôles de dislocation** avec **conditions aux limites périodiques** + **approche corrective**

## Défauts ponctuels neutres :

- Interaction de nature **élastique** à longue portée ( $\propto N^{-1}$ )
- Augmentation de la taille de boîte :
  - ➔ Convergence des résultats hors d'atteinte pour certains défauts (SIAs, clusters ...)
- Utilisation de la **théorie élastique** pour mettre au point une **approche corrective**



<sup>1</sup> M. Leslie and N.J. Gillan, *JPC* 18 (1985) ; G. Markov and M.C. Payne, *PRB* 51 (1995)

<sup>2</sup> C. Woodward and S.I. Rao, *PRL* 88 (2002) ; <sup>3</sup> W. Cai *et al.*, *PRL* 84 (2000) ; Clouet *et al.*, *PRL* 102 (2009)

## **I. Méthode corrective pour les défauts ponctuels neutres**

Modélisation des défauts ponctuels en théorie élastique  
Validation : formation d'auto-interstitiels dans Zr  
Calculs menés à contrainte nulle / volume constant

## **II. Vers une rationalisation d'un paysage énergétique complexe**

Sites préférentiels d'insertion  
Migration des défauts

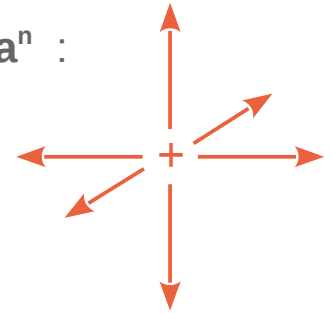
## **Conclusions et perspectives**

# I. Méthode corrective pour les défauts neutres

## Modélisation élastique des défauts ponctuels :

Chaque défaut est représenté par une distribution de forces  $\mathbf{F}^n$  agissant en  $\mathbf{a}^n$  :

- $\sum_n \mathbf{F}^n = \mathbf{0}$
- $\sum_n \mathbf{F}^n \times \mathbf{a}^n = \mathbf{0}$



Champ de déplacement<sup>1</sup> créé en  $\mathbf{r}$  par un défaut ponctuel situé en  $\mathbf{0}$  :

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_n G_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{a}^n) F_j^n \sim - G_{ij,k}(\mathbf{r}) \mathbf{P}_{jk}$$

avec  $\mathbf{P}_{jk} = \sum_n F_j^n \mathbf{a}_k^n$  (dipôle élastique) → Fonction de Green élastique (anisotrope)

Energie d'interaction avec un champ extérieur :  $E^{\text{inter}} = - \mathbf{P}_{kl} \boldsymbol{\varepsilon}_{kl}(0)$

- Interaction d'un défaut avec ses images périodiques
- Effet d'une contrainte / déformation

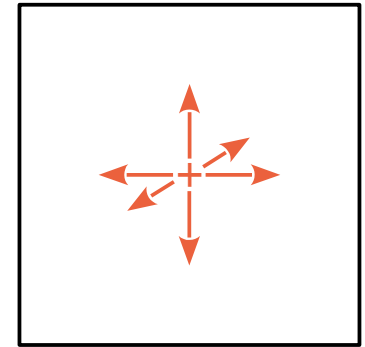
<sup>1</sup> D.J. Bacon, D.M. Barnett and R.O. Scattergood, *Prog. Mater. Sci.* 23, 1979

## Modélisation élastique des défauts ponctuels :

Mesure du dipôle élastique<sup>1</sup> :

