



Nanodéfauts formés sous irradiation aux électrons dans l'aluminium

Camille Jacquelin

► To cite this version:

Camille Jacquelin. Nanodéfauts formés sous irradiation aux électrons dans l'aluminium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS570 . tel-03202480

HAL Id: tel-03202480

<https://theses.hal.science/tel-03202480>

Submitted on 20 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nanodéfauts formés sous irradiation aux électrons dans l'aluminium

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à Université Paris-Sud

Ecole doctorale n°564 Ecole Doctorale Physique en Île-de-France (EDPIF)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 12 décembre 2018, par

CAMILLE JACQUELIN

Composition du Jury :

Michaël Walls	
Chercheur, Université Paris-Sud (Laboratoire de Physique des Solides)	Examineur
Fabienne Ribeiro	
Directeur de recherche, IRSN (Laboratoire de Physique et de Thermodynamique des Matériaux)	Rapporteur
Yann Le Bouar	
Directeur de recherche, CNRS/Onera (Laboratoire d'Etude des Microstructures)	Président
Daniel Brimbal	
Ingénieur matériaux, Framatome	Examineur
Maylise Nastar	
Directeur de recherche, CEA Saclay (Service de Recherche de Métallurgie Physique)	Directeur de thèse
Estelle Meslin	
Chercheur, CEA Saclay (Service de Recherche de Métallurgie Physique)	Encadrante

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer ce manuscrit de thèse. Yann Le Bouar comme rapporteur et président, Fabienne Ribeiro comme rapporteur, Mickaël Walls et Daniel Brimbal comme examinateurs. Merci pour vos questions, vos remarques, et vos commentaires durant cette soutenance, qui m'ont paru d'une grande richesse scientifique et surtout axés sur la compréhension et l'amélioration de ce travail. Merci également pour votre patience et votre réactivité.

Je souhaite remercier François Willaime et Jean-Luc Béchade, qui se sont succédés à la tête du Service de Recherche de Métallurgie Physique (SRMP), pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Un grand merci également à Patricia Matysiak et Martine Loge pour tous les aspects liés au secrétariat et à l'administration, toujours avec enthousiasme et gentillesse.

J'ai eu la chance durant ces trois ans d'être encadré par trois spécialistes, chacune dans leur domaine. Merci à Maylise Nastar, Chu Chun Fu et Estelle Meslin pour leurs explications, leur aide, leur dynamisme, leur disponibilité et leur patience. Leurs connaissances groupées m'ont permis de découvrir l'aluminium à différentes échelles, de l'atome par les calculs *ab initio* aux défauts nanométriques observables par MET, en passant par la mise en place d'un modèle liant les premiers amas de défauts aux défauts étendus de plus grande échelle. J'espère que ce travail vous a permis de découvrir autant que moi la joie d'une étude multi-échelle et que d'autres études confrontant expérience et simulation verront le jour à la suite de ce travail.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu exister sans accès aux Microscopes Electroniques à Transmission Haute Résolution. Merci à Paul Haghi-Ashtiani du laboratoire MSSMAT de l'Ecole Centrale Paris (ECP), à Thierry Epicier du laboratoire CLYM de Lyon et Romain Soulas du laboratoire LITEN à Grenoble pour nous avoir ouvert leurs portes, pour leur disponibilité et leur aide tout au long des expériences d'irradiation. Un grand merci à Cédric Baumier de nous avoir permis d'utiliser le MET et le porte échantillon chauffant de JANNuS Orsay lorsque celui du SRMP n'était pas disponible.

Un grand merci à Brigitte Descamps pour ses explications sur le MET et l'électropolissage, sa joie et sa bonne humeur contagieuse pour chaque discussion que nous avons eu. Merci également à Anne-Hélène Puichaud, pour son aide sur le logiciel Origin et pour sa bonne humeur lors de nos discussions sur les barres d'erreurs et les incertitudes et sur de nombreux autres sujets. Je souhaite remercier tout particulièrement Thomas Schuler, pour son aide sur le logiciel Gnuplot et pour son aide sur de très nombreux sujets, en passant de la construction de Wulff à la multiplicité géométrique des configurations les plus stables. Je remercie Thomas Jourdan pour son aide et sa gentillesse ainsi que sa grande disponibilité pour répondre à mes questions sur la paramétrisation du code CRESCENDO. Je remercie également Mihai-Cosmin Marinica et Alexandra Goryaeva pour leurs calculs *ab initio* sur les amas d'interstitiels dans l'aluminium et leurs explications claires et précises, qui apparaissent d'ailleurs dans ce document. Enfin, un grand merci à ma marraine, Camille Flament, qui non seulement partage ce beau prénom mais également un sujet de doctorat portant sur l'aluminium et son comportement sous irradiation.

Merci à tous les membres du SRMP ; Claire Berthier et Jean-Paul Crocombette pour leur humour et leurs discussions toujours enrichissantes sur les enfants et la politique du CEA ; Marie Landeiro Dos Reis et Thomas Soyez pour les footings dans la forêt aux alentours du CEA ; merci à Denise Carpentier pour son aide sur les flux de défauts ponctuels sous irradiation, mais surtout pour sa douceur et son soutien au cours de la période de rédaction ; merci aussi à Anton Schneider pour sa connaissance incroyable sur les calculs *ab initio*. J'adresse enfin un grand merci aux "originels" Lisa Belkacemi (Tanemmirt i kecc !) et Elric Barbé (Que vive la Bourgogne !) qui, comme moi, ont eu la chance de faire un stage au CEA avant de pouvoir continuer en thèse. Nous sommes et resterons les trois mousquetaires du SRMP, même longtemps après avoir fini notre doctorat.

Merci à toutes les personnes du SRMP pour leur bonne humeur quotidienne, leur aide et leur gentillesse.

Je termine enfin par mes proches. Merci à mes parents et grands parents pour leurs encouragements, mes amis pour leur grande écoute et leur intérêt pour mon travail et enfin merci à Nicolas pour ton soutien sans faille et ton incroyable patience, en particulier au cours de ces derniers mois.

Table des matières

Introduction	1
1 Etude bibliographique	5
1.1 Microstructure formée par les défauts ponctuels sous irradiation dans l'aluminium	5
1.1.1 Création et évolution des défauts ponctuels	5
1.1.2 Amas de défauts ponctuels	9
1.2 Evolution de la microstructure sous sollicitations thermo-mécaniques hors irradiation	15
1.2.1 Trempes	15
1.2.2 Déformation	17
1.3 Effet des impuretés sur les amas de défauts ponctuels	18
1.3.1 Effet de l'hydrogène sur les amas interstitiels	18
1.3.2 Effet de l'hydrogène sur les amas lacunaires	19
1.3.3 Impuretés métalliques	21
1.4 Apport de la simulation pour interpréter la morphologie des défauts d'irradiation	22
1.4.1 Energies de surface de l'aluminium pur	22
1.4.2 Effet de taille finie sur la forme des cavités	24
1.4.3 Stabilité et évolution des amas lacunaires	26
Conclusion	30
2 Matériau et méthodes	31
2.1 Matériau	32
2.1.1 Composition	32
2.1.2 Préparation sous forme de lame mince	32
2.1.3 Préparation sous forme de lame FIB	33
2.2 Création d'amas de défauts ponctuels	34
2.2.1 Irradiations aux électrons dans un MET	34
2.2.2 Trempe	37
2.3 Caractérisation des défauts formés par MET	38
2.3.1 Boucles de dislocation	38
2.3.2 Cavités	41
2.3.3 Mesures d'épaisseur	42
2.3.4 Densité et taille des amas de défauts ponctuels	42
2.4 Méthodes numériques	44
2.4.1 <i>Ab initio</i>	44
2.4.2 Construction de Wulff	45
3 Modélisation des cavités dans l'aluminium	47
3.1 Forme d'équilibre théorique d'une cavité facettée	47
3.1.1 Energies de surface de l'aluminium par calculs <i>ab initio</i>	47
3.1.2 Détermination de la forme d'équilibre d'une cavité macroscopique	50

3.2	Modèle d'interaction atome-lacune	51
3.2.1	Etude <i>ab initio</i> des énergies de formation et de liaison des premiers amas lacunaires	51
3.2.2	Développement d'un modèle d'énergie d'interaction des amas lacunaires	56
3.3	Modèle atomique d'une cavité de forme octaédrique	65
3.3.1	Construction géométrique d'un octaèdre sur un réseau atomique.	66
3.3.2	Modèle atomique d'énergie de liaison d'une cavité octaédrique	70
3.4	Etude quantitative de la cavité octaédrique dans Al	71
3.4.1	Modèle discret de la cavité octaédrique	71
3.4.2	Effet des bords et des coins	81
3.5	Approximation capillaire des amas de lacunes	87
3.5.1	Configurations et énergies des amas de petite taille.	87
3.5.2	Energie d'interface effective	87
3.6	Théorie classique de la germination	89
3.6.1	Contribution des lacunes	89
3.6.2	Théorie classique de la germination sous irradiation	95
3.7	Propriétés énergétiques des amas $V_n H_m$	104
3.7.1	Etude <i>ab initio</i> des énergies de formation et de liaison des amas $V_n H_m$.	104
3.7.2	Développement d'un modèle d'interaction thermodynamique des amas $V_n H_m$	109
3.7.3	Propriétés des amas mixtes $V_n H_m$	111
	Conclusion	119
4	Caractérisation expérimentale des nanodéfauts formés dans l'aluminium	121
4.1	Caractérisation du matériau non irradié	121
4.2	Caractérisation des nanocavités	122
4.2.1	Etude des formes régulières des cavités sous irradiation	122
4.2.2	Effet du taux de dommage, de l'hydrogène et de la température sur les cavités formées sous irradiation aux électrons	128
4.2.3	Etude des formes des cavités adoptées sous trempe	140
4.3	Caractérisation des boucles de dislocation	143
4.3.1	Densité et taille des boucles de dislocation formées sous irradiation aux électrons à fort flux	143
4.3.2	Détermination du vecteur de Burgers et de la nature des boucles à faible flux.	144
4.4	Propriétés cinétiques des nanodéfauts sous irradiation <i>in situ</i>	150
4.4.1	Evolution de la microstructure	150
4.4.2	Effet de la dégradation de l'échantillon	152
4.4.3	Propriétés cinétiques des cavités	153
4.4.4	Propriétés cinétiques des boucles de dislocation	168
	Conclusion	170
5	Confrontation expérience/modélisation	
	Discussion des résultats	173
5.1	Analyse des formes des cavités	173
5.1.1	Comparaison des formes expérimentales avec la forme de Wulff	173
5.1.2	Effet de taille finie sur la forme des cavités.	176
5.2	Germination des cavités	190
	Conclusion	199
	Conclusion générale	201

A	Nature et défautage des boucles de dislocation	208
B	Energie de formation des amas I_n	212
C	Energies de formation et de liaison de petits amas lacunaires en présence de carbone	215
D	Configurations lacunaires et interstitielles	217
E	Configurations calculées pour les amas V_nH par <i>ab initio</i>	223
F	Interactions atome-lacune selon le type de lacune de l'amas V_n	225
G	Formes de croix observées par MET	229
H	Détermination expérimentale de E_I^m et E_V^m	231
I	Modèle atomique d'une cavité de forme de croix	236
J	Détermination de la concentration d'atomes d'hydrogène à l'équilibre dans le solide	241
K	Modélisation de la microstructure irradiée à l'aide du code CRESCENDO	245
	Bibliographie	248

Glossaire

AKMC : Atomistic Kinetics Monte Carlo

CFC : Cubique Faces Centrées

DFT : Density Functional Theory

dpa : déplacement par atome

DD : Dilatométrie Différentielle

DM : Dynamique Moléculaire

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

ETEM : Environnemental Transmission Electron Microscope

FIB : Focused Ion Beam

GGA : Generalized-Gradient Approximation

HR : Haute Résolution

LDA : Local-Density Approximation

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique à Transmission

OKMC : Object Kinetics Monte Carlo

PAS : Positron Annihilation Spectroscopy

PAW : Projected Augmented Wave

RGA : Residual Gaz Analyzer

VASP : Vienna Ab-initio Simulation Package

V_n : Amas composé de n lacunes

$V_n H_m$: Amas composé de n lacunes et m atomes d'hydrogène

ZPE : Zero Point Energy

Introduction

Dans le cadre de cette thèse, nous présentons une étude expérimentale *in situ* combinée à une approche théorique de l'évolution des nanodéfauts dans l'aluminium irradié aux électrons et sous trempe. Ce type d'étude est une étape indispensable pour progresser dans notre compréhension des processus de vieillissement, de modification morphologique d'une pièce et de dégradation des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion dans les métaux qui composent les réacteurs nucléaires. En particulier, la formation de cavités est en général la manifestation d'un gonflement macroscopique que l'on préfère éviter. Par exemple, le gonflement problématique de pièces internes d'un réacteur composées d'aciers austénitiques est systématiquement corrélé à la formation de cavités [1].

L'analyse post-mortem des matériaux irradiés ne donne qu'une vision partielle de l'évolution de la microstructure sous irradiation [2]. En particulier, il n'est pas possible de mesurer un taux de germination ou une cinétique de décroissance des cavités ou des précipités. Il y a cependant eu quelques caractérisations *in situ* de matériaux irradiés aux ions [3]. Cependant, les limites en résolution spatiale et la lourdeur du protocole expérimental rend l'étude des propriétés cinétiques des nanodéfauts difficile. Nous avons choisi l'aluminium parce qu'il est l'un des rares métaux à pouvoir "s'endommager" sous le faisceau d'électrons d'un Microscope Electronique à Transmission (MET). En effet, sa faible masse associée à une énergie de seuil particulièrement basse ($E_d = 16-19$ eV) [4-8] permet d'y créer des défauts directement sous irradiation aux électrons dans un MET [5]. Notons que des propriétés similaires dans le magnésium ont été récemment mises à profit pour caractériser l'anisotropie des cinétiques de croissance des cavités sur un réseau hexagonal compact dans un MET [9]. Nous avons pu ainsi mettre en place un formidable dispositif expérimental qu'est la caractérisation *in situ* Haute Résolution (HR) d'une population de nanodéfauts formés sous irradiation dans un MET. Une caractérisation des cinétiques sous irradiation à cette échelle apporte des éléments essentiels et nouveaux à la modélisation multi-échelle des matériaux sous irradiation. En effet, suivre les vicissitudes d'une cavité au cours du temps de sa naissance à sa mort nous explique les mécanismes de changement de morphologies sur un réseau atomique discret, son interaction avec les autres nanodéfauts comme les boucles de dislocation, le lien entre sa durée de vie et celles des boucles. De même, nous avons également la possibilité de suivre une population de nanodéfauts et d'obtenir par exemple des informations sur les cinétiques de leur germination.

Le choix de l'aluminium a également un intérêt technologique. Dans le secteur du nucléaire, l'aluminium fut particulièrement étudié entre les années 1960 et les années 2000. Bien que ce matériau soit transparent aux neutrons, sa faible température de fusion ($T_{fusion} = 660$ °C comparée au fer $T_{fusion} = 1535$ °C) ne permet pas son utilisation dans les réacteurs civils ($T_{réacteur} = 320$ °C). L'aluminium peut cependant être utilisé dans les réacteurs expérimentaux, de température d'utilisation plus faible ($T_{réacteur} = 35-70$ °C). De nos jours, les alliages d'aluminium ont été récemment choisis pour composer le gainage, le caisson et le casier du réacteur expérimental Jules Horowitz, en raison notamment de leur excellente transparence aux neutrons. Notre étude principalement centrée sur la caractérisation morphologique et la cinétique de germination et croissance des cavités dépasse largement les problématiques de vieillissement sous irradiation.

En effet, les traitements thermiques de trempe, la déformation plastique sévère, la rupture ductile et les cinétiques d'oxydation ont pour point commun de faire apparaître des cavités ou bulles de gaz dans l'aluminium à l'interface entre le métal et l'oxyde d'aluminium formé en surface et/ou en volume. L'ensemble de ces phénomènes est particulièrement sensible à la présence d'hydrogène dans le matériau et/ou dans l'atmosphère. C'est pourquoi, pour mieux comprendre le rôle de l'hydrogène, nous nous sommes intéressés à l'effet d'une pression partielle d'hydrogène maintenue constante dans l'atmosphère au contact de l'échantillon sur la microstructure formée sous irradiation aux électrons.

Les travaux de modélisation réalisés précédemment à ce travail ont principalement consisté à étudier par des calculs de structure électronique les énergies de surface, les énergies de mise en solution d'une lacune ou d'un atome de soluté interstitiel ou substitutionnel, les énergies de liaison de petits amas lacunaires [10, 11], de petits amas mixtes lacunes-interstitiels (H,C,O) [12] et lacunes-solutés substitutionnels [13]. Les modèles thermodynamiques développés se sont principalement consacrés au calcul de la forme d'équilibre d'une cavité macroscopique à partir de la construction de Wulff, et les effets de soluté sur la concentration d'équilibre des lacunes. A notre connaissance, les principales études cinétiques réalisées dans l'aluminium se sont appuyées sur des simulations à partir de la méthode de dynamique moléculaire (DM) pour analyser les mécanismes d'agglomération des amas lacunaires de petite taille [10, 11, 14].

Nous proposons dans cette thèse de mener en parallèle une modélisation thermodynamique et cinétique à partir de calculs *ab initio* et une caractérisation fine de la cinétique de formation des nanodéfauts avec une attention particulière portée sur les cinétiques de germination et de croissance des cavités, en y incluant leurs évolutions morphologiques.

Nous présentons tout d'abord une synthèse bibliographique sur les modèles de cinétique chimique des systèmes sous irradiation, sur les nanodéfauts formés dans l'aluminium sous irradiation, sous trempe et sous sollicitation mécanique, sur les effets d'impureté sur les microstructures formées et enfin sur les travaux de modélisation réalisés sur l'aluminium.

Nous présentons ensuite brièvement les méthodes expérimentales et les principes des calculs *ab initio* et de la construction de Wulff.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des modèles thermodynamiques des amas lacunaires et des amas lacune-hydrogène et d'un modèle de germination des cavités sous irradiation. La démarche est de s'appuyer sur des calculs DFT d'énergie de liaison d'amas et des énergies de surface pour développer un modèle d'énergie de liaison des configurations sur réseau des amas lacunaires et des amas mixtes lacune-hydrogène. A partir de ce modèle d'interaction, nous proposons un premier modèle analytique de l'énergie de liaison d'une cavité de taille finie et de forme octaédrique régulière. A partir de ce premier modèle, une étude de l'effet de taille finie sur la morphologie des cavités est réalisée. Nous introduisons également un modèle d'énergie libre des amas lacunaires et des amas mixtes lacune-hydrogène incluant les contributions des énergies de bords et de coins. Ce modèle continu est obtenu à partir d'un ajustement sur les énergies de liaison des amas les plus stables déduits d'une exploration systématique de l'espace de configuration des amas contenant jusqu'à 100 lacunes. A partir de ce modèle et du calcul du coefficient de diffusion de la lacune, nous proposons un modèle de germination des cavités sous irradiation.

Le chapitre suivant est dédié à la caractérisation expérimentale des nanodéfauts formés sous le faisceau d'électrons et sous trempe. Tout d'abord, nous nous intéressons à la morphologie des cavités et, dans le cas des cavités adoptant une forme d'octaèdre régulier, à la recherche

d'une corrélation entre la forme adoptée et la taille de la cavité. A partir d'un protocole expérimental de traitement thermique de trempe mis en place au laboratoire, ceci pour former des cavités de grande taille et également pour s'affranchir des effets des auto-interstitiels qui ne sont présents que sous irradiation, nous comparons les morphologies adoptées sous irradiation et sous trempe. Nous étudions ensuite l'effet de la température, de la pression partielle et de l'intensité du faisceau d'électrons sur l'évolution globale des boucles interstitielles et des cavités, mais également sur les morphologies des cavités quand celles-ci sont bien visibles. Enfin, nous mettons en évidence les cinétiques d'évolution de la microstructure globale ainsi que celle de nanodéfauts suivis individuellement sur le temps de l'irradiation grâce à l'observation *in situ* de l'évolution du métal sous le faisceau d'électrons.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons une confrontation directe des résultats de la modélisation avec les observations expérimentales. Nous nous attachons à utiliser au mieux les observations expérimentales pour proposer une correction de certains des paramètres du modèle d'énergie des octaèdres réguliers, ceci à partir de l'évolution morphologique des cavités. De même, la caractérisation des populations de boucles de dislocation et des cavités, mais également les observations *in situ* des cinétiques de croissance de cavité peuvent nous aider à obtenir une estimation de la sursaturation des défauts ponctuels générés sous le faisceau d'électrons.

A partir de ces premiers éléments, nous pouvons aller plus loin dans la comparaison, et discuter par exemple du rôle de la nature discrète des atomes et du réseau cristallographique sur les évolutions morphologiques des cavités ou encore comparer les résultats du modèle de germination des cavités aux temps d'irradiation, rayon du germe critique et aux taux de germination mesurés directement dans les observations *in situ*.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Dans le secteur du nucléaire, les propriétés des matériaux d'un réacteur dépendent essentiellement de l'évolution de leur microstructure sous irradiation. Des défauts étendus peuvent apparaître, et générer du durcissement suivi d'une fragilisation, une accélération de l'oxydation, du gonflement voire aboutir à la fracture du matériau. Le but de cette synthèse bibliographique est de montrer dans un premier temps comment l'irradiation peut modifier la microstructure de l'aluminium sous irradiation. L'évolution de la microstructure sous sollicitations mécaniques est étudiée puis l'effet des impuretés sur les nanodéfauts est ensuite abordé. Enfin, cette thèse reposant sur la confrontation entre les expériences et la modélisation, nous introduisons un bref résumé des approches théoriques présentées dans la littérature.

1.1 Microstructure formée par les défauts ponctuels sous irradiation dans l'aluminium

L'étude du comportement de l'aluminium sous irradiation permet de comprendre les mécanismes fondamentaux d'autres matériaux CFC comme les aciers austénitiques dans les réacteurs à neutrons rapides. De plus, les alliages d'aluminium seront utilisés comme composants de la cuve et des internes du réacteur expérimental Jules Horowitz.

1.1.1 Création et évolution des défauts ponctuels

Lors de l'irradiation d'un matériau, des particules incidentes (neutrons, ions, électrons...) sont émises et entrent en collision avec les atomes du matériau irradié. L'énergie nécessaire pour déplacer les atomes de leur site est appelée "énergie de seuil de déplacement" (E_d). Des lacunes (V) et des interstitiels (I) sont alors générés. L'énergie de seuil de déplacement E_d est plus ou moins importante selon l'orientation de l'échantillon [15]. Les valeurs données par la littérature sont comprises entre 16 et 19 eV [4-8] ce qui correspond à une énergie de faisceau d'électrons minimale de 170-175 keV pour l'aluminium [16, 17]. Cette énergie est faible comparée à d'autres métaux comme le fer ou le cuivre où les énergies nécessaires pour créer des défauts par faisceau d'électrons sont respectivement de l'ordre de 600 keV et de 400 keV [18]. L'utilisation d'un MET s'avère donc être un choix pertinent pour étudier l'évolution de la microstructure de l'aluminium sous irradiation. En effet, dans le cas d'une irradiation aux électrons, les défauts générés ne sont pas nombreux et aucune cascade n'est créée, contrairement aux irradiations aux neutrons ou aux ions¹. Le système est alors plus simple à interpréter. Le MET

1. Cela est dû à la faible énergie transmise du PKA aux atomes suivants, qui n'est pas suffisante pour les déplacer hors de leur site.

permet une observation *in situ*, c'est-à-dire en temps réel du matériau, comme cela a été récemment réalisé par Xu *et al.* dans le magnésium [9]. Cette technique permet de déterminer à la fois des propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanodéfauts formés sous irradiation. De plus, les irradiations aux électrons n'activent pas le matériau et ne génèrent pas de produits de transmutation comme l'hélium ou le silicium, contrairement aux irradiations aux neutrons et aux ions alpha [19, 20]. Enfin, les installations de microscopie électronique à transmission sont accessibles et peu coûteuses à mettre en place.

A chaque défaut ponctuel correspond une énergie de migration. Ces défauts peuvent donc diffuser plus ou moins facilement dans le matériau. Ces énergies peuvent être modifiées par de nombreux facteurs : température, flux, impuretés... Par ailleurs, les défauts ponctuels peuvent s'éliminer sur des puits comme les joints de grains, les surfaces libres ou les dislocations. Les concentrations des défauts ponctuels (C_i et C_v) évoluent au cours du temps d'irradiation, selon les équations différentielles suivantes :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = G - K_{i,v}C_iC_v - \sum_j k_{j,i}^2 D_i C_i, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = G - K_{i,v}C_iC_v - \sum_j k_{j,v}^2 D_v C_v, \quad (1.2)$$

où G est le taux de création des défauts ponctuels exprimé dans l'unité déplacement par atome par seconde (dpa/s)², $K_{i,v}$ est le paramètre de recombinaison des défauts ponctuels et $k_{j,v}^2$ est la force de puits de type j (interfaces, joints de grains, défauts étendus...) pour les lacunes. Au début de l'irradiation, l'augmentation au cours du temps de la concentration des interstitiels est identique à celle des lacunes. A une température suffisamment basse, la concentration en lacunes et en interstitiels d'équilibre est quasiment nulle car négligeable par rapport à celle induite par l'irradiation (figure 1.1). Après un certain temps, noté τ_1 , la concentration en lacunes et interstitiels est telle que le volume entier du matériau est recouvert par des volumes de recombinaison centrés autour de chacun des défauts. Chaque création supplémentaire de défaut est annihilée et la concentration en lacunes et interstitiels atteint un palier transitoire. Les défauts n'ont pas les mêmes propriétés. Les interstitiels sont plus mobiles et ont des interactions plus fortes avec les dislocations que les lacunes (effet de biais [21, 22]). Ils vont disparaître sur les puits tels que les surfaces libres, les joints de grains ou les dislocations. Pour un temps τ_2 , la concentration en interstitiels diminue fortement, et la concentration en lacunes augmente sous l'effet de la diminution des recombinaisons. L'augmentation de la concentration volumique en lacunes augmente la force motrice d'élimination de ces mêmes lacunes. Elles diffusent alors, pour s'éliminer sur les puits, mais moins rapidement que les interstitiels. C'est le temps de condensation des lacunes sur les puits notée τ_3 . Les concentrations en lacunes et interstitiels sont alors constantes et le système est stationnaire vis-à-vis de la concentration des défauts ponctuels libres. La concentration en lacunes reste cependant très importante vis-à-vis de la concentration en interstitiels. Les différentes étapes de l'évolution de la concentration en défauts ponctuels en fonction du temps sont représentées sur la figure 1.1.

2. Sous une irradiation aux électrons, il n'y a pas de biais de production et la vitesse de création des lacunes et des interstitiels libres est la même.

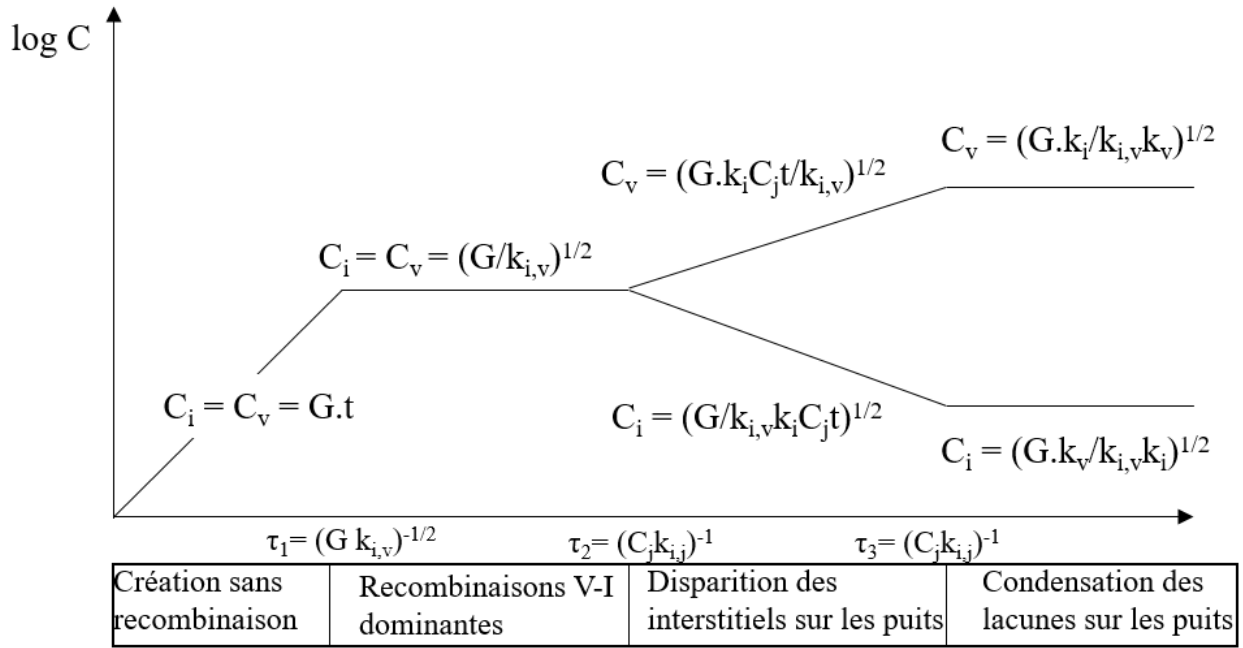


FIGURE 1.1 – Evolution de la concentration en défauts ponctuels en fonction du temps d’irradiation d’après [4].

Dans le cas où l’énergie apportée par l’irradiation est suffisante, les défauts ponctuels peuvent se former et diffuser dans le matériau. L’énergie de formation des défauts n’intervient significativement que quand la concentration des défauts ponctuels atteinte sous irradiation est du même ordre de grandeur que les concentrations d’équilibre. Dans ce cas, ces dernières ne sont plus négligeables, ce qui explique la transition vers le régime thermique. En revanche, l’énergie de formation est utile pour estimer l’énergie de migration (E^m) à partir du coefficient d’auto-diffusion. L’énergie de formation de la lacune $E^f(V)$ peut être déterminée expérimentalement par dilatométrie différentielle (DD) [23], spectroscopie d’annihilation de positons (PAS) [24] et par mesure de résistivité électrique par trempe [25]. Elle peut aussi être déterminée par des calculs Dynamique Moléculaire (DM) [26]³ ou par des calculs de structure électronique *ab initio* qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [28, 29].

L’énergie de migration de la lacune se déduit à partir de l’énergie d’activation $E^{act}(V)$ et de l’énergie de formation $E^f(V)$ par :

$$E^{act}(V) = E^f(V) + E^m(V) \quad (1.3)$$

Seeger *et al.* [30] ont calculé l’énergie d’activation en combinant le coefficient d’auto diffusion [31] aux mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) [32]. De plus, $E^m(V)$ peut aussi être déterminée expérimentalement par certaines des méthodes précédentes, comme la PAS [33], la mesure de résistivité par trempe [34] ou par irradiation [35]. En simulation, $E^m(V)$ est déterminée par des calculs de Dynamique Moléculaire [11, 27] ou en DFT par la méthode de Nudged Elastic Band (NEB) qui permet de modéliser la migration d’une lacune d’un point A à un point B [13].

3. Cette méthode repose sur le choix des potentiels interatomiques empiriques ou semi-empiriques utilisés [11, 27].

Quelques valeurs d'énergies de formation et de migration de la lacune en fonction de la méthode utilisée sont répertoriées dans le tableau 1.1.

TABLEAU 1.1 – Différentes valeurs de l'énergie de formation de la lacune $E^f(V)$ selon la méthode utilisée. PAS : Spectroscopie d'Annihilation de Positons, LDA : Approximation de la Densité Locale, GGA : Approximation des Gradients Généralisée.

$E^f(V)$ (eV)	Méthode	Référence	$E^m(V)$ (eV)	Méthode	Référence
$0,75 \pm 0,01$	DD	[23]	0,62	Diffusion + RMN	[30]
$0,66 \pm 0,02$	PAS	[24]	0,55	PAS	[33]
$0,66 \pm 0,01$	Trempe	[25]	0,65	Trempe	[34]
			0,60	Irradiation	[36]
0,68	Potentiels semi-empiriques	[27]	0,64	Potentiels semi-empiriques	[27]
0,57	LDA	[37]			
0,51;0,63	GGA-PBE	[12, 37]	0,58	NEB GGA-PBE	[13, 38]

Les énergies de formation et de migration $E^f(I)$ et $E^m(I)$ de l'interstitiel sont déterminées par certaines des méthodes citées précédemment. Expérimentalement, l'énergie de formation de l'interstitiel est déduite de la différence entre l'énergie de formation de paire de Frenkel $E^f(FP)$ déduite des expériences d'irradiation [39, 40] et l'énergie de formation de la lacune $E^f(V)$. Les énergies de formation et de migration de l'interstitiel sont répertoriées dans le tableau 1.2.

TABLEAU 1.2 – Energies de formation $E^f(I)$ et de migration $E^m(I)$ de l'interstitiel. NEB : Nudged Elastic Band.

$E^f(I)$ (eV)	Méthode	Référence	$E^m(I)$ (eV)	Méthode	Référence
3,00	$E^f(FP) - E^f(V)$		0,11-0,12	Irradiation	[41]
2,59-3,00	DM	[27]			
1,58	LDA	[42]	0,08	NEB LDA	[42]

L'énergie de migration de l'interstitiel dans l'aluminium est très faible ce qui permet à l'interstitiel de s'éliminer rapidement sur les puits prédominants tels que les dislocations, les boucles de dislocations, les joints de grains et les surfaces libres. De plus, certains puits comme les boucles de dislocation absorbent préférentiellement les interstitiels (effet de "biais" [21, 22]). En revanche, l'énergie de migration de la lacune est bien plus importante et la lacune migre plus lentement vers les puits de défauts. Les défauts ponctuels s'éliminent sur les puits cités précédemment mais peuvent également s'éliminer sur des germes présents dans la matrice, et créer ainsi des amas de défauts ponctuels.

1.1.2 Amas de défauts ponctuels

Les amas de défauts ponctuels, aussi appelés "défauts étendus", adoptent des formes de boucles de dislocation, de cavités, de tétraèdres de faute d'empilement (SFT) et/ou de bulles. Les boucles de dislocation sont des amas bidimensionnels. Les cavités, les SFT et les bulles sont des amas tridimensionnels constitués de lacunes et/ou d'atomes de gaz. Les boucles de dislocation sont étudiées dans un premier temps puis les amas de lacunes sont abordés.

Amas d'interstitiels

Le regroupement des interstitiels sous la forme d'amas 2D permet de générer des boucles de dislocation bidimensionnelles qui, à leur tour, sont des puits prédominants pour les interstitiels [21, 22]. Les amas d'interstitiels 3D ne sont pas possibles pour des raisons stériques.

Irradiations aux neutrons

Les boucles de dislocation apparaissent pour des températures d'irradiation inférieures à $0,3T_f$ (avec T_f la température de fusion) jusqu'à $0,5T_f$ [19]. Farrell [43] montre que les boucles sont de type interstitiel. Dans le cas d'un matériau pur, comme pour les cavités, la densité de boucles de dislocation augmente avec la dose [19, 43-45].

Irradiations aux ions

Les boucles sont interstitielles sous irradiation aux ions et résident sur les plans $\{111\}$ de la structure CFC [46-48]. Les boucles sont de vecteur de Burgers $\vec{b} = a/3\langle 111 \rangle$ ou $1/2a\langle 110 \rangle$ [49, 50]. Elles grossissent sous irradiation [47, 48] et ne sont pas observées au-dessus de 202°C , même sous fort flux [47]. Pour ces températures, les boucles disparaissent par émission et diffusion des interstitiels aux puits, en raison de la faible énergie de migration des interstitiels dans l'aluminium [51].

Irradiations aux électrons

Les expériences de Shiraishi *et al.* [52] et Kiritani *et al.* [53] montrent que les boucles lacunaires formées par trempe se désagrègent sous irradiation aux électrons d'énergie supérieure à 1 MeV à température ambiante, en raison de l'arrivée des interstitiels (figure 1.2). De nouvelles boucles interstitielles se forment, avec un contraste différent de celui des boucles lacunaires. La détermination de la nature des boucles, à la fois lacunaires induites par trempe et interstitielles induites par irradiation est menée parallèlement par la méthode FS/RH [54]. Elle conduit à vérifier la nature interstitielle des boucles de dislocation une seconde fois et est confirmée par de nombreux auteurs [48, 51, 55-57]. Ces boucles sont fautées⁴ [58-60] et résident sur les plans $\{111\}$ de la structure CFC.

Cependant, Yang *et al.* [61] observent pour des irradiations aux énergies d'électrons de 1 MeV deux types de boucles : 90% des boucles sont de vecteur de Burgers $1/3a\langle 111 \rangle$ résidant sur des plans $\{111\}$ et 10% sont de vecteur de Burgers $1/2a\langle 110 \rangle$. Parmi ces dernières, 36% seraient hexagonales et de nature lacunaire, tandis que 64 % seraient de morphologie elliptique et de nature interstitielle.

4. Une boucle fautée présente des fautes d'empilement sur un ou plusieurs plans $\{111\}$.

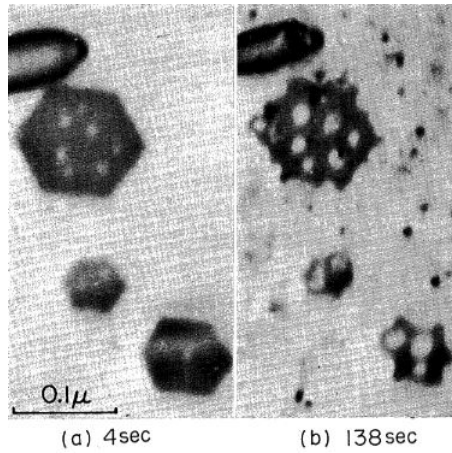


FIGURE 1.2 – Formation de boucles interstitielles sur des boucles fautées. Les boucles lacunaires sont en forme d’hexagone, les boucles interstitielles sont en forme d’ellipse.

Plus récemment, Furuya *et al.* [62] ont réalisé des irradiations aux électrons de 1 MeV *in situ* en axe de zone [110] à température ambiante dans un HRTEM. Les boucles sont montrées sur champ et sont fautées selon des plans {111}. L’étude de ces boucles par contraste de diffraction montre de nouveau qu’il s’agit de boucles interstitielles. Un exemple de ces boucles est représenté figure 1.3. Notons que la taille et la densité des boucles augmentent avec la dose.

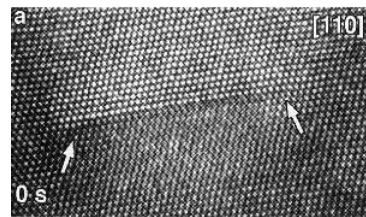


FIGURE 1.3 – Boucle interstitielle observée sous irradiation aux électrons de 1 MeV, $z=[110]$, HRMET, température ambiante [62].

Jitsukawa *et al.* [55] expliquent la croissance des boucles de dislocation par l’élimination de petites boucles de dislocation interstitielles qui absorbent des lacunes pour permettre la croissance des plus grandes boucles de dislocation. De plus, plus la boucle est grande et plus le paramètre de biais pour les interstitiels augmente [22]. Pour les petites boucles, le biais n’est pas suffisant pour l’élimination des interstitiels et la boucle absorbe des lacunes et se dissout dans la matrice. Pour les grandes boucles, les interstitiels s’éliminent alors plus rapidement sur les boucles de dislocation, accélérant leur croissance. Notons que la densité des boucles diminue avec la température.

Les amas d’interstitiels formés sous irradiation sont des boucles de dislocation majoritairement interstitielles et de vecteur de Burgers $1/3a\langle 111 \rangle$ résidants dans des plans {111}. Cependant, des boucles de vecteur de Burgers $1/2a\langle 110 \rangle$ ont également été observées. Une étude approfondie du vecteur de Burgers et de la nature des boucles est donc nécessaire dans les conditions d’irradiation de l’étude (e^- de 200 ou 300 keV).

Amas de lacunes

La précipitation des lacunes en amas est principalement un problème de croissance du germe surcritique⁵. Cette croissance n'est possible que s'il existe une autre population de puits ayant un biais plus fort pour les interstitiels que pour les lacunes. Les lacunes peuvent alors former des amas lacunaires bidimensionnels (boucles de dislocation lacunaires) ou tridimensionnels (cavités, SFT, bulles). Cependant, les boucles de dislocation lacunaires sont instables sous irradiation [53]. La différence de forme entre une cavité (ou un SFT) et une bulle vient de la compétition entre la pression interne exercée par les atomes de gaz et la force exercée par les énergies de surface du matériau. Lorsque la concentration interne d'atomes de gaz est trop importante, la pression l'emporte sur les forces liées aux énergies de surface et les amas de lacunes et/ou d'atomes de gaz deviennent sphériques. Ces nouveaux objets sont appelés "bulles". *A contrario*, lorsque les atomes de gaz sont en concentration trop faible, les amas sont facetés selon les plans les plus stables énergétiquement. Ces amas sont appelés "cavités" [19, 63] ou "SFT" [48] dans la suite de cette étude. Un SFT est de forme tétraédrique, ce qui n'est pas le cas des cavités. Des bulles composées d'atomes d'hélium produits par transmutation (n, α) ont été obtenues sous irradiation aux neutrons ou aux particules α [20, 43, 64]. **Toutefois, l'hélium n'étant pas produit lors des irradiations aux électrons de basse énergie (e^- de 200 ou 300 keV), la formation de bulles dans l'aluminium n'est pas reportée dans la suite de ce chapitre.** Les trois paragraphes suivants décrivent les propriétés des cavités et des SFT qui se forment sous irradiation aux neutrons, aux ions et aux électrons. Notons que les cavités apparaissent sous irradiation entre $0,3T_f$ et $0,5T_f$ avec T_f la température de fusion de l'aluminium (en kelvins).

Irradiations aux neutrons

Des cavités sont observées dans l'aluminium après irradiation aux neutrons ($<2.10^{22}$ n/cm²) pour des températures de 50 à 60°C. Dans la plupart des cas, les cavités sont équiaxes et facetées selon les plans {111}, parfois tronquées par les plans {100} [19, 44, 65, 66]. Ces formes sont dites octaédriques tronquées et sont le résultat de la stabilité relative des énergies de surface. Ces cavités mesurent quelques dizaines de nanomètres [19, 44, 64, 65, 67-69]. Un exemple est donné sur la figure 1.4.

D'autres formes peuvent apparaître à des tailles de l'ordre du micron (figure 1.5) lors d'irradiations à 125°C et 150°C [70]. Il s'agit de formes de cylindre faceté dans les directions $<110>$, de rectangle ou de ruban. Ces formes seraient dues à une coalescence de cavités, qui n'aurait pas eu le temps de se terminer. Les tailles et les formes des cavités sont donc sensibles à la température à laquelle est menée l'irradiation. Ces observations sont en accord avec les recuits de Houston et Jostsons [68, 71] qui montrent que les cavités (≈ 110 nm) peuvent coalescer et former des cavités allongées d'un micron de longueur, pour des recuits de l'ordre de l'heure et des températures supérieures à 300°C dans des échantillons irradiés aux neutrons à fort flux ($1,6.10^{22}$ - $2,8.10^{22}$ neutrons/cm²). Pour des échantillons irradiés aux neutrons à faible flux ($1,6.10^{20}$ - $1,5.10^{21}$ neutrons/cm²), le recuit de cavités de taille inférieure à 20 nm est observé à partir de 195°C pour des recuits d'une à deux heures [65, 66, 69, 72].

Notons que la densité et la taille des cavités augmentent avec la dose. Le nombre de lacunes générées est constant et les cavités croissent en taille, tandis que la densité augmente et la taille diminue avec le flux⁶ [19, 44].

5. Un germe surcritique est un amas qui a plus de 50% de chance de croître ou de se redissoudre dans la matrice.

6. En effet, le nombre de lacunes, et donc le nombre de germes, augmentent avec le flux. La taille des cavités diminue à cause de la densité importante du nombre de germes.

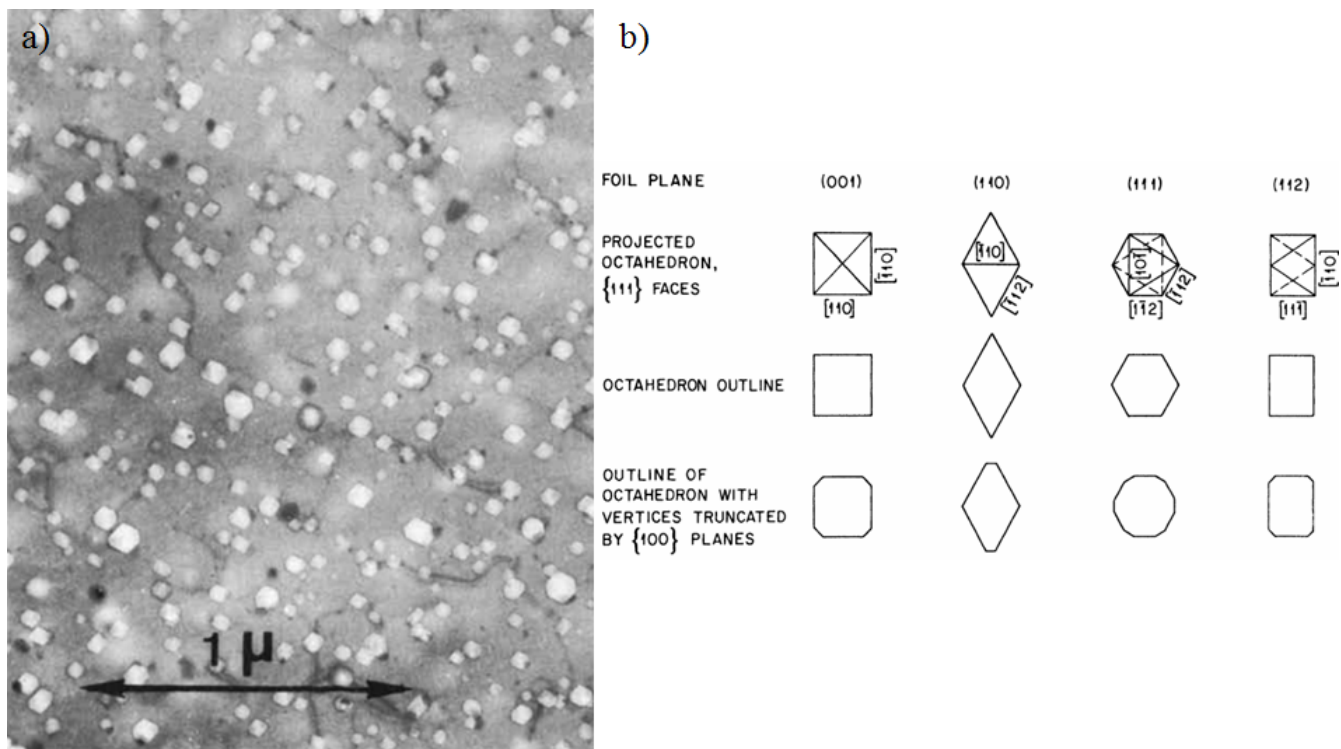


FIGURE 1.4 – a) Cavités facettées observées dans un axe de zone $z=[110]$ sous irradiation de 10^{21} neutrons/cm² par Risbet [44] et b) représentation des cavités observées dans différents axes de zone [19].

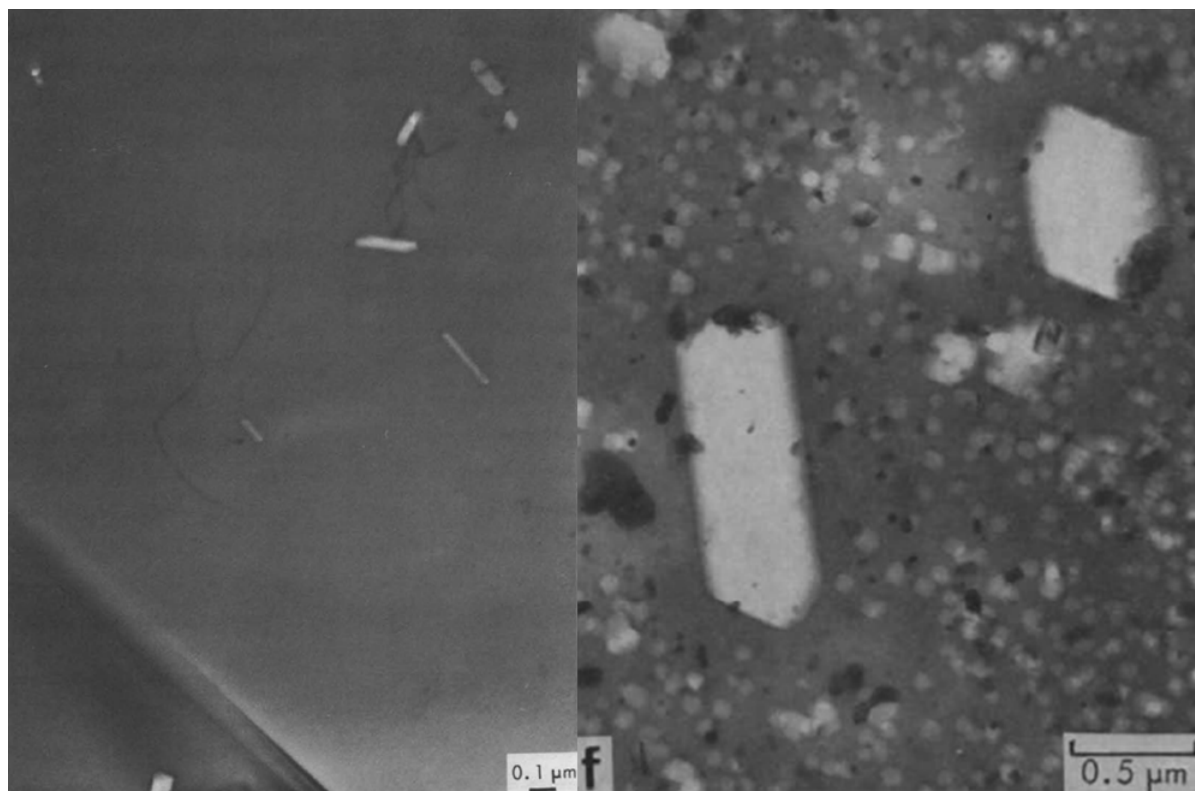


FIGURE 1.5 – Cavités allongées observées dans un échantillon selon un axe de zone $z=[110]$ après irradiation à 4.10^{20} neutrons/cm² à 100°C et 10^{21} neutrons/cm² respectivement par Packan [2] (gauche) et Houston [68] (droite) respectivement non recuit et recuit une heure à 350°C.

Le tableau 1.3 montre les tailles et densités de cavités obtenues pour différentes conditions d'irradiation aux neutrons dans la littérature.