- A partir des **contraintes résiduelles** s'exerçant sur la boîte de simulation ( $\epsilon_{ij}=0$ ) :

$$P_{ij} = -V\sigma_{ij}$$



Résumé de l'approche :

$$E_{\epsilon=0}^{ab\ initio} = E_{\infty}^{PD} + E_{inter}^p$$

Code ab initio

$\lambda_{ijkl}$  : Constantes élastiques du matériau massif

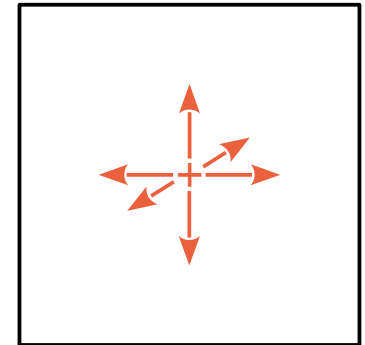
$\sigma_{ij}$  : extraites des résultats PWSCF

## Modélisation élastique des défauts ponctuels :

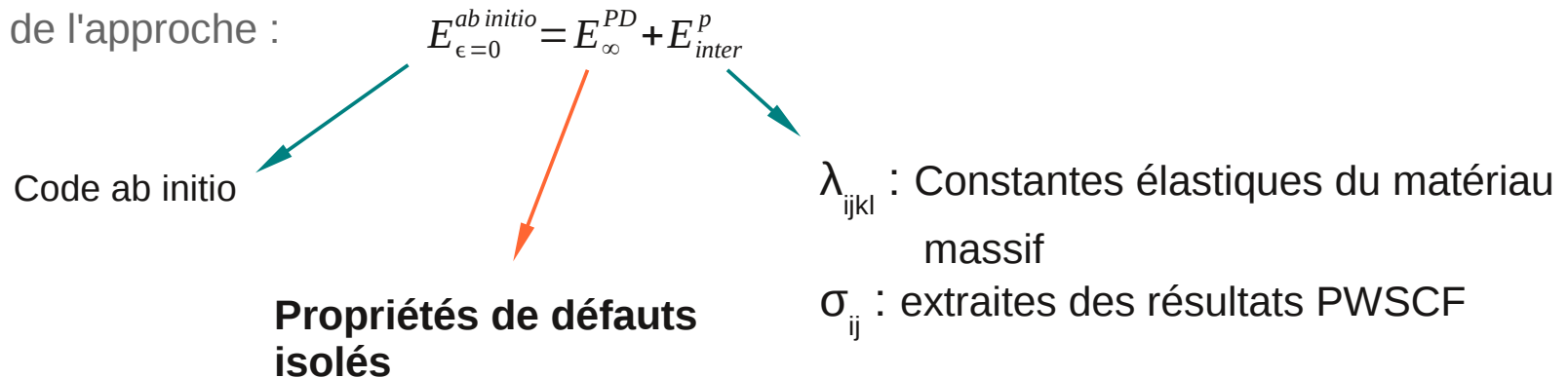
Mesure du dipôle élastique<sup>1</sup> :

- A partir des **contraintes résiduelles** s'exerçant sur la boîte de simulation ( $\epsilon_{ij}=0$ ) :