TABLEAU 1.3 – Tailles et densités de cavités obtenues sous différentes conditions d'irradiation aux neutrons.

Flux (n/cm ²)	Température (°C)	Taille (nm)	Densité (cavités/cm ³)	Référence
3,2.10 ¹⁹	-	27	-	[67]
4.10 ²⁰	125	70	2,8.10 ¹³	[64]
	150	170	1,2.10 ¹²	[64]
1,6.10 ²¹	55	70	3,8.10 ¹⁴	[68]
1,5.10 ¹⁹ -1,6.10 ²²	55	16,1-49,5	1.10 ¹² -5,9.10 ¹⁴	[19]
2,10 ¹⁹ -3,10 ²¹	55	29,5-50,1	3,0.10 ¹² -2,4.10 ¹⁴	[44]
1,5.10 ²¹	50	33	4,2.10 ¹⁴	[69]
1,6.10 ²⁰	50-60	10-100	5.10 ¹³	[65]

Irradiations aux ions

Comme dans le cas des neutrons, les cavités formées sous irradiation aux ions sont des octaèdres facettés entourés par des plans {111} parfois tronqués par des plans {100} [20,73-76]. Les cavités ne sont pas observées pour des températures d'irradiation supérieures à 200°C [74], en accord avec les recuits des échantillons irradiés aux neutrons. Le déplacement du pic de gonflement de $0,37 T_f$ obtenu sous irradiations aux neutrons à $0,45 T_f$ dans le cas des irradiations aux ions est attribué au taux de dommage bien plus important dans le cas des ions, ce qui déplace le pic de gonflement à des températures plus élevées. De plus, la densité et la taille des cavités augmentent avec la dose, en accord avec les observations de Packan dans le cas d'irradiations aux neutrons [2, 19].

Irradiations aux électrons

Les cavités sont observées pour des irradiations aux électrons de 225 MeV [77]. Les cavités sont facettées et équiaxes, sauf certaines qui sont allongées. Les tailles de cavités sont comprises entre 20 et 30 nm et présentent des densités comprises entre 1 et 11.10^{18} cavités/m³ selon leur position dans le grain. Notons que ces irradiations aux électrons sont d'énergie suffisante pour générer de l'hélium dans le matériau (≈ 17 appm/dpa), ce qui peut modifier l'évolution de la microstructure sous irradiation. De nombreux auteurs se sont intéressés au comportement des boucles de dislocation sous irradiation aux électrons [52,55,78] mais peu se sont intéressés aux cavités. Seuls Yang *et al.* [61] observent une faible densité de cavités de 35 nm en taille moyenne pour des irradiations aux électrons de 1 MeV, qu'ils négligent dans la suite de leur étude.

Plus récemment, Satoh *et al* [48] ont observé pour la première fois l'apparition de SFT à la fois lors d'irradiations aux électrons de 2 MeV entre -160 et -20°C et d'irradiations aux ions Al⁺ de 60 keV entre -150 et 20°C. Le nombre de SFT décroît tandis que la température d'irradiation augmente. L'observation de SFT dans l'aluminium est surprenante car l'énergie de faute d'empilement de l'aluminium relativement importante (166 mJ/m²) est le plus souvent invoquée pour expliquer l'absence de SFT à plus haute température comparé aux autres métaux CFC, comme le cuivre ou le nickel, qui ont des énergies de faute d'empilement plus faibles (respectivement 45 et 125 mJ/m²) [79].

Le fait que des SFT se forment pour de faibles températures sous fort flux est relié aux fortes concentrations de lacunes générées dans ces conditions, contrairement aux irradiations à plus forte température, où un plus grand coefficient de diffusion et une plus faible force motrice de germination aboutit à la formation de moins d'amas de défauts ponctuels. Des exemples de SFT obtenus sous ces conditions sont représentés sur la figure 1.6. En revanche, les SFT ne se forment pas sous irradiation à haute température (supérieure à 20°C). Notons que les SFT ne devraient donc pas apparaître dans les conditions de température usuelle des réacteurs.

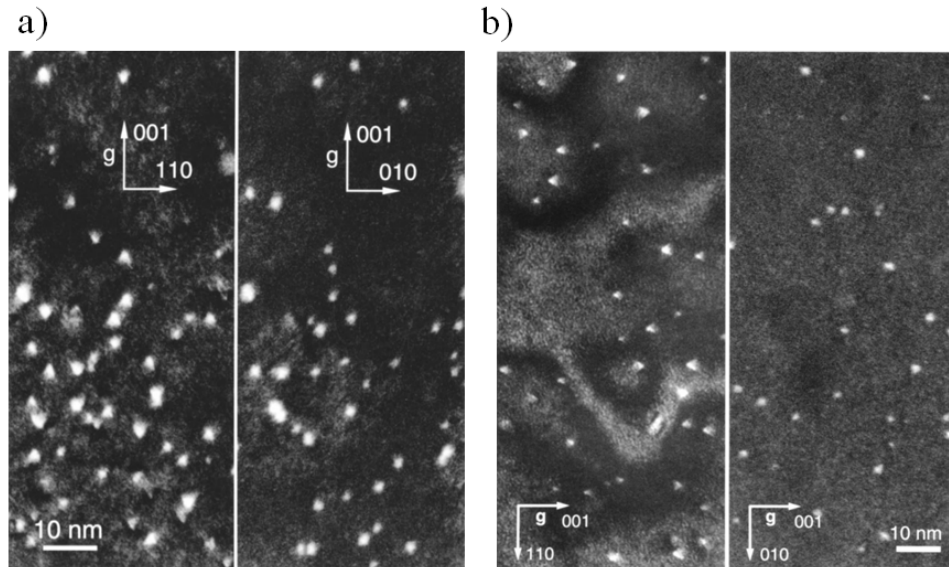


FIGURE 1.6 – SFT observés lors d’irradiations a) aux électrons 2 MeV à faible température, $1,4 \cdot 10^{-2}$ dpa/s, $T = -160^\circ\text{C}$ b) aux ions Al^+ de 60 keV à -153°C .

A notre connaissance, aucune étude n’a encore porté sur les cavités formées sous irradiation *in situ* aux électrons dans de l’aluminium pur. De plus, les cavités observées sous irradiation ont toujours été observées *ex situ*. L’étude d’une microstructure sous irradiation implique la prise en compte des propriétés thermodynamiques mais aussi cinétiques. Une observation *in situ*, accessible par l’utilisation de la microscopie électronique à transmission, permet de mieux appréhender le rôle de la thermodynamique et de la cinétique sur la formation des cavités et des boucles de dislocation. De plus, les cavités adoptent des formes non tronquées bordées par des surfaces $\{111\}$ et tronquées bordées par des surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$ [2]. Il est donc nécessaire de déterminer la forme d’équilibre pour comprendre l’effet de l’irradiation sur la morphologie des cavités.

1.2 Evolution de la microstructure sous sollicitations thermomécaniques hors irradiation

L'évolution de la microstructure des matériaux est d'un intérêt majeur dans le secteur du nucléaire mais concerne de nombreux autres domaines d'application des matériaux. En effet, sous contrainte hors irradiation, une forte quantité de lacunes peut être générée. Ce travail peut donc répondre à des questions technologiques sur l'oxydation [80], la fissuration des matériaux [81] ou l'étude des nanoagrégats [82,83]. Le comportement de l'aluminium soumis à d'autres forces extérieures que l'irradiation doit donc être étudié. De plus, les études hors irradiation présentées dans cette partie ne génèrent pas d'interstitiels. Ainsi, ces études permettent d'étudier l'évolution de la microstructure contrôlée par les lacunes en l'absence des auto-interstitiels, et ainsi de mieux comprendre le comportement du matériau sous irradiation.

1.2.1 Trempe

Durant les trempes rapides, une partie des lacunes thermiques formées à haute température (T) restent piégées dans l'échantillon et aboutissent ainsi à une sursaturation de lacunes à plus basse température (T'). Les lacunes sont alors dans un état hors équilibre, et vont soit migrer vers les puits, soit s'agglomérer et former des défauts étendus en deux dimensions comme les boucles de dislocation, ou en trois dimensions, comme les cavités [84].

Les principaux défauts observés sont des boucles lacunaires, hexagonales ou triangulaires qui résident sur les surfaces {111} de la structure. Ce sont des boucles fautées (figure 1.7). Les bords des boucles de dislocation sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$. La densité de boucles fautées augmente avec la vitesse de trempe [85]. Plus la vitesse de trempe est faible, plus le gradient de température est faible et plus les boucles fautées sont stabilisées. *A contrario*, plus la vitesse de trempe est importante, plus la contrainte est forte et permet dans ce cas de défauter certaines boucles. Le processus de défautage des boucles est présenté en détail dans l'annexe A.

La densité des boucles diminue tandis que la taille des boucles augmente avec la température du bain de trempe [58]. Les boucles n'apparaissent pas pour des températures de bain supérieures à 80 °C et la densité de boucles augmente avec la vitesse de trempe. Le calcul de la taille des germes montre également que la taille du germe critique des boucles augmente rapidement en fonction de la température du bain, ce qui explique pourquoi les boucles ne sont pas observées au-delà d'une certaine température.

Les cavités sont observées pour la première fois sous trempe en 1963 [87]. La taille des cavités varie entre 1,5 et 5 nm. Les cavités sont des octaèdres bordés par des surfaces {111} très stables, comparés aux autres surfaces [63]. La détermination de la forme des cavités est observée sur la figure 1.8.

Des cavités allongées sont également observées par Westmacott après avoir trempé un échantillon chauffé à 650°C dans une solution de CaCl₂ chauffée à 100°C [88]. Elles sont en faible densité. Ces cavités sont certainement des cavités dont la coalescence n'a pas aboutie à la forme observée par Kiritani *et al.* De plus, ces cavités sont toujours associées à une inclusion.

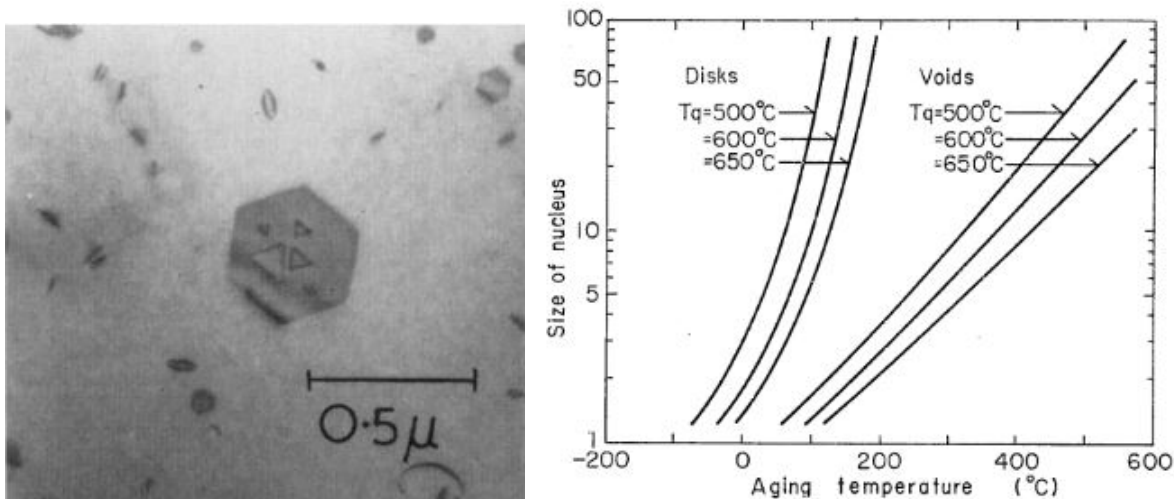


FIGURE 1.7 – a) Boucle fautée sur plusieurs plans {111} obtenue dans un alliage Al-1%Mg trempé [86]; b) Taille critique du germe des boucles lacunaires et des vides en fonction de la température du bain [58].

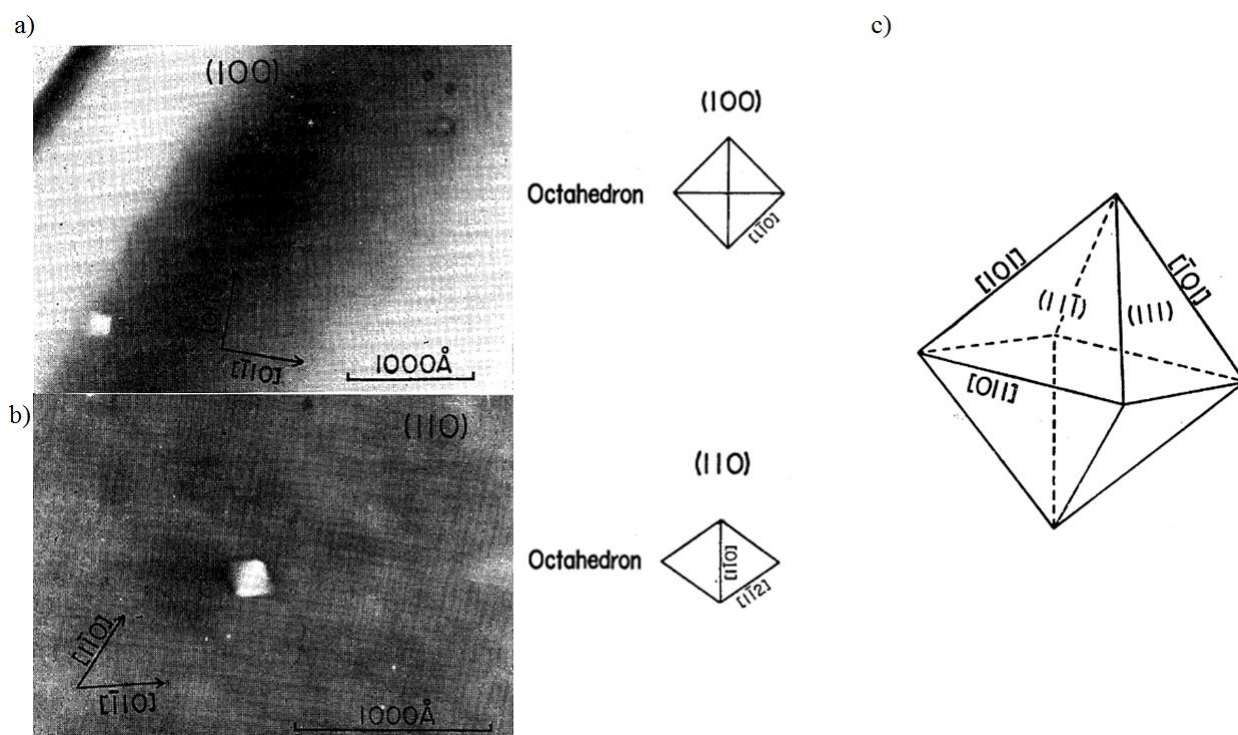


FIGURE 1.8 – Cavités observées par Kiritani en axe de zone a) $z=[100]$, b) $z=[110]$. c) Représentation en 3D de la forme de la cavité observée, $T = 600^{\circ}\text{C}$, $T' = 40^{\circ}\text{C}$.

Les effets des différents paramètres de la trempe sur la formation des cavités sont étudiés par Kiritani *et al.* [58]. La densité de cavités augmente avec la température de trempe⁷ jusqu'à la température de fusion, dû à l'augmentation de la concentration en lacunes avec la température. La densité de cavités augmente également avec la vitesse de trempe entre 1.10^4 °C/s et 1.10^5 °C/s mais diminue légèrement pour Shimomura dans cet intervalle [58, 89]. Notons que les lacunes sous trempe peuvent créer deux types d'amas lacunaires, les boucles et les cavités.

7. La température de trempe (T) correspond à la température du four, tandis que la température du bain correspond à la température finale de trempe (T').

De plus, la densité de cavités formées diminue fortement pour de "faibles" vitesses de trempe ($< 1.10^4$ °C/s). Notons que la densité est toujours inversement proportionnelle à la taille.

Les calculs de dynamique moléculaire de Shimomura *et al.* [14] montrent que les amas de lacunes dans l'aluminium trempé devraient être des tétraèdres de fautes d'empilement (SFT), comme observé dans l'or et le nickel. Ces calculs sont expliqués plus en détail dans le paragraphe 1.4. Ils ne sont cependant pas observés sous trempe mais sont formés si l'aluminium est contraint mécaniquement, car la déformation augmente fortement la concentration en lacunes.

Plus récemment, Ono et Kino [90] ont montré que les cavités pouvaient également prendre une forme délimitée par des plans $\{111\}$ et $\{100\}$ par émission thermique de lacunes par les coins de la cavité. Par ailleurs, une étude récente parue en 2016 montre que les cavités formées sous trempe peuvent être tronquées par des plans $\{100\}$ [17] (figure 1.9). Ces auteurs réalisent des trempes entre 550°C et la température ambiante et s'intéressent au mécanisme de rétrécissement des cavités trempées sous irradiation aux électrons et en température. Les cavités rétrécissent anisotropiquement pour adopter leur forme d'équilibre puis isotropiquement avant de disparaître par émission de lacunes.

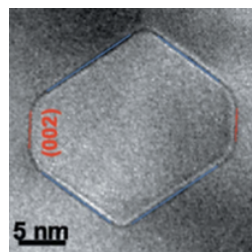


FIGURE 1.9 – Cavités formées par trempe entre 550°C et la température ambiante, observation en $z=[110]$ [17].

1.2.2 Déformation

Le matériau est déformé jusqu'à la fracture et les bords de la fracture sont alors suffisamment minces pour permettre l'observation au MET. Le résultat le plus important est l'apparition de SFT dans l'aluminium par Mukouda *et al.* [91] alors que les SFT n'avaient jamais été observés auparavant dans ce matériau, que ce soit par irradiation ou trempe. Ce phénomène a été observé pour toutes les températures de déformation entre -270 et 100°C. L'apparition de ces défauts serait expliquée par l'augmentation de la concentration de lacunes générée par la fracture [92]. Notons que la concentration locale en lacunes autour de la fracture est estimée supérieure à la concentration maximale de lacunes que peuvent induire les trempes. L'apparition de ces défauts pourraient aussi être reliée à la faible température des expériences de déformation, qui ne permettent pas ou peu la migration des lacunes. Des boucles de dislocation lacunaires sont également observées [91, 93]. Ce sont des boucles de Frank, probablement fautées, qui résident sur les plans $\{111\}$ de la structure.

L'observation de la zone montre qu'il y a peu de dislocations formées lors des expériences de fractures, notamment dans les zones contenant les SFT. Shimomura *et al.* montrent par des calculs de dynamique moléculaire que la fracture génère effectivement une forte concentration de lacunes sans pour autant induire la formation de dislocations [94]. L'observation de SFT plutôt que de cavités facettées serait donc reliée à une très forte concentration locale de lacunes et/ou un effet du champ de contrainte.

Les amas lacunaires formés par sollicitation thermo-mécanique peuvent adopter trois configurations : boucles lacunaires, SFT et cavités. Cependant, les SFT n'apparaissent que pour certaines conditions. Sous irradiation, les amas lacunaires sont majoritairement des cavités.

1.3 Effet des impuretés sur les amas de défauts ponctuels

Les impuretés sont en quantité souvent infime dans les matériaux, mais leur rôle peut être prédominant sur la formation de défauts et sur la dégradation des propriétés des matériaux. En particulier, l'hydrogène est présumé être l'un des gaz qui facilitent la formation des cavités sous irradiation aux neutrons [70], l'autre gaz étant l'hélium.

1.3.1 Effet de l'hydrogène sur les amas interstitiels

L'effet de l'hydrogène sur la formation et la croissance des boucles de dislocation sous irradiation aux électrons a été étudié par Wolfenden *et al.* [16,95] et Ono *et al.* [96]. Les échantillons d'aluminium ont été pré implantés en hydrogène par irradiation aux ions, avant d'être soumis à l'irradiation aux électrons.

Ono *et al.* pré irradient des échantillons par des ions H^+ de 15 keV entre 200 et 400 °C puis les irradient aux électrons de 200 keV à la température ambiante. La densité de boucles est bien plus importante pour le matériau pré irradié que pour le matériau sans irradiation préalable pour des températures entre -153 et 57 °C.

Pour ces auteurs, l'hydrogène est peu liant avec les interstitiels créés par irradiation et les interstitiels migrent de toute façon rapidement vers les puits. En revanche, ils postulent l'apparition de petits amas lacune-hydrogène (en raison de l'énergie élevée de liaison entre ces composants) pouvant intercepter les interstitiels, créant des recombinaisons puis des liaisons entre les interstitiels permettant la formation des boucles de dislocation interstitielles. Ces hypothèses sont confirmées par la densité constante de boucles en fonction du flux pour les échantillons pré implantés en hydrogène. L'hydrogène a donc une influence sur la densité de boucles créées sous irradiation électronique, mais pas sur la variation de la densité avec le flux, confirmant le rôle de l'hydrogène sur la formation de germes pour les interstitiels. Cependant, on peut se demander comment un site de recombinaison peut se transformer en un site de germination de boucles. Une autre explication serait de supposer que le système est dans un état transitoire. En effet, dans l'état transitoire, le ralentissement des lacunes favorise la recombinaison mais retarde aussi la formation et la croissance des boucles interstitielles en augmentant encore la différence entre le flux d'interstitiels et le flux de lacunes.

De plus, la densité de boucles augmente avec la fluence en hydrogène, permettant de générer plus de germes et donc plus de boucles sous irradiation aux électrons. Cependant, rappelons que l'implantation génère de nombreux défauts ponctuels qui peuvent également expliquer la forte densité de boucles dans le matériau pré irradié.

L'hydrogène se lierait avec les lacunes pour former des complexes V_nH_m qui piégeraient les interstitiels. il aurait donc un rôle sur la germination des amas d'interstitiels.

1.3.2 Effet de l'hydrogène sur les amas lacunaires

Farrell et King implantent 3 ppm d'hélium, 3 et 9 ppm d'hydrogène et irradient de l'aluminium aux neutrons à 125 et 150°C. L'hydrogène a peu d'influence à 125°C sur la densité et la taille des cavités. En revanche, pour les échantillons irradiés à 150°C, la densité des cavités augmente d'un facteur 10 entre l'échantillon non implanté et l'échantillon contenant 9 ppm d'hydrogène, tandis que la taille moyenne des cavités diminue de moitié. L'effet de l'hydrogène sur la densité de cavités est cependant inférieur à l'effet de l'hélium, généré par transmutation (figure 1.10). Notons que le fait d'implanter génère des défauts ponctuels en forte quantité. L'augmentation de la densité de cavités peut être un effet couplé entre la présence d'hydrogène et la forte concentration en lacunes présentes dans le matériau.

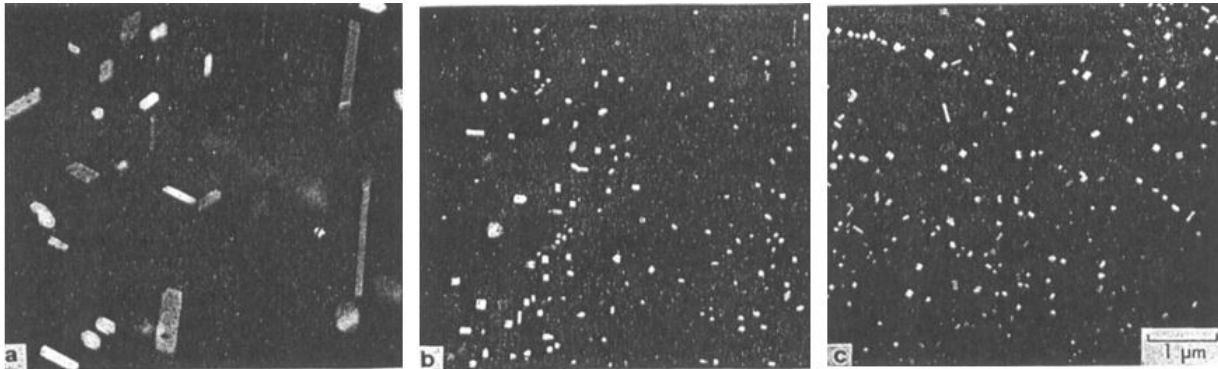


FIGURE 1.10 – Aluminium pur irradié à 4.10^{20} n/cm² à 150°C. a) Echantillon non implanté ; b) Echantillon implanté à 9 ppm d'hydrogène et c) échantillon implanté à 3 ppm d'hélium.

Parallèlement, Packan réalise des irradiations aux neutrons sur de l'aluminium contenant initialement 15 à 20 ppm d'hydrogène et sur de l'aluminium dégazé [19]. Aucun effet notable n'est observé sur la densité et la taille des cavités formées. Cela peut être dû à la faible concentration de l'hydrogène dans le matériau, trop faible pour observer un effet. De plus, l'auteur explique la différence observée avec Farrell par la différence de température d'irradiation et par le fait que Farrell *et al.* ont implanté leurs échantillons avant irradiation. D'autres études montrent que l'hydrogène ne joue pas un rôle important dans la germination des cavités sous irradiation aux ions [20, 74, 97]. L'hélium est l'élément qui contrôle la formation des cavités. En effet, l'hydrogène a un coefficient de diffusion 10^{14} fois supérieur à celui de l'hélium dans l'aluminium. L'hydrogène peut donc migrer rapidement aux puits, tandis que la concentration d'hélium augmente continuellement aux cours de l'irradiation [20]. De plus, l'hélium a une énergie de liaison très forte avec la lacune ($E^{bt}(V - He) = 2,3$ eV [98]) comparé à l'hydrogène ($E^{bt}(V - H) = 0,34$ eV [12]). Une autre explication possible est que l'hydrogène implanté se met sans doute très vite à l'équilibre vis-à-vis de l'atmosphère et ne joue donc pas de rôle sous irradiation, en raison de sa concentration d'équilibre trop faible.

L'hélium n'est pas produit sous irradiation aux électrons de basse énergie, ce qui permet de déterminer plus facilement le rôle de l'hydrogène sur les cavités et sur les interactions $H - V$ [81]. Les cavités se forment sous irradiation aux électrons d'énergie 300 keV et sous une pression de 2 Pa en H_2 à température ambiante. Xie *et al.* observent l'apparition de cavités facettées selon les plans {111} à l'interface entre l'oxyde (Al_2O_3) et l'aluminium [81]. Les observations sont les suivantes : au départ, l'interface entre l'aluminium et l'oxyde est droite et lisse. Les atomes d'hydrogène, sous l'effet de la pression partielle, s'agrègent à l'interface aluminium/oxyde. Lors de l'irradiation, de petites bulles se forment à l'interface puis se développent en grandes cavités facettées selon les plans {111}, qui sont les plans les plus stables

de l'aluminium. Elles mesurent de quelques nanomètres à 25 nm. Les plus grandes cavités se développent ensuite par coalescence⁸ en adoptant des surfaces {111} très stables. Les petites cavités adoptent également des facettes {100} et aucune facette {110} n'est observée. Pour vérifier qu'il s'agit de l'effet de l'hydrogène, d'autres expériences sont réalisées sous vide et sous azote. Aucune différence de microstructure n'est observée avant et après irradiation sous azote et sous vide. Notons que ces "cavités" ont le même nom mais ne sont pas les mêmes objets que les formes équiaxes facettées précédentes. Dans notre cas, les cavités sont des objets 3D que l'on forme à l'intérieur de la matrice tandis que pour Xie *et al.* les cavités sont des dômes qui se forment à l'interface aluminium/oxyde [81]. A température ambiante, les lacunes participent peu aux cavités, qui sont constituées principalement d'atomes d'hydrogène. Les lacunes sont présumées piégées par les atomes d'hydrogène dans la matrice.

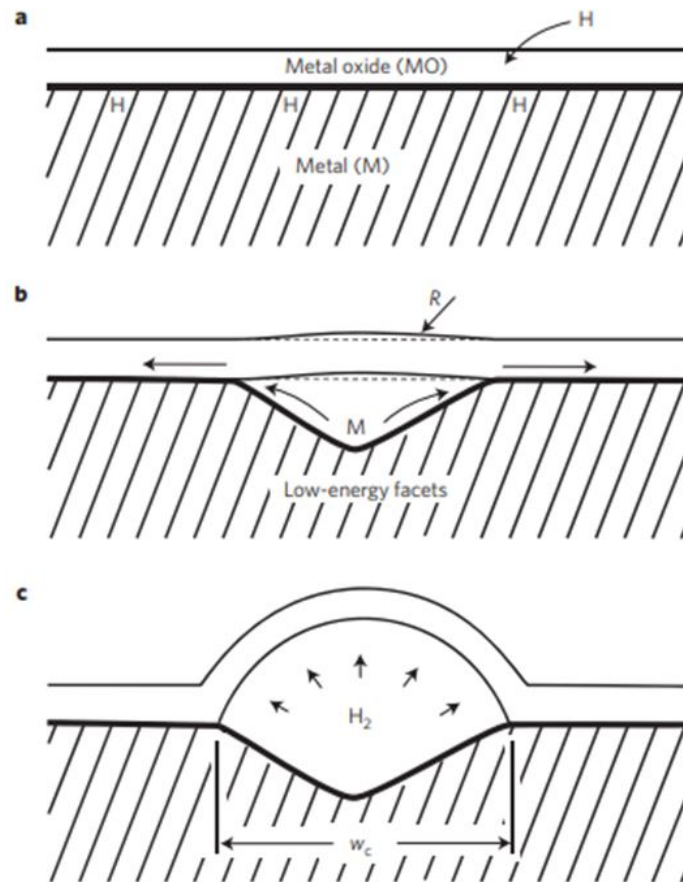


FIGURE 1.11 – Schéma représentant l'effet de la pression d'hydrogène sur la formation des cavités dans l'aluminium irradié aux électrons [81].

Sous une pression d'hydrogène, les atomes hydrogène s'agrègent à l'interface aluminium/oxyde. L'hydrogène a un rôle déterminant sur la formation des cavités à l'interface puisque sous vide, les mêmes conditions d'irradiation ne produisent pas de cavités.

L'effet des impuretés sur la formation des cavités sous trempe est étudié par Shimomura [99-101]. Les cavités se forment en présence d'air humide et d'hydrogène, mais ne se forment pas en présence de monoxyde de carbone, d'air sec, d'hélium ou de vide dans le cas de trempes dans de l'huile siliconée. Dans le cas de trempes dans de l'eau distillée, des vides peuvent également se former par réaction avec le bain de trempe. La densité de cavités créées est proportionnelle à la racine de la pression partielle en hydrogène. Un germe composé d'un hydrogène en

8. Ce phénomène est rendu possible par la déformation de l'interface aluminium/oxyde.

site octaédrique et de 4 lacunes ($H - 4V$) est déterminé comme un possible germe des cavités dans l'aluminium trempé (figure 1.12). De plus, la densité de boucles lacunaires diminue tandis que celle des vides augmente avec la présence d'impuretés [89, 102]. Les impuretés pourraient donc avoir non seulement un rôle sur la germination des cavités mais également sur la stabilité des cavités vis-à-vis des boucles.

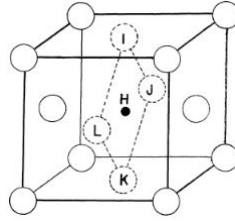


FIGURE 1.12 – Configuration de plus basse énergie d'un complexe $H - 4V$ déterminé par Shimomura et Yoshida [89].

Les impuretés gazeuses ont un rôle prédominant sur la germination des cavités sous irradiation et sous trempe. L'effet de l'hélium sur la germination des cavités est prédominant sous irradiation aux ions et aux neutrons. L'effet de l'hydrogène est démontré sous irradiation aux électrons à l'interface aluminium/oxyde et sous trempe sur la densité et la stabilité des cavités par rapport aux boucles de dislocation lacunaires. En revanche, l'effet de l'hydrogène sur la formation de cavités en volume sous irradiation aux électrons n'a jamais été étudié.

1.3.3 Impuretés métalliques

Dans l'aluminium, de nombreuses impuretés substitutionnelles métalliques résiduelles peuvent avoir un rôle sur la formation de dommage dans l'aluminium. Un certain nombre d'impuretés est dénombré selon le procédé de fabrication de l'aluminium. Les plus courantes sont le Si (produit par transmutation de l'aluminium par l'effet des neutrons thermiques), le Cr, le Cu, le Fe, le Mg, le Mn, le Ni, le Zn, l'Ag, le Ca, l'In, le Sn, le Ti, le V et le Zr. Une étude porte sur toutes ces impuretés [103] sous irradiation aux neutrons à 65-80°C et pour différents taux d'impuretés. Le Fe et le Ni n'ont pas ou peu d'effet sur les cavités et le Zn réduit la taille des cavités seulement. En revanche, le Cr, le Cu, le Mn, le Ti et le Zr réduisent la densité des cavités, et Mn supprime les cavités. De façon générale, les effets des impuretés influent sur la densité des cavités plutôt que sur leur taille, ce qui tend à faire penser que l'impureté contribue principalement à faciliter ou non la germination des cavités. En dehors du manganèse, tous ces éléments forment des précipités sous irradiation aux neutrons. La présence des précipités peut avoir un rôle important sur l'évolution de la microstructure. La discussion du couplage entre les transformations de phase et la microstructure des défauts dépasse largement le propos de ce chapitre. Notons que les interactions entre les solutés et les lacunes ont été étudiées par calculs *ab initio* pour une grande partie du tableau périodique [13].

Les expériences de trempe réalisées par Shimomura *et al.* [101] montrent que le carbone interstitiel peut avoir un effet sur la formation des cavités, en particulier sur leur germination. En effet, les auteurs montrent une augmentation de la densité de cavités dans un échantillon contenant du carbone. Le carbone proviendrait de la fusion de l'aluminium avec un creuset en graphite. Aucune cavité n'est décelée si l'échantillon est fondu dans un creuset d'alumine, et trempé en présence d'hélium. Par conséquent, le carbone est présumé avoir un effet positif sur la germination des cavités dans l'aluminium. Cependant, des trempes ont été menées sous monoxyde de carbone (CO) et très peu de cavités ont été observées [89]. De plus, les échantillons

contenant du carbone ont été trempés dans un bain d'eau distillée, ce qui pourrait permettre la présence d'hydrogène justifiant la densité de cavités observées. L'effet du carbone sur les cavités dans l'aluminium est encore incompris aujourd'hui. Afin de vérifier cette hypothèse, des calculs *ab initio* ont été menés sur les interactions carbone-lacune [12, 104]. L'énergie de liaison pour l'amas $C - (H - V)$ est particulièrement forte ($E^{bt}(C - H - V) = 0,77$ eV) comparée à l'énergie de liaison $C - V$ ($E^{bt}(C - V) = 0,18$ eV) et à l'énergie de liaison $H - V$ ($E^{bt}(H - V) = 0,39$ eV) [104]. Notons cependant que $2 \times E^{bt}(H - V) \approx E^{bt}(C - H - V) = 0,77$ eV. Le complexe $V - H_2$ serait donc aussi stable que $C - H - V$, dans le cas où les liaisons $V - H$ sont additives. Le carbone pourrait donc aider à la formation d'amas lacune-hydrogène-carbone. Cependant, Connetable et David montrent par une approche statistique que les atomes de carbone vont préférentiellement former des amas C_m sans lacune. Par conséquent, d'un point de vue strictement thermodynamique, il est peu probable que les cavités observées par Shimomura *et al.* [101] lors de leurs trempes soient formées à partir des interactions entre le carbone et les lacunes seulement. Cependant, rappelons que ces résultats sont directement dépendant du ratio entre les concentrations des différents composants.

A haute température ($T \approx 600^\circ\text{C}$), les interactions impuretés-lacunes ne sont pas dominantes. Les nombreuses lacunes générées n'interagissent pas ou peu avec les atomes d'impuretés [12]. A basse température (*i.e* lors de la trempe), les interactions impuretés-lacunes deviennent dominantes et les lacunes se piègent sur les impuretés. Il est intéressant de noter que le nombre de lacunes libres après trempe n'est pas forcément plus élevé qu'avant la trempe, et qu'un calcul du potentiel chimique de la lacune en fonction de la concentration en impureté et de la trempe est nécessaire pour répondre à cette question.

La concentration de complexes V_nX_m avec X une impureté dépend du ratio entre la quantité de lacunes et la quantité d'impuretés dans le matériau. Dans le cas simple d'amas VX , si la concentration en impureté X est très importante par rapport aux lacunes, les lacunes seront piégées par les atomes d'hydrogène et le nombre de complexes VX formés est élevé et en général égal à la concentration de X .

Cet exemple montre bien qu'il est nécessaire de comprendre les interactions entre les différents composants. Ces interactions sont très difficiles à étudier expérimentalement mais sont accessibles par calculs *ab initio*.

1.4 Apport de la simulation pour interpréter la morphologie des défauts d'irradiation

1.4.1 Energies de surface de l'aluminium pur

Le facettage des cavités est directement dépendant des énergies de surface du matériau. Les énergies de surface les plus faibles sont en théorie les plus stables, et permettent alors de prédire la forme théorique d'équilibre de la cavité. Expérimentalement, la détermination des énergies de surface est difficile, car les techniques utilisées sont basées sur la fusion des métaux et ne permettent la détermination que d'une énergie de surface globale, souvent une énergie de surface liquide-vapeur, indépendante des orientations cristallographiques [105-108]. De plus, l'énergie de surface est dépendante de la température et la couche d'oxyde d'aluminium formée en permanence sur le matériau peut affecter la mesure des énergies de surface [106]. Les valeurs d'énergies de surfaces expérimentales sont de l'ordre de $1,134$ - $1,160$ J/m² pour l'aluminium [109-111].

Une autre façon de déterminer les énergies de surface expérimentalement est d'étudier les formes d'équilibre de nanoparticules d'Al dans le vide ou de cavités dans Al. La construction de Wulff donne ensuite accès aux rapports des énergies de surface, à partir de la mesure du rapport des distances entre les surfaces concernées et le centre de l'objet. Cette méthode peut s'appliquer dans le cas de l'aluminium car le système présente des énergies de surface anisotropes. Notons que les surfaces des cavités formées dans la matrice s'oxydent plus difficilement⁹. **L'étude des cavités formées dans l'aluminium permet donc de déterminer les énergies de surface de l'aluminium pur en évitant la réaction d'oxydation.** Récemment, Zhang *et al.* ont déterminé *in situ* les rapports des énergies de surface $\{100\}/\{111\}$ dans le cadre de recuit de cavités formées par trempe entre 25°C et 150°C sous irradiation aux électrons de 200 keV, et ont obtenu pour toutes les températures une valeur stable de $\gamma\{100\}/\gamma\{111\} = 1,06 \pm 0,04$ avant disparition de la cavité (figure 1.13), indiquant une forme d'équilibre constituée majoritairement de surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$, avec les surfaces $\{111\}$ plus favorables que les surfaces $\{100\}$ en raison de leur plus faible énergie de surface [17].

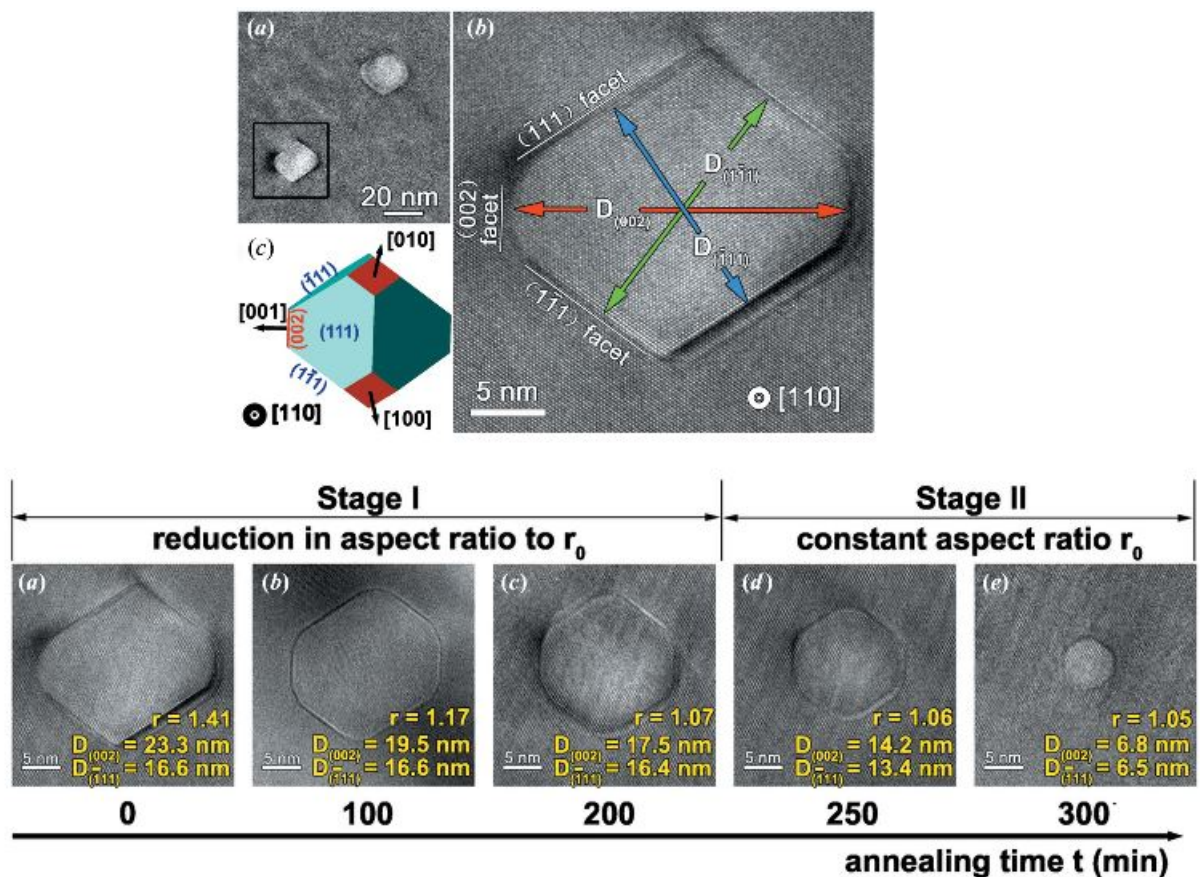


FIGURE 1.13 – Utilisation de la méthode de Wulff (haut) et évolution de l'élimination d'une cavité à 100°C (bas), MET JEOL JEM 2100F, $z=[110]$.

Ces résultats permettent de donner l'ordre hiérarchique des énergies de surface mais ne permettent pas de donner les valeurs absolues de ces énergies. De plus, les résultats dépendent de la précision des mesures et peuvent potentiellement varier en fonction de nombreux facteurs expérimentaux, comme la température, le champ de contrainte, les impuretés, le flux... Par conséquent, l'utilisation d'outils de simulation est nécessaire pour obtenir des informations sur la morphologie des cavités et discriminer les effets. Les calculs *ab initio* permettent de calculer

9. Les cavités sont essentiellement composées de vide.

directement les énergies de surface d'intérêt. Les énergies de surface calculées dans l'aluminium sont présentées dans le tableau 1.4.

TABLEAU 1.4 – Energies de surface obtenues en DFT et en potentiels empiriques (EAM).

γ_{hkl} (J/m ²)			$\gamma_{hkl}/\gamma_{111}$		Méthode	Référence
{111}	{100}	{110}	$\gamma_{100}/\gamma_{111}$	$\gamma_{110}/\gamma_{111}$		
0,81	0,90	1,03	1,11	1,27	GGA	[112]
0,98	1,06	1,16	1,08	1,18	LDA	[112]
	0,95	1,02			GGA	[113]
0,71					GGA	[114]
0,67	0,86	0,93	1,28	1,39	GGA	[115]
0,82	0,94	1,00	1,15	1,22	GGA	[116]
1,20	1,35	1,27	1,13	1,06	GGA	[117]
0,75					GGA	[118]
0,94	1,08	1,09	1,15	1,16	Pseudopotential	[119]
0,60	0,85	0,95	1,42	1,58	MEAM	[120]
0,78	0,91	1,02	1,17	1,31	LAEM	[121]
0,75	1,09	1,14	1,45	1,52	MEAM	[122]
0,63	0,85	0,95	1,35	1,51	CMD	[122]
0,91	1,00	1,11	1,10	1,23	CMD	[122]

En dehors d'une étude de Da Silva, corrigée par la suite [116, 118], les surfaces {111} sont prédites être plus stables que les surfaces {100} qui sont plus stables que les surfaces {110}. Cependant, il faut rappeler ici que les énergies de surface sont calculées pour T=0K électronique¹⁰. En particulier, la température peut diminuer l'anisotropie des énergies de surface, ce qui amène à une cavité sphérique à haute température. Cela est dû à la compétition entre la contribution énergétique et la contribution de l'entropie configurationnelle et vibrationnelle à haute température. Au-dessus d'une certaine température, l'entropie configurationnelle et vibrationnelle devient majoritaire sur la contribution énergétique, ce qui conduit à une cavité sphérique. **Les valeurs de plans de plus hauts indices n'ont pas été calculés dans la littérature, alors que ces plans peuvent également participer à la forme de la cavité.**

1.4.2 Effet de taille finie sur la forme des cavités

La construction de Wulff permet de donner la forme théorique d'une particule en fonction des rapports des énergies de surface. Cette méthode est valable et fiable pour des tailles de particules contenant plusieurs centaines d'atomes et plus, dans le cas d'un système pur [123]. Cependant, pour de plus faibles tailles, des effets de taille finie peuvent apparaître, comme des effets de bords et de coin qui peuvent contribuer de façon non négligeable dans l'énergie associée à la surface de la particule. Marks met en évidence cet effet de taille finie dans les structures CFC [124]. Marks introduit un modèle d'octaèdre tronqué, avec les deux surfaces favorables {111} et {100}, représenté sur la figure 1.14 a). Il calcule le nombre d'atomes pour chaque contribution (surfaces, bords, coins), déduit l'énergie de chaque contribution et minimise l'énergie de surface totale par rapport à ces paramètres, pour un nombre total d'atomes fixés. Cela lui permet d'obtenir, pour un nombre d'atomes donné, la fraction de chacune des surfaces, représentée sur la figure 1.14 b).

10. Le système est calculé dans l'état fondamental électronique et non atomique

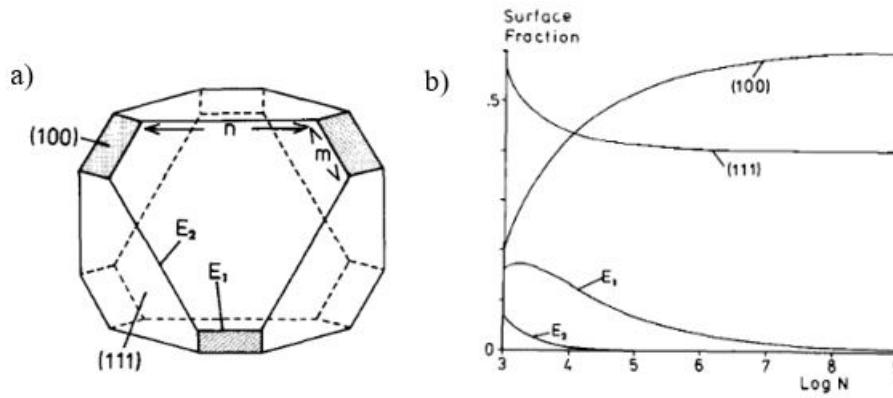


FIGURE 1.14 – a) Octaèdre tronqué présentant des plans $\{111\}$ et $\{100\}$. Les bords E_1 et E_2 contiennent respectivement n et m atomes ; b) Fraction de chaque surface en fonction du nombre d’atomes de la particule.

Les fractions des surfaces convergent bien pour de grandes tailles et les fractions des atomes de bords et de coins tendent vers 0, ce qui indique que l’octaèdre adopte la forme de Wulff aux grandes tailles. Cependant, il y a une inversion entre la surface $\{100\}$ et $\{111\}$ pour des tailles inférieures à 10^4 atomes, ce qui correspond à une particule de 6 à 10 nm selon la troncature dans le cas de l’aluminium. Les effets de bords et de coins sont donc non négligeables dans ce modèle, et les petites particules n’adoptent pas forcément la forme de Wulff.

Des études ont été menées sur des nanoagrégats d’aluminium de quelques centaines d’atomes par dynamique moléculaire [82, 83]. Des *ad* atomes sont ajoutés à un octaèdre bordé par des surfaces $\{111\}$ tronqué par des surfaces $\{100\}$. Pour une température constante ($T=400K$), les *ad* atomes diffusent rapidement sur les surfaces $\{111\}$ et s’échangent avec les atomes des bords séparant les surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$. Les *ad* atomes sont alors piégés par les surfaces $\{100\}$ et l’octaèdre tronqué devient de moins en moins tronqué. Dans ce cas, l’amas d’atomes d’aluminium croît en adoptant uniquement des plans $\{111\}$, en éliminant les plans $\{100\}$. Ce résultat peut être appliqué dans le cas d’amas lacunaires dans une matrice d’aluminium. Dans ce cas, les *ad* lacunes se comportent de la même manière que les *ad* atomes dans le cas de nanoagrégats, c’est-à-dire devraient être piégées par les surfaces $\{100\}$ après diffusion sur les surfaces $\{111\}$, ce qui devrait amener à des octaèdres bordés seulement par des surfaces $\{111\}$. Cependant, ces résultats ne permettent qu’une idée qualitative du comportement des *ad* lacunes. Il n’y a en effet *a priori* pas de raison que les énergies dans le cas d’un *ad* atome et d’une *ad* lacune soient les mêmes.

Une étude couplée entre calculs *ab initio*/dynamique moléculaire est menée en étudiant le comportement des surfaces $\{100\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$ d’amas entre 256 et 2048 atomes lors d’une simulation de refroidissement. En particulier, ces calculs montrent que les densités des surfaces (et donc leur énergies) varient en fonction de la taille de l’amas. Les surfaces $\{110\}$ ne sont jamais observées. Pour de faibles tailles d’amas ($n < 604$ avec n le nombre de lacunes), les amas sont bordés de surfaces $\{111\}$ tandis qu’à de plus fortes tailles ($n > 1120$), les amas sont bordés à la fois par des surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$ [125]. Enfin, cette étude montre que la densité atomique des surfaces $\{111\}$ ($\{100\}$) est plus petite (plus grande) que la densité atomique des surfaces infinies dans le cas de la forme de Wulff. On s’attend donc à un rapport d’énergie de surface $\gamma_{100}/\gamma_{111}$ plus élevé pour des petits amas d’atomes d’aluminium ou de lacunes que dans le cas de la forme de Wulff pour un amas de taille infini.

Les cavités de petite taille ne respectent pas forcément la forme de Wulff, qui est valide pour des cavités contenant plusieurs centaines d'atomes et plus. On peut s'attendre dans le cas de l'aluminium à des surfaces {111} plus importantes aux petites tailles qu'aux grandes tailles de cavité. Cependant, ces données se basent uniquement sur des calculs théoriques. Une exploitation expérimentale est nécessaire pour vérifier et confirmer les données des études précédentes.