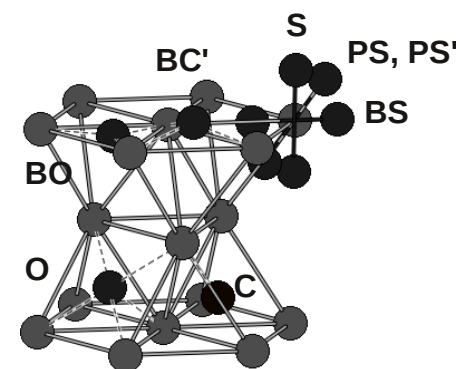
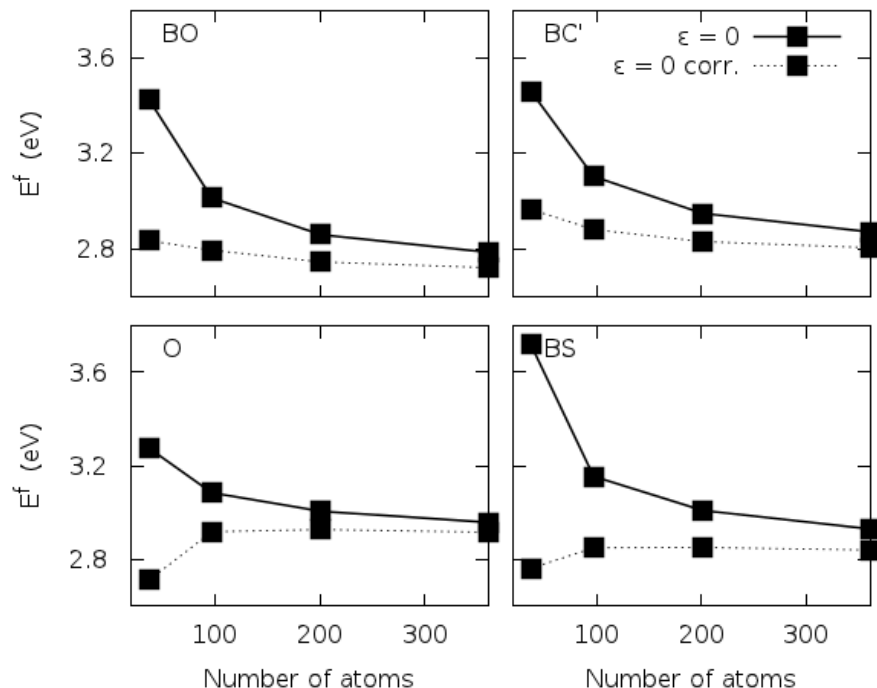
$$P_{ij} = -V\sigma_{ij}$$



Résumé de l'approche :



## Formation de l'auto-interstitiel Zr HCP : calculs à volume constant

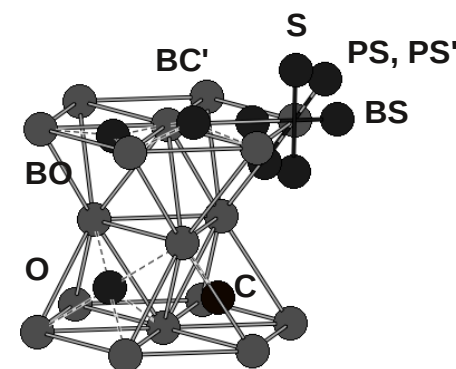
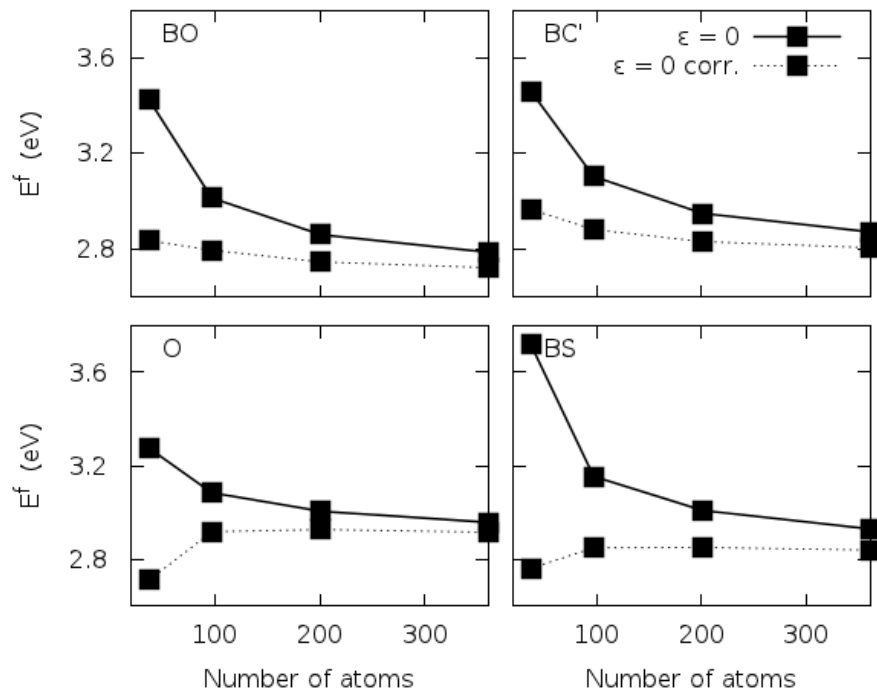