1.4.3 Stabilité et évolution des amas lacunaires

Les calculs *ab initio* et de DM servent également à obtenir des informations sur les cinétiques de germination et de croissance des amas de défauts ponctuels de très petite taille (<0,5 nm). Ces petits amas ne sont pas visibles expérimentalement, car leur taille est inférieure au seuil de résolution du microscope.

L'observation d'amas lacunaires dans l'aluminium selon différentes méthodes (trempes, irradiations, déformations...) suggère que les lacunes sont attractives. Le premier amas de lacunes se compose de deux lacunes et est appelé "bilacune". Les expériences concernant l'énergie de liaison de la bilacune sont réalisées par PAS, mesure de résistivité après trempe et dilatométrie différentielle [126, 127]. La présence de bilacunes est attribuée dans un premier temps à l'observation d'un comportement non-Arrhénius de la concentration de lacunes en fonction de la température¹¹. Cette hypothèse est réfutée par des calculs de dynamique moléculaire qui montrent que l'effet non-Arrhénius provient des vibrations atomiques anharmoniques, sans que le système n'ait besoin de former des bilacunes [128]. De plus, l'énergie de liaison ($E^{bt}(1NN)$) de la bilacune 1NN (premières voisines) obtenue par calculs *ab initio* est négative (-0,06 eV à -0,08 eV [12, 128-130]) en raison de la création de liaisons très fortes générées entre les atomes premiers voisins de la lacune [128, 129]. Pour de plus grands amas, seules les équipes de Shimomura et de Wang *et al.* ont étudiées les configurations stables des premiers amas de lacunes ($n \leq 5$) par dynamique moléculaire [10, 11, 14]. Les configurations les plus stables obtenues par Wang *et al.* ont été recalculées par calculs *ab initio* et sont représentées sur la figure 1.15 a). En particulier, l'amas V_5 , appelé pentalacune, est très stable comparé aux autres configurations et est présumée être le germe prédominant des cavités dans l'aluminium. Ce résultat est en accord avec les calculs de dynamique moléculaire de Shimomura *et al.* [14]. Notons cependant que les calculs de dynamique moléculaire sont moins précis que les calculs *ab initio* et qu'ils ne reproduisent pas précisément les interactions chimiques entre les éléments. Des calculs Monte Carlo en température, **basé sur les calculs de DM qui montrent que les lacunes sont attractives pour $n < 5$** , (figure 1.15 b)) montrent que les lacunes commencent à s'agréger à partir de -73°C par absorption de lacune. Lorsque la pentalacune est atteinte, l'amas est alors immobile et ne se dissocie pas. Entre -53 et -23°C, la microstructure est composée en très forte majorité de V_1 et de V_5 . Puis, pour des températures entre -23 et 77°C, la microstructure contient de plus grands amas [10]. Cependant, les énergies de liaison totales des premiers amas inférieurs à V_5 calculées par *ab initio* sont négatives [10, 11]. La germination des cavités est alors peu probable dans l'aluminium, car la probabilité de rencontre de six lacunes et un interstitiel est extrêmement faible à des valeurs de sursaturation de lacunes réalistes.

La configuration la plus stable obtenue par calculs de dynamique moléculaire est la pentalacune, qui consiste en six lacunes remplaçant les six atomes des faces de la maille élémentaire et d'un interstitiel sur un site octaédrique au centre de la maille.

11. Dans le cas d'un comportement Arrhénius, la concentration de lacunes s'exprime par une droite dont la pente correspond à l'énergie de formation de la lacune.

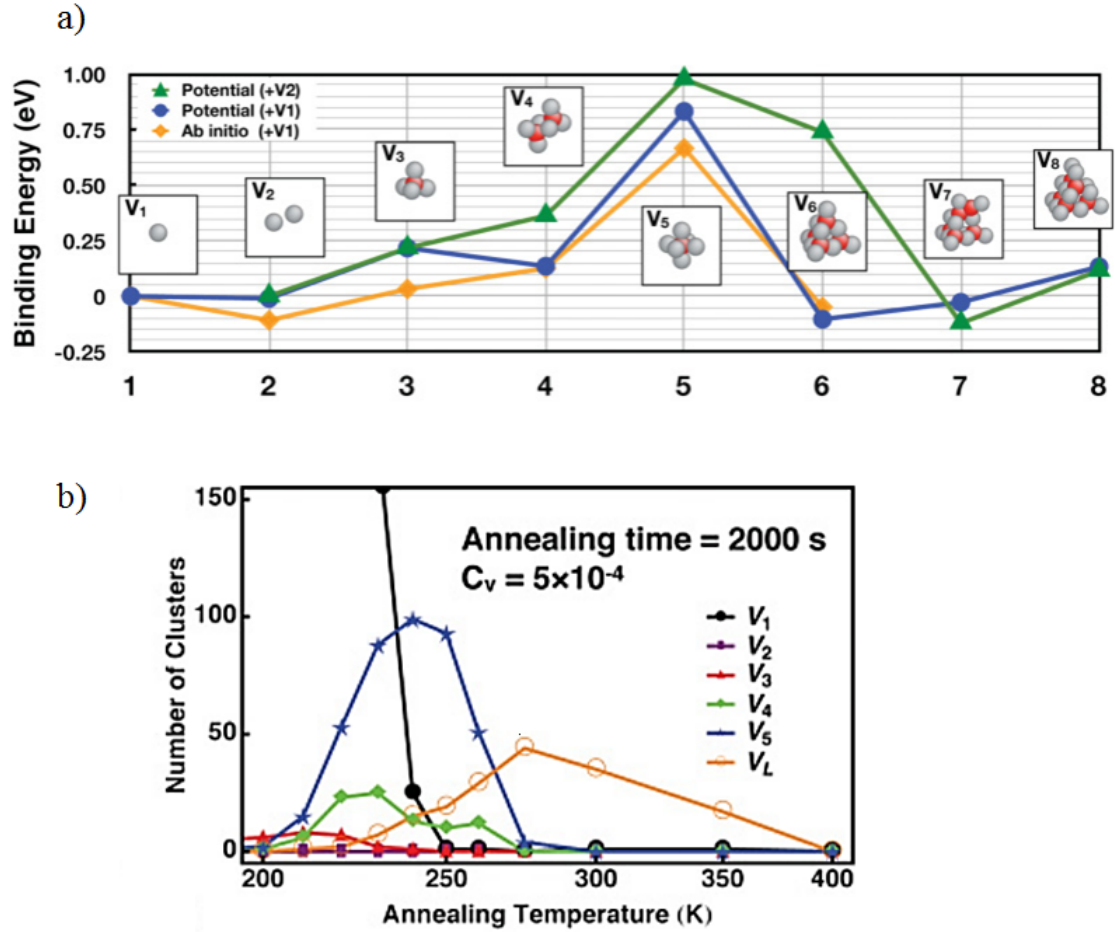


FIGURE 1.15 – a) Energie de liaison des configurations les plus stables, de V_1 à V_8 ; b) Distribution des amas après recuit en fonction de la température de recuit.

Les lacunes peuvent créer des germes dans l'aluminium sur lesquels des lacunes s'agrègent, permettant la croissance des amas lacunaires. Cependant, une incertitude existe toujours sur la forme la plus stable des amas lacunaires. Des simulations de dynamique moléculaire sont donc réalisées en considérant les SFT, les vides, les boucles fautées et les boucles parfaites [14, 131]. Il s'avère que les SFT devraient être les formes les plus probables des amas lacunaires (figure 1.16 a)), mais que la concentration en lacunes n'est pas suffisante pour compléter la transformation du germe en SFT [14], en accord avec les résultats expérimentaux. A nombre de lacunes plus important, les calculs de dynamique moléculaire montrent que la boucle fautée est l'amas le plus stable, puis la boucle parfaite devient l'amas le plus stable au-dessus d'un certain nombre de lacunes (figure 1.16). Il existe donc une barrière d'énergie qui permet de passer de la boucle fautée à la boucle non fautée (annexes B et C). Les cavités ne sont pas stables, et si les cavités existent, elles devraient se transformer en boucles de dislocation lacunaires résidant sur des plans $\{111\}$. La stabilité des boucles fautées est en bon accord avec les observations expérimentales sur l'aluminium trempé [58-60] et sur le fait que les boucles fautées peuvent se transformer en boucles parfaites [87, 102, 132] (voir annexe B). La stabilité des cavités par rapport aux boucles de dislocation peut être due à des piégeages cinétiques et/ou aux impuretés présentes dans le matériau, qui viendraient stabiliser les cavités aux dépens des boucles de dislocation.

La formation de cavités plutôt que de boucles lacunaires dans l'aluminium ne peut pas être expliquée par un argument uniquement énergétique. Elle peut cependant être expliquée par des effets cinétiques et/ou par la stabilisation des surfaces de l'amas par des impuretés.

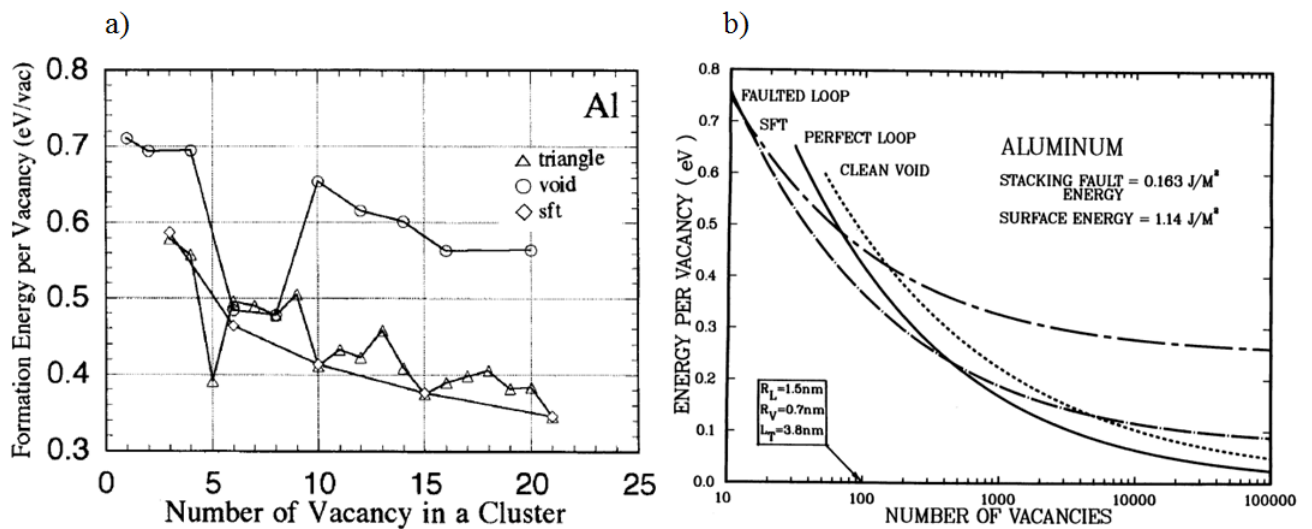


FIGURE 1.16 – a) Energie de formation d'un amas de lacunes en fonction de sa taille pour un nombre de lacunes inférieur à 21. Les triangles représentent des lacunes premières voisines uniquement sur un plan {111}; b) Energie par lacune des différentes configurations possibles pour un amas en fonction de sa taille pour un nombre de lacunes supérieur à 10.

Une autre hypothèse à la formation ou non des cavités dans les métaux serait une origine électronique et non plus élastique. Une méthode originale combinant calculs *ab initio* et dynamique moléculaire est développée par Zhang *et al.* dans ce sens [133]. Ils déterminent le germe critique n^* qui a 50% de chance de croître ou de se redissoudre dans la matrice. Les résultats donnent $n^* = 6$ ou 7 entre -73 et 327°C ce qui signifie que les cavités sont peu probables à l'équilibre dans l'aluminium. La lacune crée une "cage de liaison" autour d'elle. Cette cage correspond à une accumulation de la densité de charge entre les atomes qui entourent la lacune, due à la relaxation électronique. Cela est observé pour la lacune, mais également pour d'autres amas plus importants. Cette "cage de liaison" empêche la formation des cavités. Cependant, si une pression hydrostatique est appliquée, la taille de l'amas critique diminue et la germination des cavités est facilitée [133]. Les "cages de liaisons" dues à la densité de charge de la monolacune, de la bilacune et de la trilacune sont représentées sur la figure 1.17. Cependant, les auteurs ont basé leur théorie en considérant que l'énergie de liaison équivaut à l'énergie de formation de Gibbs. Pour ces auteurs, si l'énergie de liaison est positive, alors n^* correspond à la taille du germe critique nécessaire pour croître. De plus, l'étude des configurations les plus stables n'a pas été réalisée précisément. Par conséquent, il est nécessaire de développer une méthode basée sur une approche plus classique, la théorie classique de la germination, plus adaptée à l'étude de la germination des cavités sous irradiation. Cela permettra notamment une meilleure estimation du nombre de lacunes du germe critique ainsi que la prise en compte des interstitiels générés par l'irradiation.

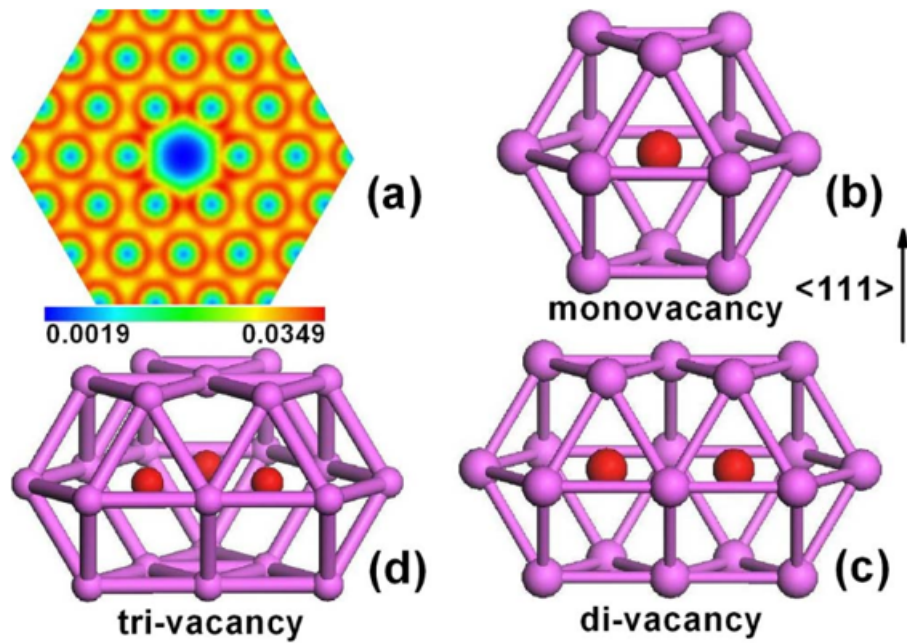


FIGURE 1.17 – Densité de charge et "cages de liaisons" dans Al. a) Densité électronique ($\text{\AA}^{-3}$) dans un plan $\{111\}$ en présence d'une lacune. La lacune induit une accumulation de densité de charge (rouge) entre les atomes autour de la lacune. Cela forme une "cage de liaison" autour des amas de lacunes. b), c) et d) sont respectivement la "cage de liaison" pour une monolacune, une bilacune et une trilacune. Les sphères rouges représentent les lacunes, et les sphères et lignes violettes représentent respectivement les atomes et les premiers voisins.

Conclusion

Sous irradiation, les interstitiels s'éliminent très rapidement sur les puits de défauts, ce qui permet aux lacunes qui migrent plus lentement de s'agréger sur des germes présents dans la matrice, composés d'impuretés et de défauts ponctuels, et permettre ainsi la croissance des amas lacunaires. Les défauts étendus sont majoritairement des boucles de dislocation pour les amas interstitiels, et des cavités bordées par des plans $\{111\}$ parfois tronquées par des plans $\{100\}$ pour les amas lacunaires. Notons que des effets de taille finie sur la forme des cavités ont été démontré par des calculs de DM et/ou *ab initio*. On peut notamment s'attendre dans le cas de l'aluminium à des surfaces $\{111\}$ plus importantes aux petites tailles qu'aux grandes tailles de cavités. Ce résultat n'a cependant jamais été confirmé expérimentalement.

La formation des cavités par rapport aux boucles de dislocation lacunaires et aux SFT peut s'expliquer par de nombreux facteurs (la présence des interstitiels et des effets cinétiques, la présence d'impuretés qui peuvent stabiliser les composants de surface, la température qui peut modifier les énergies de surface et la forte énergie de faute d'empilement dans l'aluminium). Des SFT peuvent cependant apparaître dans le cas de faibles températures et de fortes déformations du matériau. Les boucles de dislocation sont majoritairement interstitielles de vecteur de Burgers $1/3a\langle 111 \rangle$ mais des boucles de vecteur de Burgers $1/2a\langle 110 \rangle$ ont aussi été observées.

Notons que l'hydrogène est présumé avoir une forte influence sur la concentration des amas de défauts ponctuels, en particulier sous trempe et sous irradiation aux électrons de basse énergie. En particulier, la concentration des amas $V_n H_m$ dépend du ratio entre la quantité de lacunes et la quantité d'impuretés dans le matériau. L'hydrogène est présumé avoir un effet sur la germination des cavités, mais peut aussi avoir un rôle sur les bords et les coins des cavités, ce qui pourrait induire un changement de forme des cavités en présence d'hydrogène.

L'observation *in situ* de la microstructure sous irradiation peut permettre de confirmer ou non les résultats obtenus dans la littérature, et d'obtenir de nouvelles informations impossibles à obtenir *ex situ*. Notre étude porte sur les nanodéfauts et il s'agit donc de connaître les mécanismes des défauts ponctuels à l'échelle atomique, qui ne sont évidemment pas observables par microscopie. Pour cela, un modèle basé sur les interactions entre les défauts ponctuels obtenues par calculs *ab initio* est nécessaire. Les effets d'impuretés, très importants dans l'évolution de la microstructure, doivent également être pris en compte.

Chapitre 2

Matériau et méthodes

Ce travail a pour but de caractériser les nanodéfauts formés dans l'aluminium. Cette caractérisation est menée par des outils expérimentaux et numériques que l'on couple pour déterminer les propriétés des nanodéfauts. Dans la première partie, le matériau et sa préparation sous forme de lame mince et de lame FIB sont décrits. Dans la seconde partie, nous présentons les techniques expérimentales qui permettent de créer les défauts ponctuels. La troisième partie est consacrée à l'imagerie des défauts étendus : les boucles de dislocation et les cavités. Enfin, les méthodes numériques, calculs *ab initio* et construction de Wulff, sont décrites.

2.1 Matériau

2.1.1 Composition

L'aluminium est un métal dont le point de fusion s'élève à 660°C [134]. Son réseau est cubique faces centrées (CFC) et son paramètre de maille est de 0,405 nm [135]. Son rayon atomique est de 0,143 nm.

L'aluminium utilisé dans cette thèse a été élaboré par l'entreprise GoodFellow. Il est de haute pureté (99,999%) et sa composition est donnée dans le tableau 2.1. Durant son élaboration, l'aluminium a été laminé et non recuit.

Composition (ppm. m)	Al Matrice	Ca <0,020	Cr 0,111	Cu 1,550	Fe 1,480	Mg <0,005
	Mn 0,048	Si 0,008	Na 0,963	Ti 0,055	Zr 1,540	

TABLEAU 2.1 – Composition en poids de l'aluminium GoodFellow étudié après élaboration.

Les échantillons ont été reçus sous la forme de deux feuilles de dimension 25x25 mm et d'épaisseur 0,1 mm. Ils ont ensuite été préparés sous forme d'échantillons transparents aux électrons d'un MET de 200 keV par polissage électrolytique et par nanousinage à l'aide de faisceaux d'ions (FIB). Cette dernière technique a notamment été utilisée pour pouvoir utiliser le porte-objet aduro (Protochips) chauffant qui permet un très bon contrôle de la température et qui nécessite d'utiliser des e-chips (puces de type MEMS). Nous donnons d'abord les conditions de préparation des échantillons par polissage électrolytique puis nous décrivons la technique particulière de dépôt des lames FIB sur les e-chips.

2.1.2 Préparation sous forme de lame mince

La préparation des échantillons a consisté à obtenir des disques de 3 mm de diamètre et d'épaisseur inférieure à 100 nm, afin de permettre la transmission des électrons au travers du matériau. Des disques de 3 mm de diamètre ont été poinçonnés à partir des feuilles d'aluminium puis électropolés à l'aide d'une polisseuse Tenupol 5 de Struers. L'électrolyte utilisé est composé de 95% d'éthanol et de 5% d'acide perchlorique et la température de polissage est de -40°C. Nous avons choisi cette température car la viscosité de la solution est d'autant plus faible que la température est basse. Le polissage est donc plus long (≈ 15 minutes) et plus facile à contrôler. Deux jets d'acide ont été concentrés sur le centre des disques jusqu'à percer l'échantillon. La machine s'arrête automatiquement lorsqu'un rayonnement infrarouge émis d'un côté du système est détecté par un détecteur situé de l'autre côté. Les bords du trou présentent alors l'épaisseur voulue. La microstructure à ce stade est typique d'un alliage recuit, c'est-à-dire présente des grains de grande taille et une faible densité de dislocations.

2.1.3 Préparation sous forme de lame FIB

Pour accoler un échantillon sur un e-chips, une lame FIB est d'abord prélevée classiquement, c'est-à-dire qu'un dépôt de tungstène est déposé à la surface de l'échantillon par le GIS (Gaz Injection System en anglais) (observé sur la figure 2.1 a)) pour limiter la contamination des ions Gallium à la surface de l'échantillon. Les ions Gallium émis par la source permettent de creuser de chaque côté du dépôt. La lame est ensuite extraite à l'aide d'un micromanipulateur (figure 2.1 a)) puis déposée sur une matrice en céramique (SiC ou SiN) (figure 2.1 b)). Cette matrice en céramique est composée de 42 trous espacés de $30\text{ }\mu\text{m}$. Chaque trou a un diamètre de $7\text{ }\mu\text{m}$. L'intervalle entre deux trous voisins est creusé et l'échantillon est collé au niveau de ce trou (figure 2.1 c)). Ce type de système permet un très bon contrôle de la température car la membrane en céramique chauffante est robuste et inerte (figure 2.1 d)).

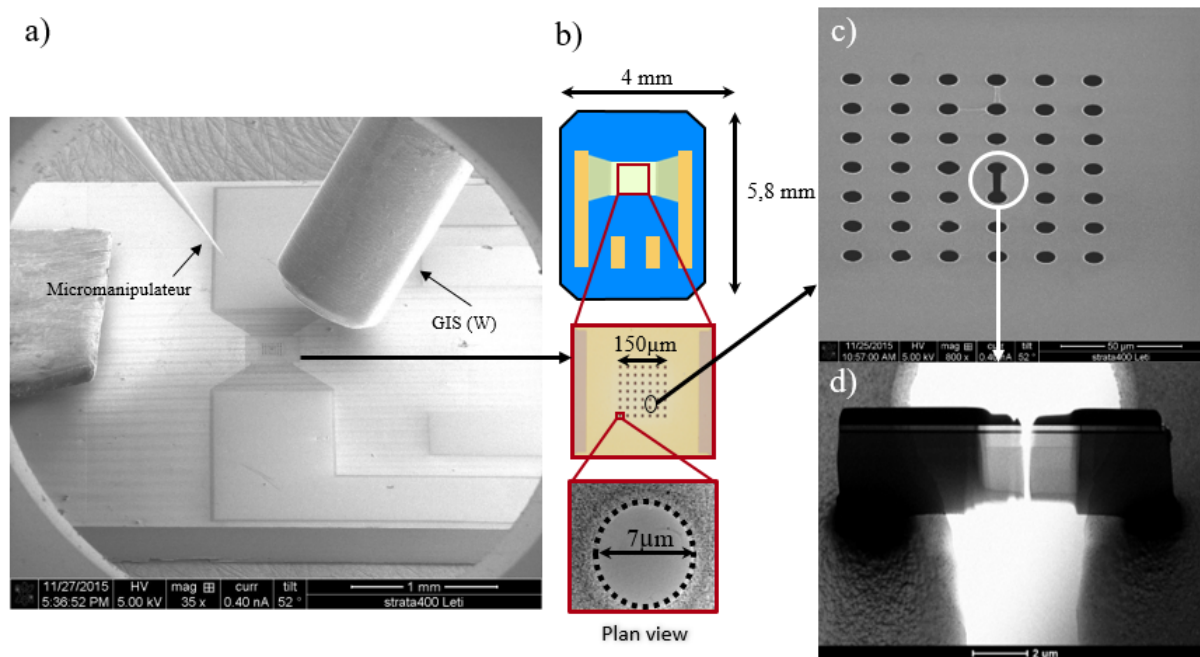


FIGURE 2.1 – Préparation et dépôt d'une lame FIB sur un e-chips (puce de type MEMS) : a) collage de la lame FIB sur le e-chips, b) coupe horizontale du chips constitué d'une membrane en céramique (SiC,SiN) chauffante, c) fossé creusé entre deux trous afin de pouvoir positionner la lame FIB, d) lame FIB positionnée entre les deux trous de la membrane.

2.2 Création d'amas de défauts ponctuels

2.2.1 Irradiations aux électrons dans un MET

Nous utilisons deux méthodes dans cette thèse : la méthode *in situ* et la méthode *ex situ*. La première méthode permet de créer des défauts directement dans le MET, la faible masse de l'Al le permettant. Des séries d'images ont été réalisées. L'intervalle de temps est précisé sur chaque image. Il est compris dans cette thèse entre 0,040 secondes et 4s. La seconde méthode a été utilisée pour caractériser les défauts formés en dehors du microscope. C'est le cas des trempes, qui seront détaillées dans la section 2.3. Dans ce cas, les défauts ont été analysés à faible flux et aucune évolution sous le faisceau d'électrons n'a été observée.

Irradiations à 25°C (température ambiante)

Les irradiations sous faible flux et les observations *ex situ* ont été effectuées sur le MET conventionnel du SRMP (CEA Saclay). Le microscope est un FEI TECNAI G² 20 Twin et la tension d'accélération est de 200 keV. Le taux de dommage est de $1,62 \cdot 10^{-5}$ dpa/s. Le canon d'électrons est de type LaB₆ et le vide dans la colonne du microscope peut atteindre $5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Les irradiations sous fort flux ont eu lieu à l'Ecole Centrale Paris (ECP) sur un MET FEI Titan et au laboratoire CLYM de Lyon sur un ETEM (Environnemental Transmission Electron Microscope) FEI Titan. Ces deux machines disposent d'un correcteur pour l'aberration de sphéricité en mode analyse (STEM). Dans le cadre de cette thèse, les irradiations ont eu lieu sous un faisceau de 300 keV et pour des taux de dommage entre $1,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s et $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Ils sont équipés de canons à émission de champ (FEG) permettant une haute brillance. Les séries d'images ont été réalisées avec un intervalle de temps entre chaque image de $\Delta t = 1, 2$ ou 4 secondes.

Irradiations en température

Les irradiations en température ont été menées au CEA Grenoble sur un MET FEI TECNAI OSIRIS équipé d'un canon FEG. La tension d'accélération peut atteindre 200 keV. Un porte objet spécifique Protochips-ADURO représenté sur la figure 2.1 b) a permis de chauffer l'échantillon [136]. Le porte objet permet de chauffer la lame FIB jusqu'à 1200 °C tout en conservant une résolution atomique.

Irradiations en température et/ou sous hydrogène

Des irradiations en température et/ou sous hydrogène sous fort flux ont été réalisées dans le MET environnemental (ETEM) du laboratoire CLYM à Lyon [137]. L'échantillon peut être chauffé jusqu'à 1300°C avec un porte échantillon GATAN. Un gaz peut être inséré au niveau de l'échantillon (figure 2.2). La pression partielle de gaz va de 10^{-5} mbar à quelques mbars. Cela permet d'avoir une pression de gaz faible au niveau de l'échantillon. Dans le cas de l'hydrogène, la pression au niveau de l'échantillon a été mesurée par un spectromètre de masse RGA qui peut détecter jusqu'à $p = 12$ mbars. Dans le cas de l'utilisation du microscope en ETEM, les pompes ioniques sont éteintes, et des pompes turbo sont utilisées. Le vide mesuré passe alors de 10^{-7} à 10^{-6} mbar. Les séries d'images ont été réalisées avec un intervalle de temps entre chaque image égal à 40 ms. L'ensemble des irradiations réalisées sont données dans le tableau 2.2.

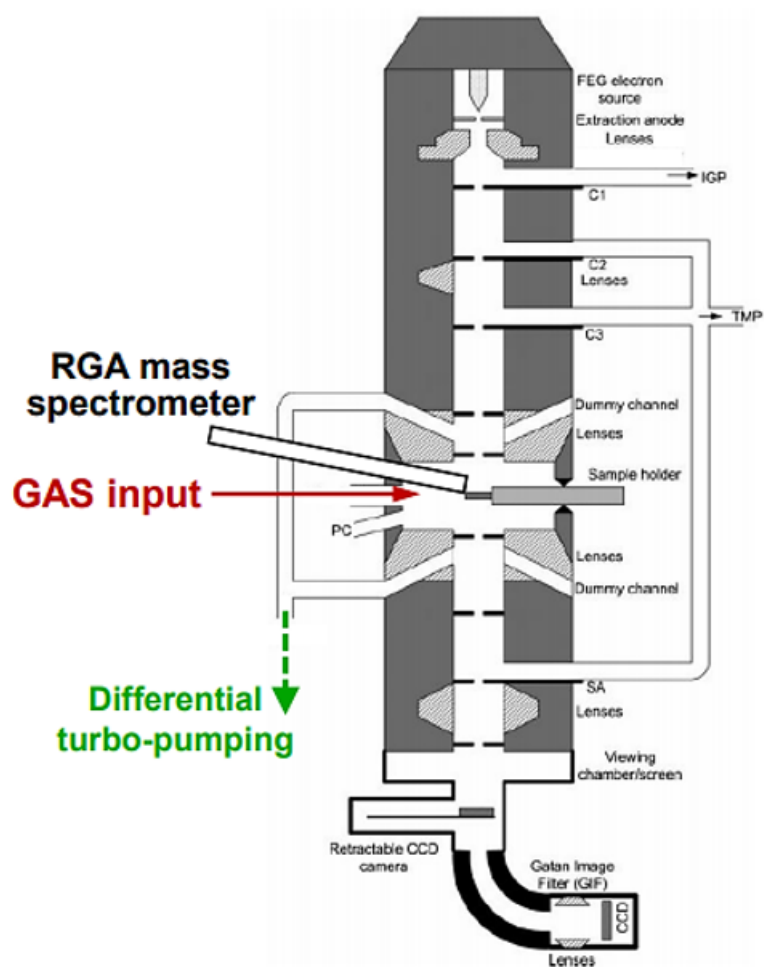


FIGURE 2.2 – Coupe verticale de l'ETEM. Le gaz est au niveau de l'échantillon et la pression partielle est relevée par le spectromètre de masse.

TABLEAU 2.2 – Irradiations menées dans ce travail.

Irradiation	Taux de dommage (.10 ⁻³ dpa/s)	Température (°C)	Pression (mbars)	Energie des électrons (keV)	Canon	MET	Lieu
1	1,51-9,51	25	10 ⁻⁷	300	FEG	Titan	ECP (Châtenay-Malabry)
2	4,94	25	2,7.10 ⁻⁷	300	FEG	Titan	CLYM (Lyon)
3	4,94	25	0,0137;0,57;12	300	FEG	Titan	CLYM (Lyon)
4	4,94	100;200	2,7.10 ⁻⁷ ;10	300	FEG	Titan	CLYM (Lyon)
5	3,44	25	10 ⁻⁷	200	FEG	Tecnai Osiris	Liten (CEA Grenoble)
6	1,12-3,92	25-250	10 ⁻⁷	200	FEG	Tecnai Osiris	Liten (CEA Grenoble)
7	1,62.10 ⁻²	25	10 ⁻⁷	200	LaB ₆	Tecnai	SRMP (CEA Saclay)
8	1,62.10 ⁻²	50;100;150	10 ⁻⁷	200	LaB ₆	Tecnai	SRMP (CEA Saclay)
9	1,75.10 ⁻²	100;110;122	10 ⁻⁷	200	LaB ₆	Tecnai	JaNNus-Orsay (CSNSM Orsay)

2.2.2 Trempe

La technique de trempe consiste à chauffer un échantillon proche de la température de fusion et à le plonger ensuite très rapidement dans un bain dont la température et la nature dépendent des défauts que l'on souhaite obtenir [58]. Lors du passage de la température proche de la température de fusion à la température du bain, les lacunes formées en sursaturation à haute température peuvent alors s'agglomérer pour former des défauts étendus.

Pour réaliser ces trempes, un protocole expérimental "maison" est mis en place. Ce protocole est basé sur les trempes des équipes de Kiritani et de Shimomura entre 1964 et 1981 [63, 89, 99-101, 138, 139]. La température de chauffe est de 600 °C, proche de la température de fusion de l'aluminium (660 °C). La rampe de montée en température est de 1000°C/h. L'échantillon est maintenu pendant 10 minutes au centre d'un four en alumine à l'aide d'un crochet maintenu par une tige. Lorsqu'on retire manuellement cette tige, l'échantillon tombe rapidement dans le bain, d'autant plus rapidement que le crochet est lourd. La température du bain est de 5 °C. Le bain est refroidi à l'aide d'azote liquide et d'un barreau aimanté afin d'éviter la formation de glace en surface du bain. Un thermocouple relié à un thermomètre permet de contrôler la température du bain. Les dimensions de l'échantillon trempé sont de 1,25 cm x 1,25 cm² avec une épaisseur de 100 μ m. Après la trempe, l'échantillon est poinçonné pour obtenir des disques de 3 mm de diamètre, puis est électropoli et observé dans les mêmes conditions que les échantillons irradiés. Les échantillons de trempe sont ensuite placés dans un container d'azote liquide afin d'éviter toute évolution de la microstructure à température ambiante. Une photographie du dispositif est donnée sur la figure 2.3.

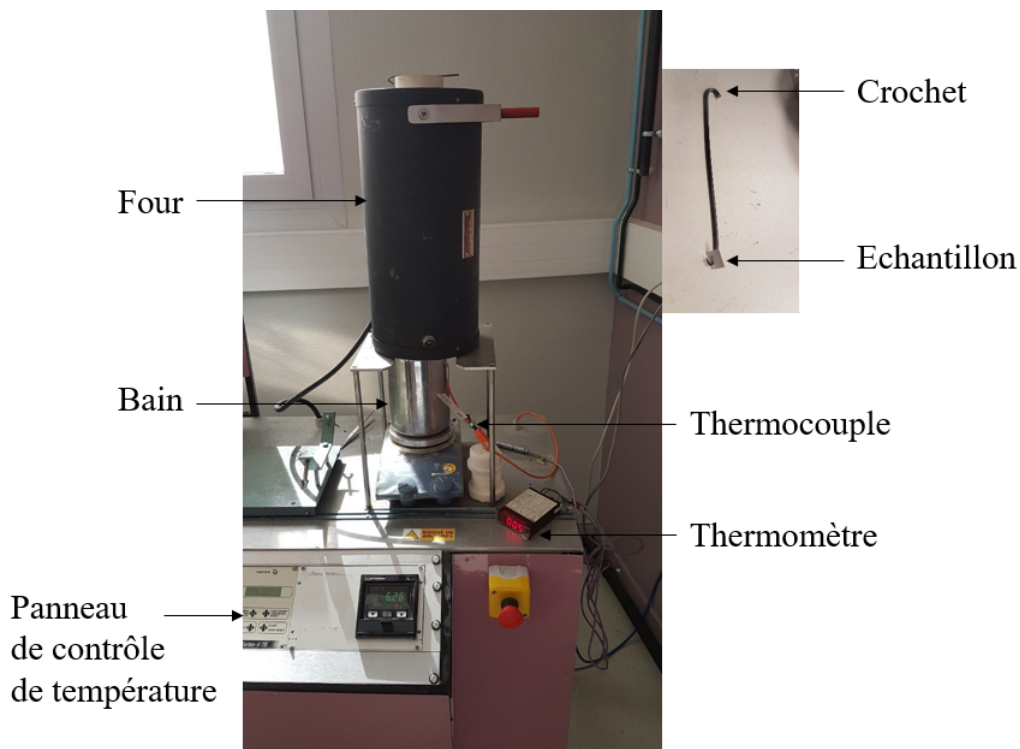


FIGURE 2.3 – Procédé "maison" de trempe.

2.3 Caractérisation des défauts formés par MET

La microscopie électronique en transmission conventionnelle consiste à transmettre un faisceau d'électrons au travers de zones minces d'épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres au maximum et de projeter une image grossie du matériau en deux dimensions. Le faisceau est transmis et/ou diffracté par les défauts présents dans la lame mince. Cela donne lieu à des contrastes qui dépendent de la nature des défauts et des conditions d'imagerie. Les deux principaux amas de défauts ponctuels dans notre étude sont les boucles de dislocation et les cavités. Rappelons qu'il y aura diffraction par les plans cristallins si : $2.d.\sin\omega = n \lambda$ avec d la distance entre deux plans cristallographiques, ω l'angle de Bragg, qui correspond à la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau électronique. La diffraction des électrons permet d'obtenir les taches du cliché de diffraction, comme représenté par exemple sur la figure 2.4 qui correspond à un cliché de diffraction obtenu dans un axe de zone $z=[100]$.

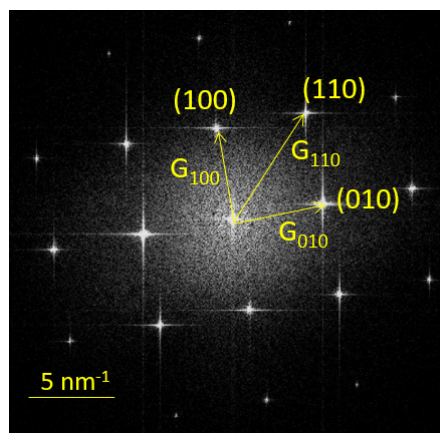


FIGURE 2.4 – Cliché de diffraction dans un axe de zone $z=[100]$.

2.3.1 Boucles de dislocation

Contraste

La présence d'une boucle de dislocation est à l'origine d'une distorsion du réseau, ce qui provoque un contraste de diffraction selon des conditions d'imagerie particulières. Le contraste de diffraction induit par une boucle de dislocation est représenté sur la figure 2.5. Les plans les plus proches de la dislocation sont dans les conditions de Bragg.

Le contraste de diffraction est visible sur l'image selon les conditions de diffraction et l'orientation du vecteur de Burgers de la dislocation par rapport à l'orientation du vecteur de diffraction $\vec{g}$ [140]. Trois conditions de diffraction sont possibles et sont représentées sur la figure 2.6.

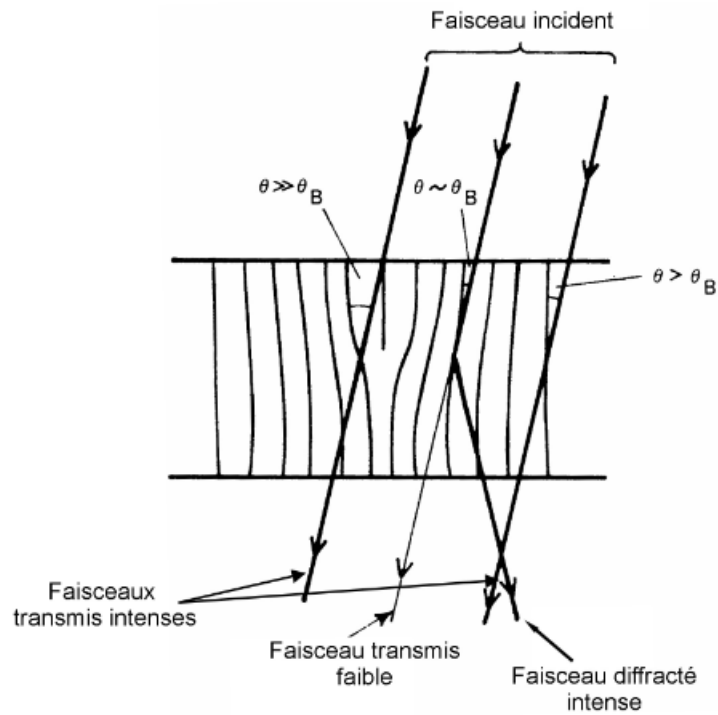
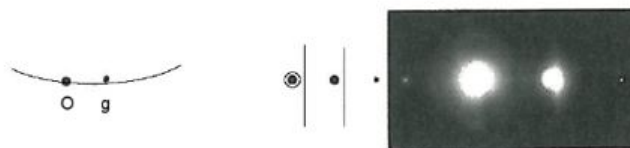


FIGURE 2.5 – Contraste de diffraction induit par la présence d'une dislocation coin.

a) $s = 0$, champ clair



b) $s > 0$, champ clair et s faible



c) $s \gg 0$, faisceau faible



FIGURE 2.6 – Schéma des conditions de diffraction possibles avec la position de la sphère d'Ewald par rapport au réseau réciproque à gauche, la position des lignes de Kikuchi au centre et le cliché de diffraction pour chacune des conditions.

Soit s l'écart à l'angle de Bragg :

- $s=0$, conditions deux ondes dynamiques. Les conditions de Bragg sont respectées pour une famille de plans $\{hkl\}$. Les taches intenses sur le cliché de diffraction sont la tache centrale (faisceau transmis) et la tache g_{hkl} correspondant à la famille en conditions de Bragg. Des franges d'égale épaisseur apparaissent alors sur le cliché de l'échantillon, en raison des interférences entre les faisceaux émis et diffractés. Dans ce cas, une grande partie du faisceau incident est diffracté et l'image est sombre, ce qui ne permet pas d'observer les défauts.

- $s>0$, conditions cinématiques deux ondes. Pour obtenir ces conditions, la ligne de Kikuchi intense est placée au-delà de la tache de diffraction g_{hkl} . Une image en champ clair ou en champ sombre est obtenue selon la tache sélectionnée. Cette technique permet d'imager les défauts et d'accéder à leurs propriétés. Cependant, si les plans situés autour des défauts sont également en condition de Bragg, les contours des défauts ne sont pas parfaitement délimités et les petits amas sont invisibles. L'imagerie en faisceau faible est alors utilisée.

- $s \gg 0$, conditions de faisceau faible à deux ondes (g, ng). La tache de diffraction g doit être sélectionnée avec un diaphragme et la ligne de Kikuchi intense doit être placée au-delà de la tache de diffraction ng . Dans ce cas, seules les taches transmise et diffractée sont intenses. Le faisceau diffracté est faiblement excité lorsque l'écart s est grand. Le cristal diffracte alors au niveau des plans du réseau les plus tordus. Les boucles ont alors un contraste très fin.

Les plus grosses boucles ($d > 5\text{nm}$) ont des formes différentes selon leurs propriétés (nature, vecteur de Burgers, plan d'habitat). Elles peuvent, par exemple, induire un contraste de "grain de café" dans le cas de boucles interstitielles (figure 2.7 a)) ou encore des hexagones fautés dans le cas de boucles lacunaires (figure 2.7 b)). En revanche, les boucles plus petites ($d < 5\text{nm}$) induisent des contrastes de points, noirs en champ clair et blancs en champ sombre ou faisceau faible.

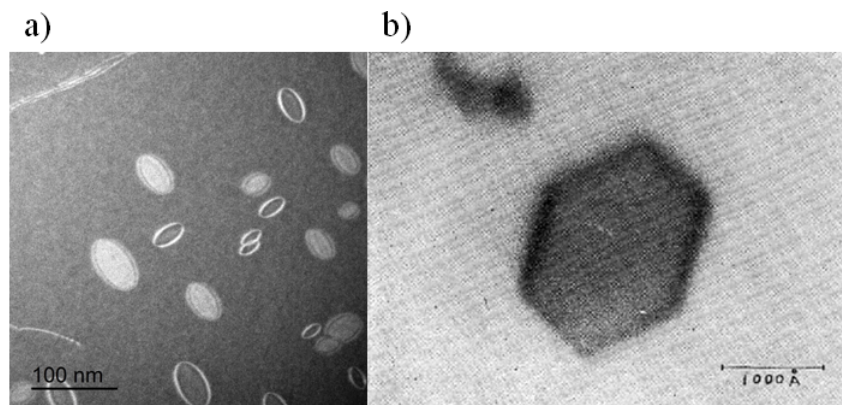


FIGURE 2.7 – a) Boucles interstitielles en "grain de café" obtenues sous irradiation aux électrons 200 keV, $T=150^\circ\text{C}$; b) Boucle de dislocation lacunaire hexagonale fautée obtenue par trempe dans l'eau dans de l'aluminium 99,999%, $T=500^\circ\text{C}$, $T' = 0^\circ\text{C}$.

Densité et taille

A fort taux de dommage, les boucles de dislocation évoluent sous irradiation. Les observations sont réalisées à fort grossissement (380 kX) et les boucles "sortent" de l'image. La densité maximale surfacique de boucles de dislocation sous irradiation est définie pour chaque irradiation sur la série d'images comme le nombre maximum de boucles visibles et entières sur la zone au cours de l'irradiation. La densité volumique est donnée lorsque l'épaisseur de l'échantillon est déterminée par EELS.

La taille moyenne et maximale des boucles formées à fort taux de dommage est déterminée à faible grossissement (17kX). L'erreur sur la taille moyenne $\bar{D}$ est donnée par l'erreur d'échantillonnage statistique : $\Delta \bar{D} = \frac{\bar{D}}{\sqrt{N_b}}$ avec N_b le nombre de boucles analysées. L'erreur sur la taille maximale est donnée en mesurant 10 fois la plus grande boucle. La taille correspond à la longueur la plus importante des boucles.

2.3.2 Cavités

Les cavités n'introduisent pas de champ de déformation et ne sont pas imagées de la même façon que les boucles de dislocation [140]. Il est nécessaire alors d'utiliser le contraste dit "de phase". Ce contraste est important pour imager les petites cavités (inférieures en taille à $0,1 \xi_g$ avec ξ_g distance d'extinction, c'est-à-dire la périodicité de la variation de l'intensité en fonction de l'épaisseur).

Si l'image est focalisée, le contraste est nul et les cavités sont invisibles. Cependant, les cavités peuvent apparaître en défocalisant l'image. Cela est dû à la différence entre l'amplitude de l'intensité transmise par la matrice vierge et l'amplitude de l'intensité transmise en présence de la cavité. Cela provoque un déphasage. Les cavités de diamètre supérieur à 5 nm donneront un contraste blanc, avec des contours noirs. Dans le cas de cavités de diamètre < 5 nm, les cavités sont noires avec un contour blanc en surfocalisation et blanches avec un contour noir en sousfocalisation. Cela est représenté figure 2.8. Dans la suite de cette étude, les formes de ces cavités ont été étudiées pour des tailles supérieures à 1 nm, limite dans les conditions d'imagerie de ces objets.

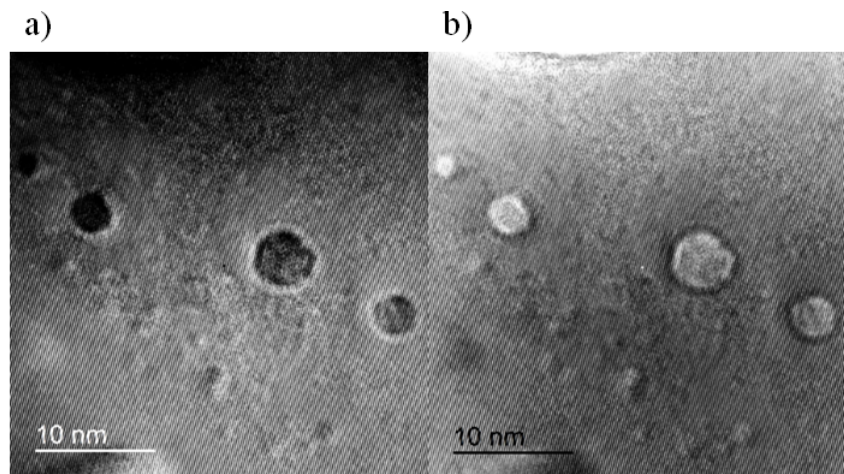


FIGURE 2.8 – Contrastes de cavités obtenus sous irradiation aux électrons, a) en surfocalisation et b) en sousfocalisation (ce travail).

Imagerie HR

La microscopie conventionnelle ne permet pas d'imager suffisamment précisément les objets de quelques nanomètres (<5 nm). Le MET Haute Résolution (HR) a été utilisé pour étudier le facettage des cavités et déterminer leur formation et évolution sous irradiation. Cela nous a permis d'observer "directement" les atomes de la matrice. La microscopie HR est basée sur les interférences entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés par les plans réticulaires de la matrice en axe de zone. Pour cela, il faut utiliser un diaphragme objectif suffisamment large pour faire passer la tache de diffraction centrale et les taches de diffraction les plus proches. L'image est alors composée de points noirs et blancs, avec des distances entre ces points égales aux distances réticulaires.

2.3.3 Mesures d'épaisseur

L'épaisseur de l'échantillon peut être estimée par mesure de la perte d'énergie des électrons (EELS) par interaction inélastique avec les atomes de l'échantillon. Cette technique donne pour chaque pixel de l'image une valeur t/λ , avec λ le libre parcours moyen des électrons. Le libre parcours moyen s'écrit :

$$\lambda = \frac{106 \cdot F \cdot E_0}{E_m \cdot \ln(2E_0\beta/E_m)} \quad (2.1)$$

E_0 est la tension d'accélération (300 keV), F est un facteur relativiste qui se calcule à partir de la tension d'accélération ($F = 0,514$ pour $E_0=300$ keV), E_m est une perte d'énergie moyenne de valeur $E_m = 7,6Z_{Al}^{0,36} = 19,135$ eV [141] et β est l'angle de collection. Le libre parcours moyen dans l'aluminium vaut 145,55 nm. L'épaisseur de la zone d'intérêt est obtenue en multipliant cette valeur à la valeur t/λ .

2.3.4 Densité et taille des amas de défauts ponctuels

La densité maximale surfacique de cavités sous irradiation est déterminée pour chaque irradiation sur la série d'image comme le nombre maximum d'objets visibles. La densité volumique est donnée lorsque l'épaisseur de l'échantillon est déterminée par EELS.

Les tailles de cavités sous irradiation sont mesurées dans les deux axes de zone [110] et [100] à fort grossissement (>230 kX) dans les directions de type <200>, toujours en sous focalisation (contraste blanc avec un contour noir). La figure 2.9 montre un exemple de mesure de la taille des cavités. Dans l'axe de zone [100], la taille de la cavité correspond à la moyenne des deux distances D_{100} . Dans l'axe de zone [110], la taille de la cavité correspond à la distance D_{100} . Les distances D_{hkl} sont mesurées jusqu'au contour noir de la cavité. La distance entre le centre et le plan hkl de la cavité est dénommée "rayon" R_{hkl} car cette distance correspond aux rayons de la construction de Wulff en 3D, dont la méthode est donnée en section 2.4.2. $R_{hkl} = D_{hkl}/2$. L'incertitude moyenne δD_{hkl} sur les distances D_{hkl} correspond à l'erreur sur la mesure. L'incertitude est estimée à $\delta D_{hkl} = \pm 0,10$ nm, soit $\delta R_{hkl} = \pm 0,05$ nm.