Calculs ab initio :

- Code PWSCF
- DFT, fonctionnelle GGA
- Base d'ondes planes
- Pseudo-potentiel ultra-doux



## Formation de l'auto-interstitiel Zr HCP : calculs à volume constant



Correction élastique :

- Convergence accélérée pour tous les types de défauts
- Petites tailles de boîte : effets de polarisabilité ( $P_{ij} = P_{ij}^0 + P_{ijkl}^1 \epsilon_{kl}$ )
- ➔ **Calculs convergés à 97 atomes (< 0,07eV)**

# I. Méthode correctrice pour les défauts neutres

## Correction des calculs menés à contrainte nulle :

Ajout de la contribution due à la **déformation homogène de la boîte de simulation** :

$$E_{\epsilon} = \frac{V}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} - P_{ij} \epsilon_{ij}$$

Mesure du dipôle élastique :

- A partir de la déformation homogène ( $\sigma_{ij}=0$ ) :

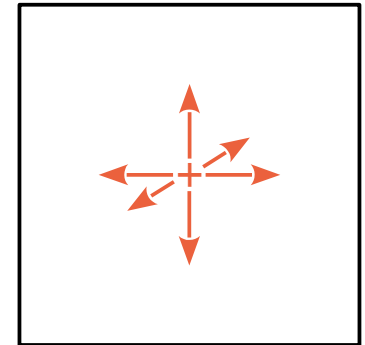
$$P_{ij} = V \lambda_{ijkl} \epsilon_{ij}$$

Lien entre grandeur calculées à  $\epsilon = 0$  et  $\sigma = 0$  :

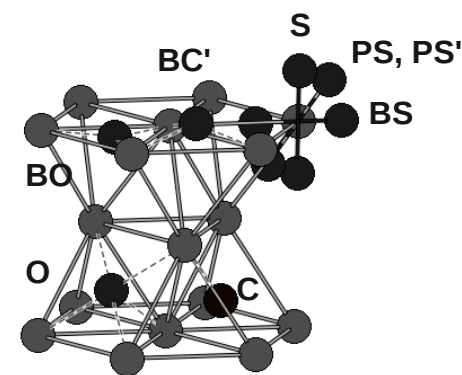
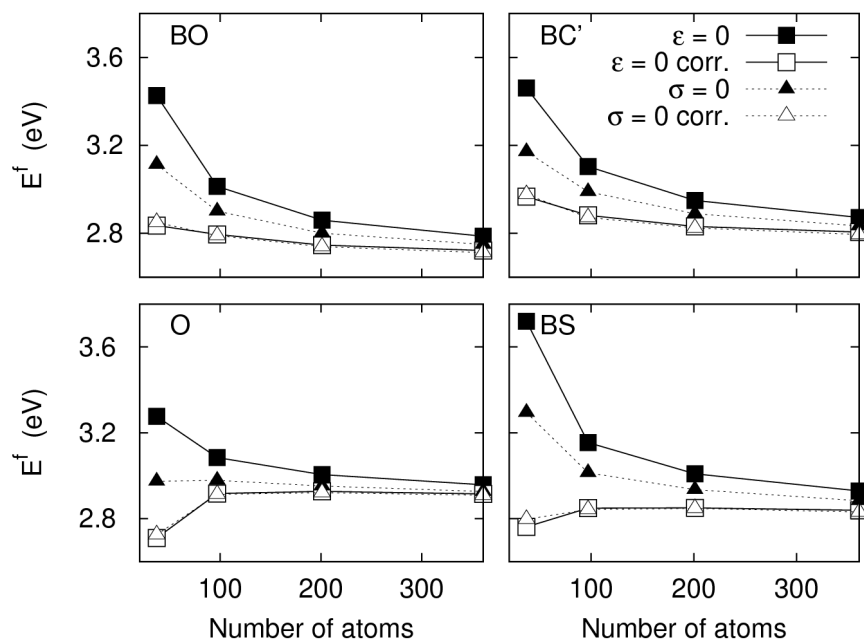
$$E_{\sigma=0}^{DP} = E_{\epsilon=0}^{DP} - \frac{1}{2V} S_{ijkl} P_{ij} P_{kl}$$



Terme lié à la relaxation homogène  
De la boîte de simulation



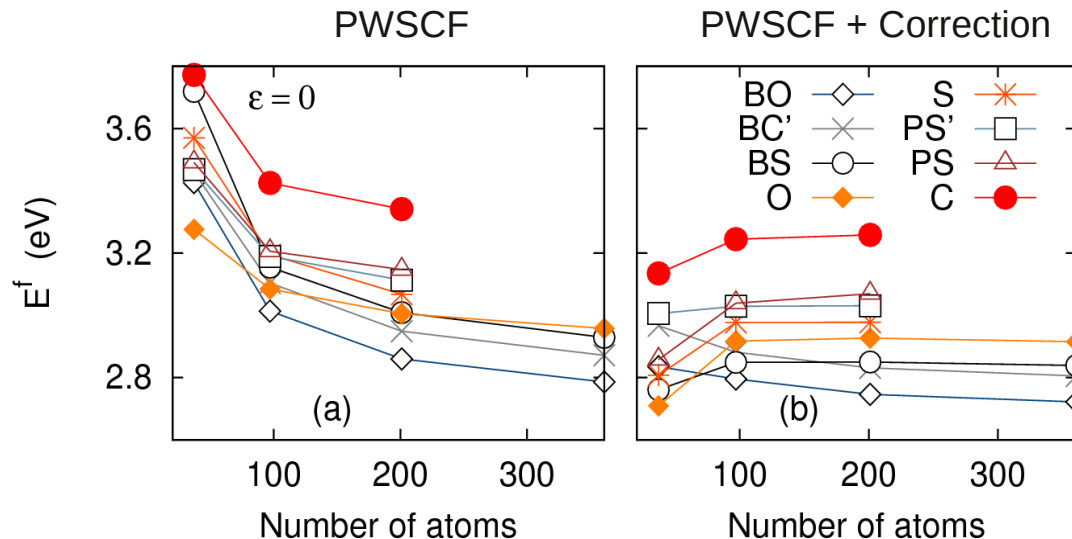
## Formation de l'auto-interstitiel Zr HCP : comparaison $\epsilon=0$ / $\sigma=0$



Correction élastique :