Dans ce travail, les rapports des rayons sont étudiés. L'incertitude relative des rapports de rayons $R_{hkl}/R_{h'k'l'}$ se calcule selon la formule :

$$\Delta \frac{R_{hkl}}{R_{h'k'l'}} = \pm \frac{\delta R_{hkl}}{R_{h'k'l'}} \pm R_{hkl} \frac{\delta R_{h'k'l'}}{(R_{h'k'l'})^2} \quad (2.2)$$

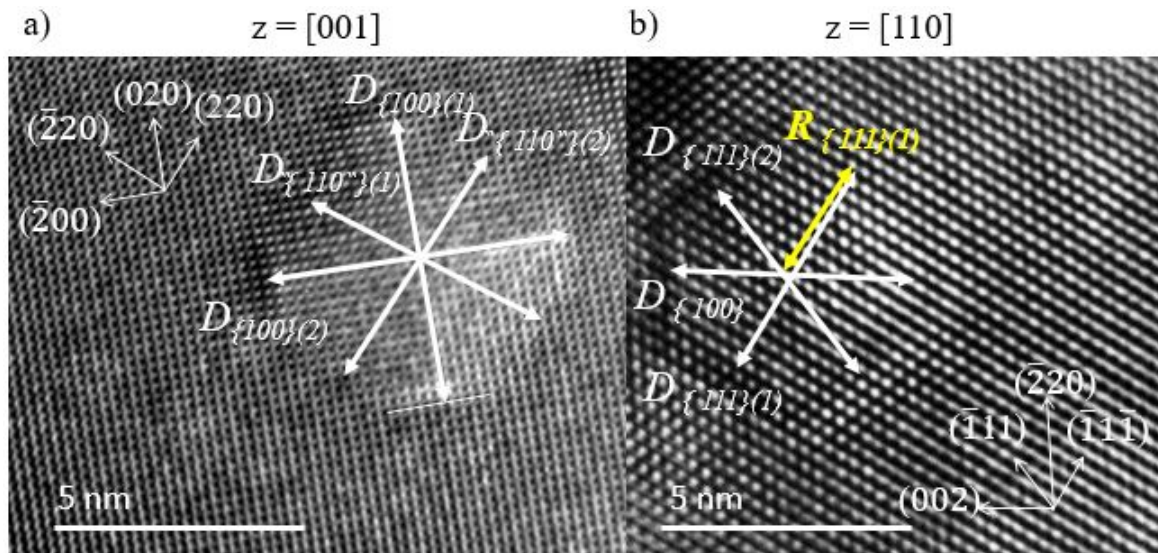


FIGURE 2.9 – Mesure de la taille des cavités selon les directions $\langle 100 \rangle$ a) $z=[100]$ et b) $z=[110]$.

Les incertitudes relatives sur les rapports des rayons dépendent donc directement des rayons mesurés. L'incertitude relative moyenne déterminée sur 71 cavités est de $\pm 0,07$.

Les tailles et les rayons des cavités obtenues sous trempe sont mesurées selon la même méthode. Les incertitudes sur les tailles et les rayons sont mesurées pour chaque cavité formée sous trempe, car les cavités sont mesurées selon différents grossissements, induisant des incertitudes plus ou moins importantes. Les incertitudes sur les rapports sont calculées par la relation 2.2.

2.4 Méthodes numériques

2.4.1 *Ab initio*

Les calculs de structure électronique ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [28, 29] avec la méthode Projector Augmented Wave (PAW) implémentée dans le code Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [142, 143]. Les électrons 3s et 3p sont considérés comme les électrons de valence pour l'aluminium. La LDA a été choisie pour déterminer les propriétés énergétiques des surfaces et des amas V_n et la GGA a été choisie pour traiter les amas $V_n X_m$. En effet, la GGA sous-estime en général l'énergie de formation de la lacune [112]. D'autre part, la GGA décrit mieux les propriétés de l'hydrogène étudié dans cette étude [144]. L'énergie de coupure pour les ondes planes a été fixée à 400 eV. Les tailles de systèmes utilisées sont 3x3x3, 4x4x4 et 5x5x5 fois le paramètre de maille de l'aluminium (a_0), contenant respectivement 108, 256 et 500 atomes sur le réseau CFC. Les positions atomiques, le volume et la forme des supercellules ont été relaxés. Les forces et pressions résiduelles étaient respectivement de 0,02 eV/Å et 1 kbar. Les grilles de points k associées aux tailles $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$, $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$, et $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$ étaient respectivement de 6x6x6, 5x5x5 et 4x4x4. La grille de points k pour la cellule unité de l'aluminium est 16x16x16, en suivant le schéma de Monkhorst-Pack [145]. La zone de Brillouin a été intégrée par la définition de Methfessel-Paxton [146] avec un élargissement de 0,3 eV. La convergence des pas électroniques a été fixée à $\Delta E = 10^{-6}$ eV.

Les calculs *ab initio* sont connus pour leur précision. Cependant, un effet quantique peut avoir une influence importante sur les résultats : l'énergie de point zéro (ZPE) [144, 147, 148]. Dans cette étude, les positions d'équilibre des atomes ont été déterminées par les calculs *ab initio*. Les atomes ont été considérés comme fixes, dans leur position stable. Cependant, la réalité montre que les atomes ne sont jamais fixes sur leur position, mais vibrent autour de leur position d'équilibre sous la forme d'un oscillateur harmonique avec une certaine fréquence μ , plus ou moins importante selon la masse de l'atome. L'énergie de point zéro est un effet quantique qui correspond à ces vibrations dans l'état fondamental (T=0K). Pour cela, l'atome d'intérêt a été déplacé artificiellement autour de sa position d'équilibre. Les fréquences du phonon induit par ce déplacement ont été calculées sur la base de la dérivée seconde de l'énergie par un fit quadratique. A partir de ces fréquences, il est possible de déduire l'énergie de point zéro. Cette énergie s'écrit :

$$ZPE = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} h \nu_i \quad (2.3)$$

Le terme $3N$ correspond au nombre d'atomes du système, h est la constante de Planck et ν est la fréquence associée aux vibrations collectives des atomes dans chacune des directions propres.

Les fréquences sont les valeurs propres de la matrice dynamique, qui sont proportionnelles à $1/m_j$ avec m_j la masse de l'atome j . Par conséquent, l'énergie de point zéro des atomes d'aluminium par rapport à l'énergie interne des atomes est faible en raison de la masse des atomes d'aluminium. En revanche, les atomes légers comme l'hydrogène sont bien plus impactés par ces forces. L'atome d'hydrogène a une fréquence d'oscillation plus importante, et la correction de l'énergie de point zéro peut alors avoir des effets sur les propriétés de l'hydrogène, comme la détermination de sa position d'équilibre dans le réseau.

2.4.2 Construction de Wulff

La forme d'équilibre d'un objet de grande taille dans une matrice peut être obtenue par la construction de Wulff développée en 1901 [149]. Les rapports des énergies de surface sont les paramètres d'entrée de la construction de Wulff. Si l'énergie de surface est anisotrope, l'objet est préférentiellement facetté selon les plans qui ont les plus faibles énergies de surface. La méthode de Wulff est expliquée ici en 2D, mais la généralisation en 3D est directe. Les différentes étapes de la construction de Wulff sont représentées sur la figure 2.10.

Considérons des énergies de surface γ_{hkl} connues, avec $\langle hkl \rangle$ le vecteur normal à la surface $\{hkl\}$. La méthode de la construction de Wulff peut être résumée comme suit. Prenons l'exemple d'un réseau où les plans de plus faibles énergies sont les plans $\{100\}$ et $\{110\}$ et les autres plans sont d'énergies plus élevées. Un cercle qui correspond à chaque famille de plan est tracé (figure 2.10 a)). Les rayons de ces cercles (notés R_{hkl}) doivent être proportionnels aux énergies de surface des familles de plans considérées. Si l'énergie de surface $\{100\}$ est plus faible que l'énergie de surface $\{110\}$, le cercle correspondant a un plus petit rayon. Les axes $\langle hkl \rangle$ associés à chaque orientation de surface sont construits, et les plans tangents à chaque cercle et orthogonaux aux axes $\langle hkl \rangle$ de la famille de plans sont tracés (figure 2.10 b)). La surface la plus faible délimitée par ces plans donne alors la forme dite "du polyèdre de Wulff" (figure 2.10 c)). Cette forme est appelée également "forme de Wulff" et correspond à la forme théorique d'équilibre d'un objet macroscopique, qu'il s'agisse d'un précipité ou d'une cavité (figure 2.10 d)).

Par cette construction, on obtient que les rapports des énergies de surfaces ($\gamma_{hkl}/\gamma_{h'k'l'}$) et les rapports des ($R_{hkl}/R_{h'k'l'}$) sont égaux.

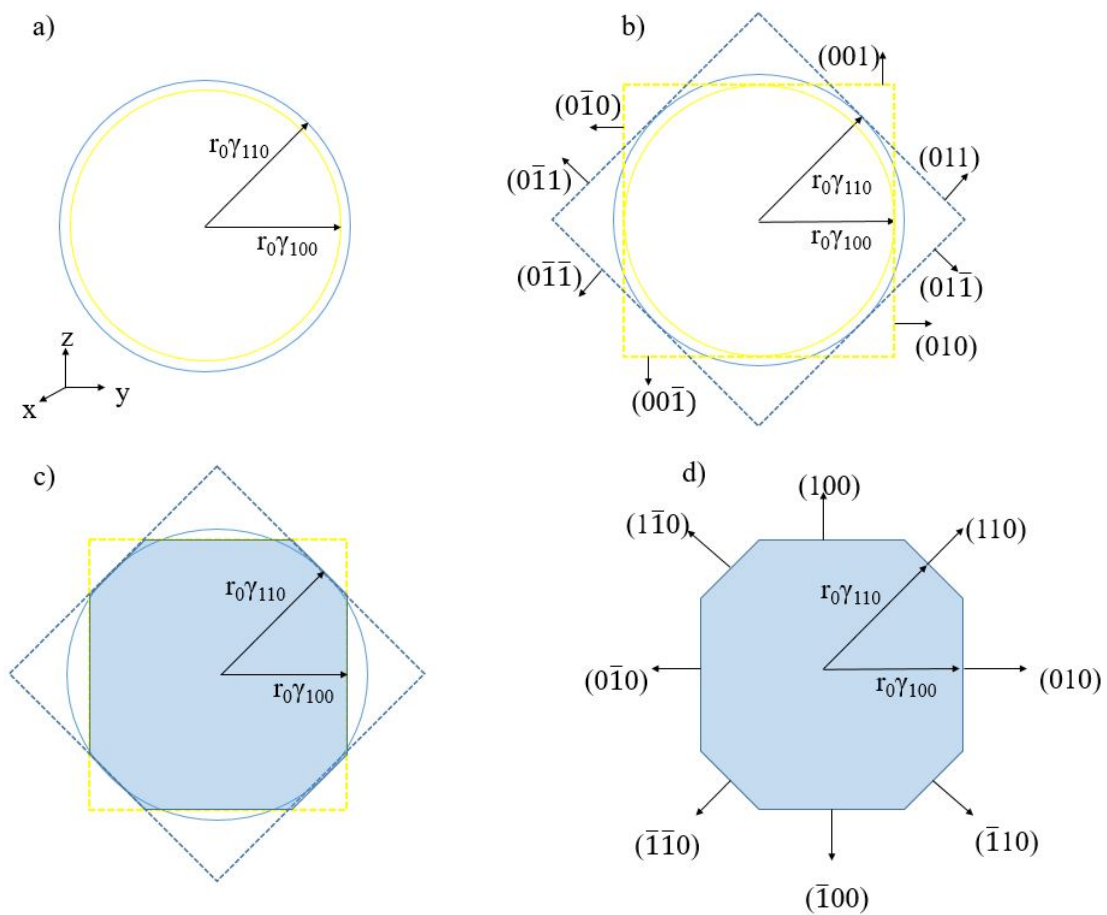


FIGURE 2.10 – Etapes de la construction de Wulff selon la direction $[100]$. a) Chaque cercle a un rayon proportionnel à son énergie de surface. Le cercle jaune correspond à la famille $\{100\}$, le cercle bleu à la famille $\{110\}$; b) Les plans tangents à chaque cercle selon l'orientation de surface de chaque famille sont tracés; c) La surface interne est délimitée; d) Projection selon la direction $[100]$ de la forme de Wulff obtenue en 2D.

Chapitre 3

Modélisation des cavités dans l'aluminium

Le développement d'outils récents tels que les calculs *ab initio* combinés à des modèles de physique statistique permettent d'étudier certaines propriétés thermodynamiques et cinétiques des défauts formés sous irradiation [150]. L'objectif de ce chapitre est d'utiliser ces outils de modélisation afin de comprendre le comportement des cavités qui peuvent se former dans l'aluminium sous irradiation.

Dans un premier temps, les calculs *ab initio* et la méthode de la construction de Wulff permettent d'obtenir la forme d'équilibre théorique d'une cavité macroscopique en fonction de l'anisotropie des énergies de surface de l'aluminium. Nous nous intéressons ensuite aux effets de taille finie sur l'énergie de formation et la forme des cavités de taille nanométrique. Un modèle discret qui s'appuie sur un modèle d'énergie d'interaction atome-lacune est développé. Ce modèle permet de faire le lien entre les petits amas calculés par calculs *ab initio* et les amas de plus grande taille, pour lesquels un calcul *ab initio* de leur énergie serait trop coûteux en temps de calcul. Les études précédentes montrent que la présence d'hydrogène peut influencer sur la germination des cavités [12, 99-101, 144, 151]. Les premiers amas V_nH_m sont donc étudiés par calculs *ab initio* puis le modèle d'interaction développé pour les amas lacunaires est étendu aux amas V_nH_m . Enfin, un modèle basé sur la théorie classique de la germination [152] est développé et appliqué à l'étude de la germination des cavités avec et sans hydrogène.

3.1 Forme d'équilibre théorique d'une cavité facettée

3.1.1 Energies de surface de l'aluminium par calculs *ab initio*

Un métal pur avec des cavités peut être vu comme un système binaire composé d'atomes A et de lacunes B avec une tendance à la démixtion. Les liaisons $A - B$ sont défavorables au niveau énergétique pour le système. Par conséquent, les surfaces qui se forment sont les surfaces qui créent le moins de liaisons $A - B$, soit les surfaces les plus denses, c'est-à-dire de plus bas indices cristallographiques. Ces cavités facettées ont un rapport surface sur volume plus important qu'une sphère mais le fait que les énergies d'interface soient anisotropes permet de réduire l'énergie globale de l'interface lacunes/atomes. A basse température, une cavité facettée selon les plans denses est par conséquent privilégiée par rapport à la forme sphérique. La forme permettant de minimiser l'énergie de surface totale de la cavité est appelée forme d'équilibre. La détermination des énergies de surface est donc nécessaire pour pouvoir étudier la forme d'équilibre théorique de la cavité. Ces énergies correspondent aux paramètres d'entrée du logiciel KrystalShaper qui, à partir de la construction de Wulff fournit la forme d'équilibre d'une cavité macroscopique [149]. La construction des surfaces dans les calculs *ab initio* passe dans un premier temps par la détermination du paramètre de maille de l'aluminium.

L'aluminium est un matériau de structure CFC de paramètre de maille 4,050 nm à température ambiante d'après les expériences basées sur la méthode de Debye-Scherrer [153], 3,980-3,984 nm en LDA [112, 154] et 4,022-4,060 nm en GGA [114, 115, 155, 156] à T=0K. Le paramètre de maille calculé dans cette étude est de 3,985 nm en LDA et 4,019 nm en GGA ce qui est en bon accord avec la littérature. Bien que la LDA sous-estime le paramètre de maille comparée à d'autres méthodes [112, 157, 158], elle est utilisée pour le calcul des surfaces et des amas lacunaires. En effet, cette approximation permet de mieux décrire les propriétés des lacunes et des surfaces [112, 115]. L'expression d'une énergie de surface d'indices {hkl} s'écrit :

$$\gamma_{hkl} = \frac{E_{slab} - E_0}{2A}, \quad (3.1)$$

où γ_{hkl} est l'énergie de surface de la famille {hkl}, E_{slab} est l'énergie d'une supercellule qui contient un système composé d'aluminium avec deux surfaces libres, E_0 est l'énergie d'une matrice parfaite d'aluminium et A est l'aire de la surface créée. Dans cette étude, les surfaces d'intérêt sont les familles de surface {111}, {100} et {110} qui sont les surfaces de plus bas indices dans un réseau CFC. Afin de vérifier que les surfaces de plus hauts indices sont négligeables dans la forme d'équilibre théorique de la cavité, les énergies des surfaces {211} sont également déterminées. Il est connu que 13 couches atomiques sont suffisantes dans les métaux denses pour obtenir une bonne convergence des énergies de surfaces et des relaxations entre plans [115]. Il est introduit dans la supercellule un système de 13, 15, 21 et 36 couches atomiques respectivement pour les surfaces {111}, {100}, {110}, et {211} ce qui donne pour chaque système une épaisseur de l'ordre de 28 Å dans la direction perpendiculaire à chaque famille de surface. Au moins 12 Å de vide sépare les surfaces entre deux systèmes. La convergence des énergies de surface en fonction de l'épaisseur du système perpendiculaire à la surface est montrée sur la figure 3.1.

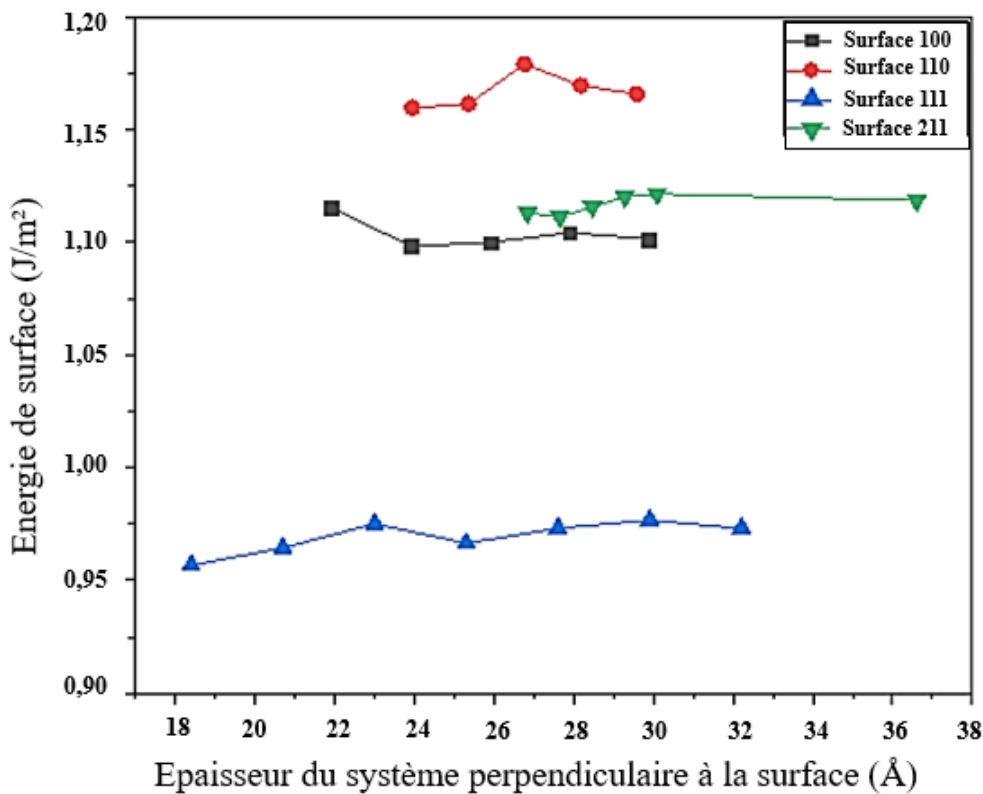


FIGURE 3.1 – Convergence des énergies de surface en fonction de la hauteur du système considéré.

Les énergies de surface $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$ répertoriées dans le tableau 3.1 sont en bon accord avec les valeurs de la littérature. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude traitant des énergies de surface $\{211\}$ dans l'aluminium. **Les surfaces les plus stables sont les surfaces de plus basse énergie $\{111\}$ et $\{100\}$.** Les surfaces $\{110\}$ et $\{211\}$ ont des énergies de surface plus importantes, et sont donc moins stables au niveau énergétique.

TABLEAU 3.1 – Energies des surfaces $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, et $\{211\}$ de l'aluminium.

Surface $\{hkl\}$	γ_{hkl} (eV/at)	γ_{hkl} (J/m ²)	Littérature (J/m ²)
$\{111\}$	0,39	0,97	0,81;0,98 [112]
$\{100\}$	0,51	1,10	0,90;1,06 [112]
$\{110\}$	0,76	1,17	1,03;1,16 [112]
$\{211\}$	1,26	1,12	-

Notons que dans la construction de Wulff, nous utilisons les énergies de surface en J/m². Cependant, certaines études donnent l'énergie de surface en eV/at. Les énergies de surface en eV/at et en J/m² sont liées par $\rho_{\{hkl\}}$ la densité atomique. Les densités atomiques $\rho_{\{100\}}$, $\rho_{\{111\}}$ et $\rho_{\{110\}}$ dans un réseau CFC sont répertoriées dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.2 – Densités atomiques multipliées par le paramètre de maille au carré a^2 .

$\{hkl\}$	$\rho_{\{hkl\}}$
$\{111\}$	$4/\sqrt{3}$
$\{100\}$	2
$\{110\}$	$\sqrt{2}$

3.1.2 Détermination de la forme d'équilibre d'une cavité macroscopique

La méthode de la construction de Wulff se base sur les rapports des énergies de surface répertoriés dans le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 – Rapport des énergies de surfaces $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, et $\{211\}$ de l'aluminium.

Rapports d'énergies de surface		Littérature (J/m ²)
$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}}$	1,13	1,08;1,11 [112]
$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}}$	1,21	1,18;1,27 [112]
$\frac{\gamma_{211}}{\gamma_{111}}$	1,15	-

La forme de Wulff correspondante aux rapports des énergies de surface est représentée sur la figure 3.2 selon les trois axes de zones $[100]$, $[110]$ et $[111]$. Comme attendu par les valeurs des énergies de surface, **les surfaces les plus favorisées sont les surfaces $\{111\}$ suivies des surfaces $\{100\}$. Les surfaces de plus haut indice comme les surfaces $\{110\}$ et $\{211\}$ ne participent que très peu à la forme de Wulff et seront par conséquent négligées par la suite.** Notons que les effets de température sur la forme macroscopique sont négligés dans cette étude.

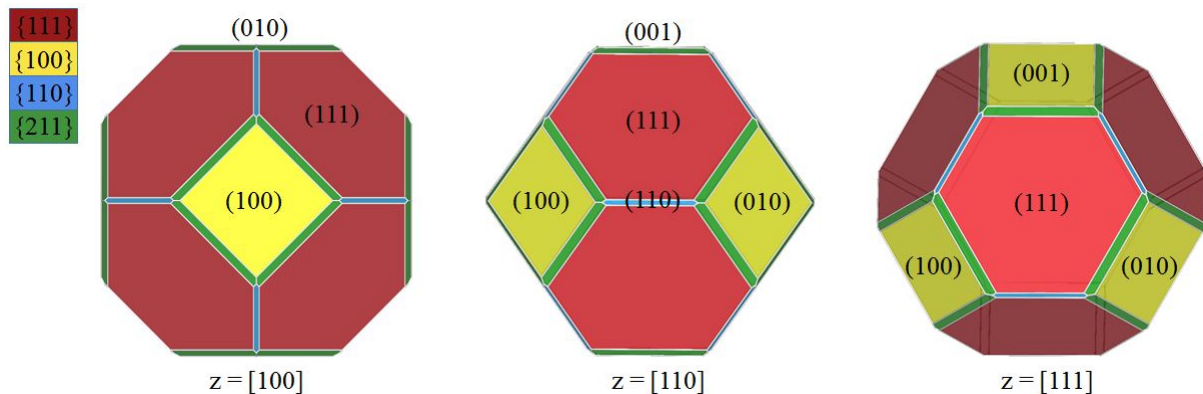


FIGURE 3.2 – Forme de Wulff obtenue à partir des énergies de surface.

3.2 Modèle d'interaction atome-lacune

3.2.1 Etude *ab initio* des énergies de formation et de liaison des premiers amas lacunaires

Afin de déterminer les ingrédients thermodynamiques intervenant dans les premiers stades de la germination des cavités, les énergies de formation et de liaison des premiers amas de lacunes sont étudiées. L'énergie de formation de la lacune correspond à la mise en solution d'une lacune dans une matrice d'aluminium et permet de servir de référence aux calculs des énergies de liaison entre les défauts. Elle est calculée selon l'expression suivante :

$$E^f(V) = E((N-1)Al, V) - \frac{N-1}{N}E(NAl), \quad (3.2)$$

avec N le nombre total d'atomes d'aluminium dans un système parfait, V une lacune, $E((N-1)Al, V)$ l'énergie d'un système composé de $(N-1)$ atomes d'aluminium et d'une lacune et $E(NAl)$ l'énergie du système parfait. Les énergies de formation de la lacune pour différentes tailles de système et différentes grilles de points k pour les approximations GGA et LDA sont répertoriées dans le tableau 3.4. Le tableau montre que les énergies de formation sont surestimées par la LDA par rapport à la GGA. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [12, 112, 154].