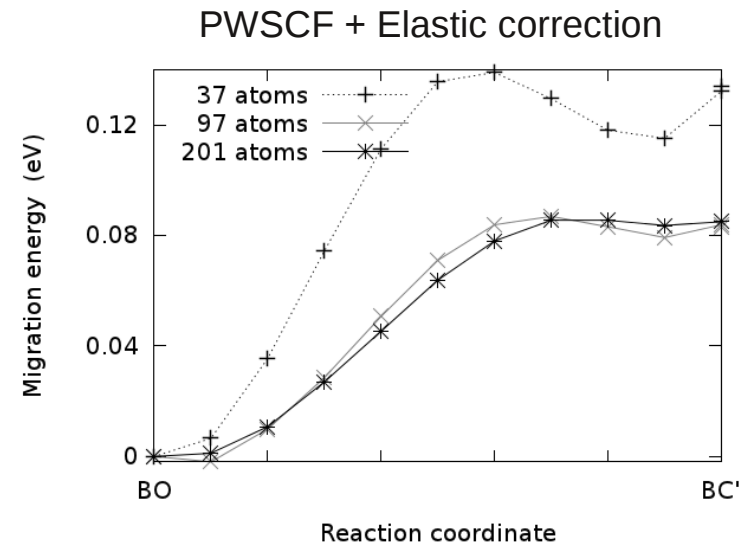
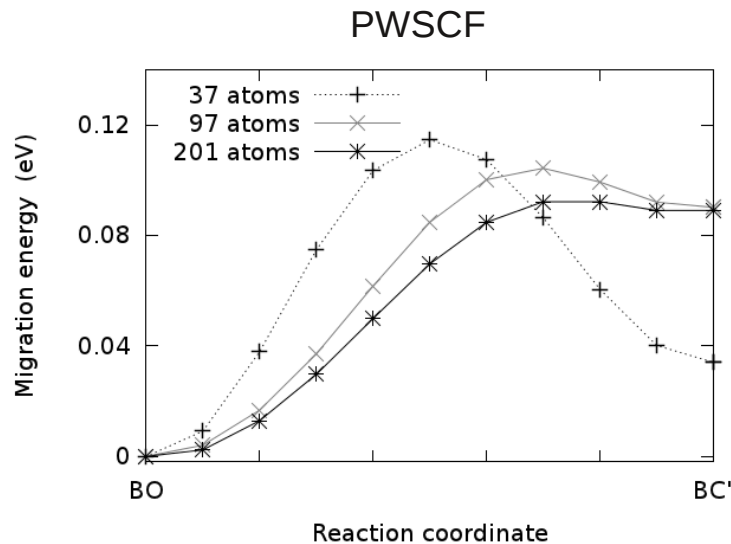
- **Résultats corrigés qui coïncident** dans les deux cas, et qui convergent toujours **plus rapidement qu'à contrainte nulle**
- ➔ **Il n'est pas nécessaire de faire les calculs à contrainte nulle** : volume constant, et on corrige

## Stabilité de l'auto-interstitiel dans Zr HCP :



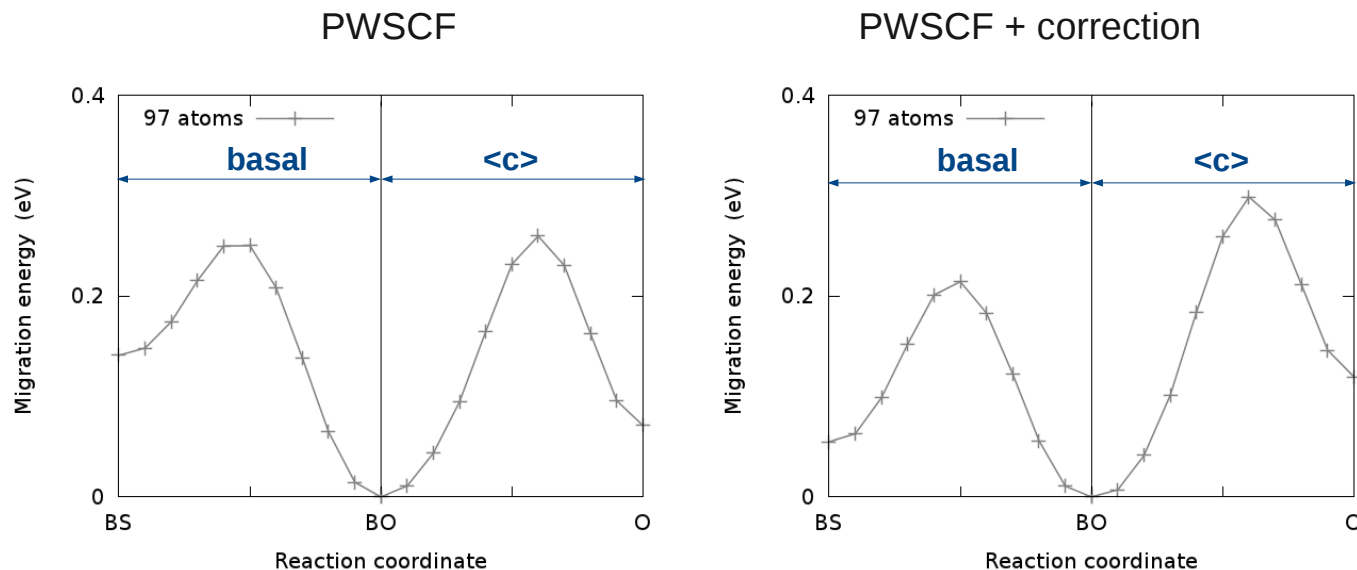
- **Convergence améliorée** avec la correction élastique
- **Inversion O/BS** récupérée dès 97 atomes
- Configurations les plus stables : **BO, BC' , BS et O**
- Convergence suffisante à **97 atomes**

## Migration de l'auto-interstitiel : BO – BC'



- Méthode NEB
- Données *ab initio* : **fort effet de taille de boîte** sur la position du col et sur l'énergie de migration ( $T^* = 935\text{K}$  ,  $163\text{K}$  et  $36\text{K}$  pour 37, 97 et 201 atomes)
- **Correction élastique** : barrière corrigée à 97 atomes **très proche** de la barrière PWSCF à 201 atomes : **migration athermique de BC' vers BO**
- ➔ Calcul de l'ensemble des autres barrières : **97 atomes + correction**

### Migration de l'auto-interstitiel : BS – BO – O

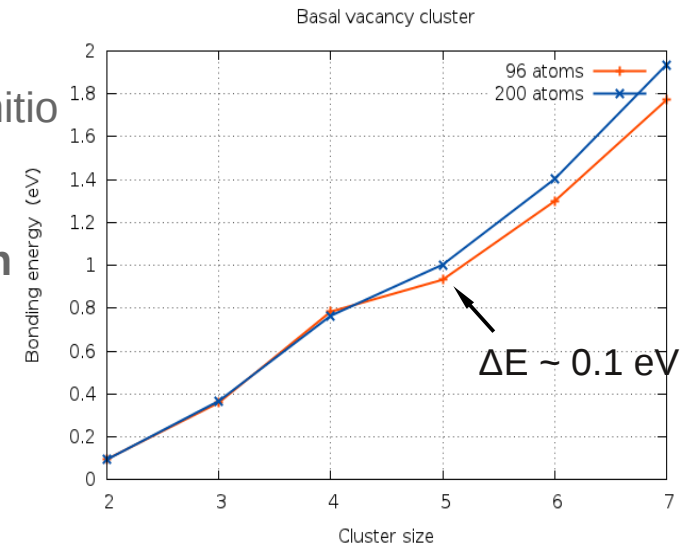


- Migration basale plus favorable que la migration selon l'axe  $\langle c \rangle$  : **résultat non visible sans correction élastique à 97 atomes**
- ➔ Importance sur l'**anisotropie de diffusion**, nécessité de données atomistiques quantitatives
- Autres chemins à prendre en compte pour faire une étude complète

## Ab initio / Elastic modeling for Point Defects

### Modèle élastique

- **Amélioration de la convergence** des résultats ab initio
- Post-traitement aisé des résultats atomistiques
- Autorise l'étude de **défauts de plus grande taille**
- Autorise l'étude de **réseaux complexes de diffusion** avec des temps de calcul raisonnables
- Évolutions cinétiques associées



Amélioration du modèle pour les petites tailles de boîte :  
polarisabilité

Effet de contrainte sur les propriétés des défauts :

- Énergies de formation, migration, mise en solution ..
- $E(\boldsymbol{\sigma}) = E(\boldsymbol{\sigma}=\mathbf{0}) - P_{ij} S_{ijkl} \sigma_{kl}$

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