TABLEAU 3.4 – Energie de formation de la lacune dans une matrice d'aluminium.

Approximation	Taille du système	Grille de points k	$E^f(V)$ (eV)	$E^f(V)$ (eV) (Littérature)
LDA	$3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$	6x6x6	0,670	0,632; 0,68 [12, 112]
LDA	$4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$	5x5x5	0,713	
LDA	$5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$	4x4x4	0,658	
GGA	$3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$	6x6x6	0,623	0,63 [112]
GGA	$4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$	5x5x5	0,657	
GGA	$5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$	4x4x4	0,607	0,593 [159]

L'énergie de liaison totale (E^{bt} (eV)) permet de rendre compte des interactions entre les composants. L'énergie de liaison totale d'un amas de taille n se calcule à partir des énergies de formation selon l'équation suivante :

$$E^{bt}(V_n) = nE^f(V) - E^f(V_n), \quad (3.3)$$

avec $E^f(V)$ et $E^f(V_n)$ qui sont respectivement l'énergie de formation d'une lacune et d'un amas de n lacunes. **Les composants sont attractifs si $E^{bt} > 0$ et répulsifs si $E^{bt} < 0$.**

L'expression de l'énergie de formation d'un amas constitué de n lacunes s'écrit :

$$E^f(V_n) = E((N - n)Al + V_n) - \frac{N - n}{N}E(NAl), \quad (3.4)$$

où N est le nombre total d'atomes dans un système parfait, n est le nombre de lacunes, $E(NAl)$ est l'énergie du système parfait et $E((N - n)Al + V_n)$ est l'énergie du système composé de $(N - n)$ atomes d'aluminium et de n lacunes. Le plus petit amas de lacunes est composé de deux lacunes plus ou moins éloignées et est appelé "bilacune". Les distances séparant deux lacunes jusqu'au sixième voisin sont représentées sur la figure 3.3. Les énergies de formation et de liaison totale pour la bilacune sont calculées du premier au sixième voisin pour les deux tailles de système $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$ et $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$ et sont données dans le tableau 3.5.

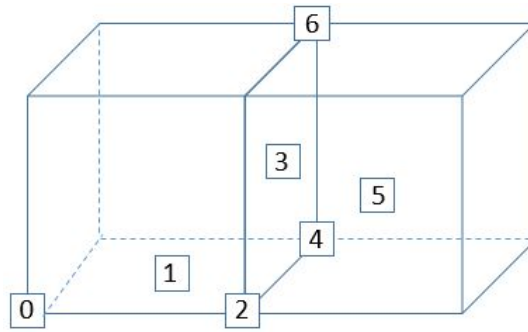


FIGURE 3.3 – Définition des distances de voisins (nn) pour le réseau CFC. Les carrés représentent les lacunes. Les distances sont calculées à partir du site de référence numéroté "0".

TABLEAU 3.5 – Energies de formation et de liaison en eV calculées en LDA de la bilacune dans une matrice d'aluminium en fonction de la taille du système.

Portée	$4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$		$5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$		$E^{bt}(VV)$ (ref)
	$E^f(VV)$	$E^{bt}(VV)$	$E^f(VV)$	$E^{bt}(VV)$	
1NN	1,497	-0,072	1,382	-0,065	-0,06;-0,07;-0,08 [12 , 112 , 128 , 130]
2NN	1,427	-0,001	1,315	0,002	-0,04;-0,005;0,011 [12 , 128 , 129]
3NN	1,432	-0,006	1,319	-0,002	
4NN	1,443	-0,017	1,319	-0,002	
5NN	1,444	-0,019	1,326	-0,009	
6NN	1,435	-0,009	1,325	-0,008	

Le tableau 3.5 montre que les valeurs sont proches entre les deux tailles de système $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$ et $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$. Les lacunes premières voisines sont répulsives, et les interactions au-delà des premières voisines sont négligeables. Ainsi, les lacunes interagissent pour des configurations compactes. Par conséquent, seules les configurations les plus compactes sont étudiées par la suite. Wang *et al.* [10] ont déterminé les configurations les plus stables des amas V_n jusqu'à $n = 6$ lacunes par calculs de dynamique moléculaire (DM) en utilisant le potentiel de Mishin *et al.* [27] pour explorer le paysage énergétique. Ils étudient ensuite par *ab initio* uniquement les configurations obtenues en DM. Ils utilisent l'approximation GGA, en taille de système $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$. Afin de vérifier la stabilité de ces amas, nous étudions dans un premier temps les mêmes configurations. L'énergie de liaison relative (ou incrémentale) [10] est calculée selon :

$$E_{rel}^b(n + V) = E^f(n) + E^f(V) - E^f(n + V), \quad (3.5)$$

avec $(n + V)$ le nombre de lacunes dans la configuration d'intérêt et n le nombre de lacunes dans la configuration précédente. Les énergies de liaison relatives calculées par Wang *et al.* [10, 11] (GGA $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$) et dans cette étude (GGA et LDA selon différentes tailles de système) sont représentées sur la figure 3.4. Nos calculs sont en accord qualitatif avec ceux de Wang *et al.*, qui montrent que la configuration "pentallacune" (six lacunes sur les faces du réseau CFC et un interstitiel au centre du réseau) est très stable comparée aux autres configurations. Cependant, une grande différence d'énergie relative ($\Delta E > 0,1 \text{ eV}$) apparaît pour $n > 3$ entre nos calculs et ceux de Wang *et al.*. Cette différence d'énergie n'est pas due à la taille du système, car les courbes calculées pour un système $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ sont en dessous des courbes calculées en taille $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$. De plus, les courbes obtenues en LDA et GGA $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$ et $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$ sont superposées, ce qui montre que les énergies relatives sont convergées, du moins pour ces tailles. La différence est vraisemblablement due à une mauvaise reproduction des énergies de liaison d'un petit amas de lacunes par le potentiel de Mishin [27] utilisé dans la méthode de dynamique moléculaire. Cette différence d'énergie relative montre que les premiers amas déterminés par Wang *et al.* par calculs de dynamique moléculaire ne sont pas forcément les plus stables en *ab initio*. Les énergies de liaison totale des configurations les plus compactes et les plus stables obtenues par Wang *et al.* dans cette étude sont représentées entourées en rouge sur la figure 3.5.

Les configurations déterminées dans cette étude sont énergétiquement aussi stables voire plus stables que les configurations déterminées par Shimomura *et al.* calculées par DM [14] et par Wang *et al.* calculées par DM puis recalculées par *ab initio* [10, 11]¹. Notons que les calculs *ab initio* sont plus précis (mais plus coûteux en temps de calcul) que les calculs de DM dans la détermination des configurations stables. Nous proposons par la suite de calculer les configurations les plus compactes et les plus stables pour $n > 6$. Ces configurations sont représentées en annexe D. **La taille du système choisie est $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$ avec une grille de points k $5 \times 5 \times 5$.** Deux raisons expliquent ce choix. D'une part, les amas sont suffisamment petits pour qu'il n'y ait pas d'effet de taille du système tandis qu'une taille de système $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ pourrait induire des interactions liées aux conditions périodiques. D'autre part, le temps de calcul augmente en N^3 avec N le nombre d'atomes du système, ce qui exclut l'utilisation de systèmes de taille trop importante. Une vérification supplémentaire consiste à réaliser des calculs de corrections élastiques basés sur les énergies élastiques déterminées par Clouet *et al.* [160]. L'énergie élastique de correction de chaque amas, notée E_e , est retranchée à son énergie de formation. L'énergie résultante est l'énergie du défaut ou de l'amas de défauts isolé. Dans cette étude, E_e ne dépasse pas 0,28 eV pour $n = 12$ dans le cas des amas composés d'éléments lacunaires et interstitiels,

1. Pour comparaison, toutes les configurations sont présentées en annexe D. Les configurations les plus stables pour $n=3$ et 4 obtenues par DM sont respectivement les configurations $V_3(3)$, $V_4(1')$ pour Shimomura *et al.* et $V_3(1')$, $V_4(1')$ pour Wang *et al.*

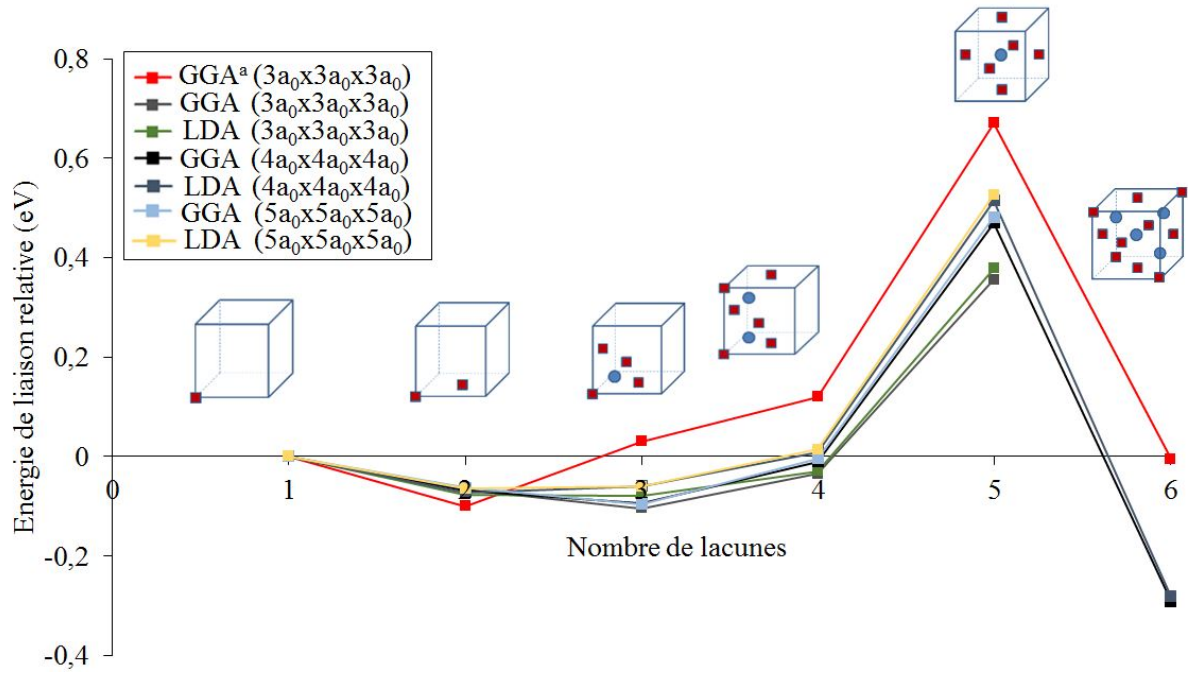


FIGURE 3.4 – Energies de liaison relatives des amas de lacunes les plus stables d’après Wang *et al.*. a) Courbe obtenue d’après les résultats de Wang *et al.* [10]. Les autres courbes représentent les mêmes configurations calculées pour différentes tailles de système et différentes approximations.

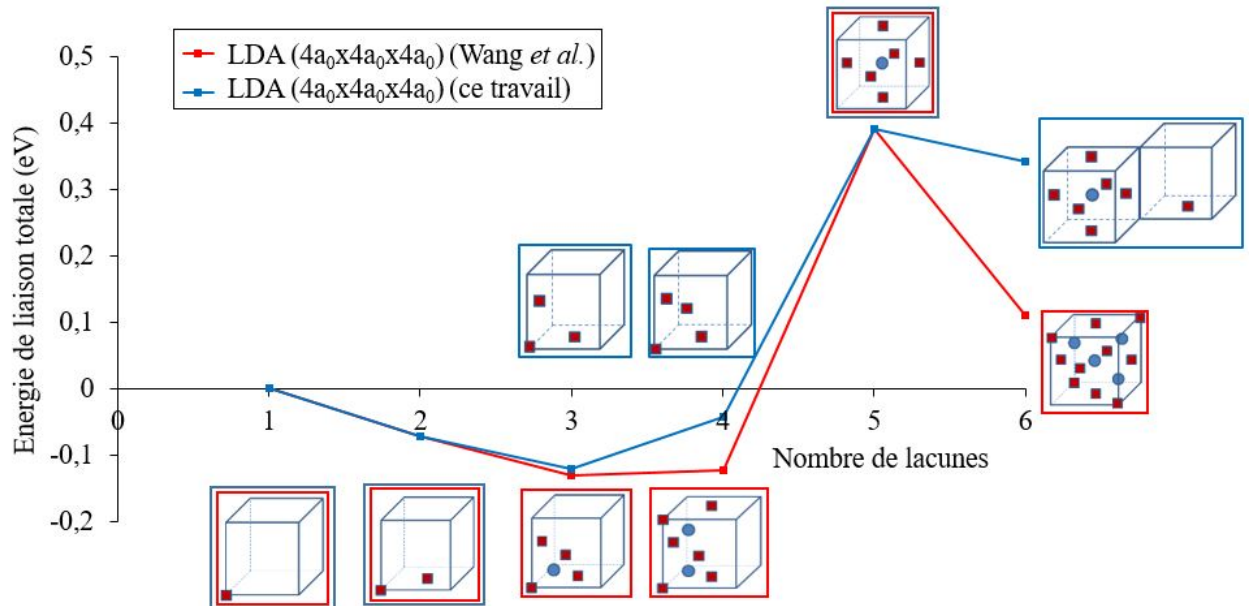


FIGURE 3.5 – Comparaison des énergies de liaison totales des amas de lacunes les plus stables reproduits d’après Wang *et al.* (entourés en rouge) et d’après nos résultats (entourés en bleu). Les calculs sont menés en LDA pour une taille de système $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$.

ce qui est inférieur à 0,30 eV, valeur au-delà de laquelle on considère que l’interaction du défaut avec son image n’est pas négligeable [161]. Dans le cas des amas purement lacunaires, la correction élastique ne dépasse pas 0,06 eV pour $n=14$. Les défauts sont donc suffisamment éloignés les uns des autres dans le cas d’un système de taille $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$ pour qu’ils soient considérés comme isolés, du moins pour les amas de taille inférieure à 14 lacunes. Les correc-

tions élastiques sont donc négligées.

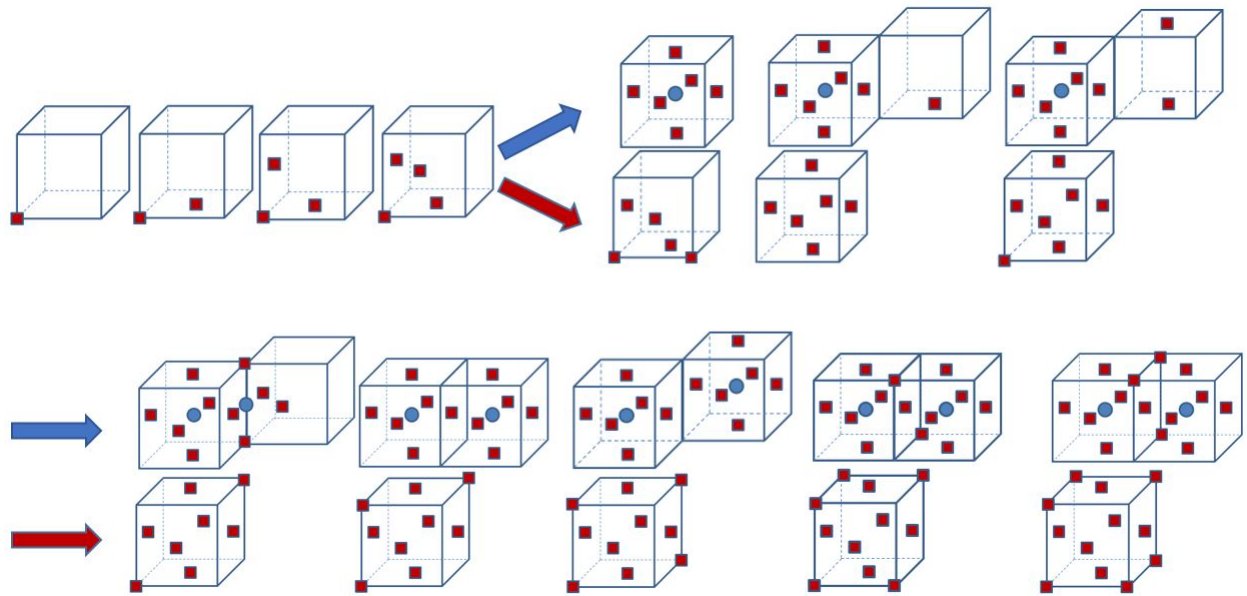


FIGURE 3.6 – Configurations des amas lacunaires et lacunaires + interstitiels en fonction du nombre de lacunes, de $n=1$ à $n=12$.

Les configurations les plus compactes sont construites à partir de deux approches différentes. La première considère que les amas sont purement lacunaires. La seconde représente les amas constitués de lacunes et d'interstitiels. En effet, comme représenté sur la figure 3.4, Wang *et al.* [10] ont mis en évidence des configurations composées à la fois de lacunes et d'interstitiels. La possible stabilité de ces amas doit donc être prise en compte. Comme pour la pentalacune, la dénomination de chaque amas est déterminée par le nombre de lacunes net. Par exemple, si l'on retire l'atome d'aluminium et une des lacunes de la pentalacune (figure 3.4), il reste bien cinq lacunes, d'où le nom de "pentalacune". Il en sera de même pour la dénomination des amas qui contiennent plusieurs interstitiels. Les configurations successives par ordre de taille croissante sont représentées sur la figure 3.6 et les énergies de liaison totales correspondantes sont données sur la figure 3.7.

Les amas de lacunes sont stables à partir de $n=6$ et les amas de lacunes et interstitiels sont stables à partir de $n=5$. Au-delà, les lacunes préfèrent être liées qu'isolées. La figure 3.7 montre que les amas contenant des interstitiels sont les plus stables entre 5 et 10 lacunes puis que les amas de lacunes purement lacunaires sont les plus stables au-delà de 10 lacunes. En revanche, les premiers amas de lacunes ont une énergie de liaison négative jusqu'à la pentalacune V_5 [10]. Par conséquent, une germination des cavités s'annonce difficile dans l'aluminium pur. En particulier, la répulsivité de la bilacune est problématique car cela signifie que deux lacunes sont plus stables isolées que liées. Deux effets possibles pourraient venir stabiliser ces petits amas : un effet de température et/ou un effet d'impureté. Cependant, Glensk [162] conclut dans le cadre de son modèle que l'entropie de formation de la bilacune est légèrement plus élevée que celle de la monolacune et que cette entropie ne devrait pas avoir d'effet sur la stabilité des bilacunes. La stabilisation des petits amas peut également provenir d'une impureté associée à une énergie de liaison positive avec la lacune, comme par exemple l'hydrogène, le carbone... [12]. En effet, Shimomura *et al.* [99] ont mis en évidence lors de trempes que la densité des cavités est proportionnelle à la racine carrée de la pression partielle en hydrogène. L'effet de l'hydrogène sera étudié dans le paragraphe 3.7. Notons que ces résultats ne signifient pas que la germination des cavités est impossible dans l'aluminium. A plus haute température, le système explore

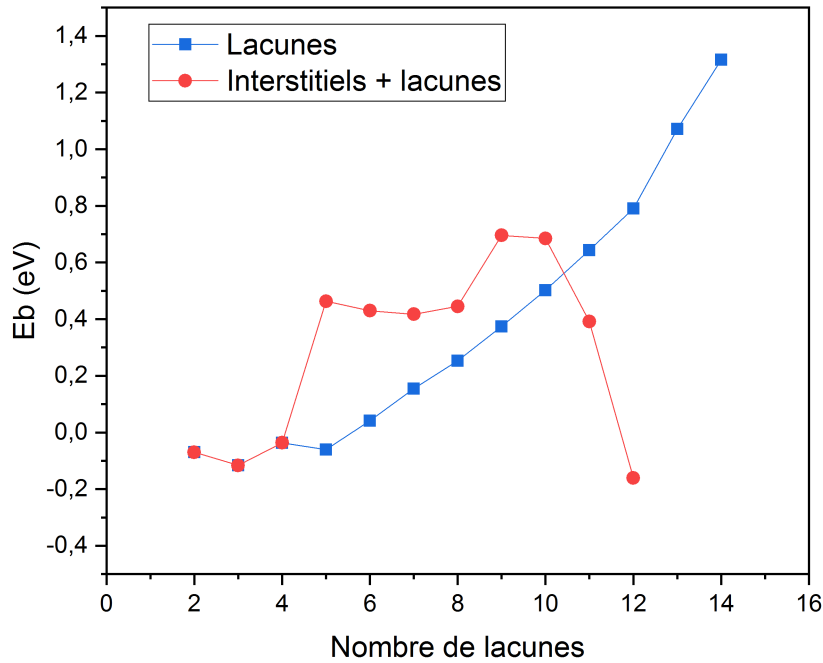


FIGURE 3.7 – Energies de liaison totale des amas lacunaires et lacunaires + interstitiels en fonction du nombre de lacunes.

toutes les configurations possibles. Il peut donc se former des bilacunes, des trilacunes et des tétralacunes dans l'aluminium, mais une énergie de liaison négative permettra plus facilement une dissolution des amas formés qu'une énergie de liaison positive. La germination des cavités dans l'aluminium par agglomération de lacunes est donc possible mais reste un phénomène rare soumis aux probabilités de rencontre entre les défauts et aux fluctuations thermiques du système.

Ces résultats ne sont pas en accord avec les résultats de Wang *et al.* qui montrent par calculs KMC que la germination des cavités est possible dans l'aluminium par agglomération de lacunes [10, 11]. Cependant, leurs calculs sont paramétrés par les énergies de liaison positives déterminées par DM pour les petits amas lacunaires ($n < 5$). Notons que la DM permet des calculs rapides pour un grand nombre de constituants du système mais est beaucoup moins précise que les calculs *ab initio*, en particulier pour décrire les interactions chimiques à l'aide du potentiel empirique utilisé.

3.2.2 Développement d'un modèle d'énergie d'interaction des amas lacunaires

Le paragraphe précédent a permis de déterminer les configurations les plus stables des premiers amas de lacunes par calculs *ab initio*. Cependant, le nombre de configurations que peut adopter un amas de lacunes augmente de façon exponentielle avec le nombre de lacunes composant l'amas. Une étude *ab initio* complète des configurations stables même pour des amas de taille $n > 14$ n'est pas envisageable. Par conséquent, nous avons développé un modèle d'interaction sur réseau pour pouvoir calculer l'énergie de formation d'un amas de taille quelconque. Pour cela, nous introduisons un modèle d'Ising [163]. L'énergie de liaison d'un amas est écrite comme une somme d'interactions entre les lacunes et les atomes. L'énergie du système et l'ha-

hamiltonien associé ne dépendent donc que du vecteur configuration $\mathbf{n}$ contenant les nombres d'occupation des sites n_i^α et des énergies d'interaction :

$$H(\mathbf{n}) = \sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha \epsilon_i^\alpha + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} n_i^\alpha n_j^\beta \epsilon_{\lambda(ij)}^{\alpha\beta} + \dots, \quad (3.6)$$

où $n_i^\alpha = 1$ si le site i est occupé par l'espèce α et 0 sinon. ϵ_i^α et $\epsilon_{\lambda(ij)}^{\alpha\beta}$ représentent les interactions thermodynamiques à 1 et 2 corps entre les espèces chimiques α et β ; $\lambda(ij)$ représente un arrangement géométrique entre les sites i et j . Cet hamiltonien permet donc, si les paramètres sont bien établis, de connaître rapidement l'énergie de n'importe quelle configuration avec une précision satisfaisante. Pour connaître ces paramètres, nous mettons en place une méthode qui consiste à ajuster les énergies d'interaction ϵ sur les énergies de liaison des petits amas obtenues par les calculs DFT dans la partie précédente. Dans la suite de cette étude, nous avons choisi de traiter les lacunes de façon similaire à celle des espèces atomiques. Nous introduisons des interactions entre lacunes et atomes voisins pour représenter de manière indirecte la relaxation des positions des atomes d'aluminium proches de la lacune, comme représenté sur la figure 3.8. Par conséquent, le système Al-V est ici considéré comme un système binaire, constitué de deux éléments : les atomes d'aluminium et les lacunes. Le modèle d'Ising le plus simple ne contient donc que des interactions de paire 1^{ères} voisines, c'est-à-dire des interactions de paire ϵ_λ^{AlAl} , ϵ_λ^{VV} et ϵ_λ^{AlV} qui représentent respectivement les interactions entre deux atomes d'aluminium, les interactions entre deux lacunes et les interactions entre un atome d'aluminium et une lacune. Notons que pour des raisons pratiques, nous manipulons des interactions ϵ_λ^{VV} sans pour autant les doter d'une signification physique. Seule l'énergie d'ordre $\omega^{AlV} = 2\epsilon^{AlV} - \epsilon^{AlAl} - \epsilon^{VV}$ détermine les propriétés physiques du système. La répartition de ω^{AlV} entre les interactions ϵ^{AlV} , ϵ^{AlAl} et ϵ^{VV} n'a pas d'influence sur les propriétés thermodynamiques du système Al-V. Les distances de premiers voisins (nn pour "nearest neighbors") sur le site substitutionnel du réseau cubique faces centrées (CFC) sont représentées sur la figure 3.9. La première valeur à définir est l'énergie de formation de la lacune seule. En effet, l'équilibre thermodynamique résulte de l'énergie de formation définie par la figure 3.10.

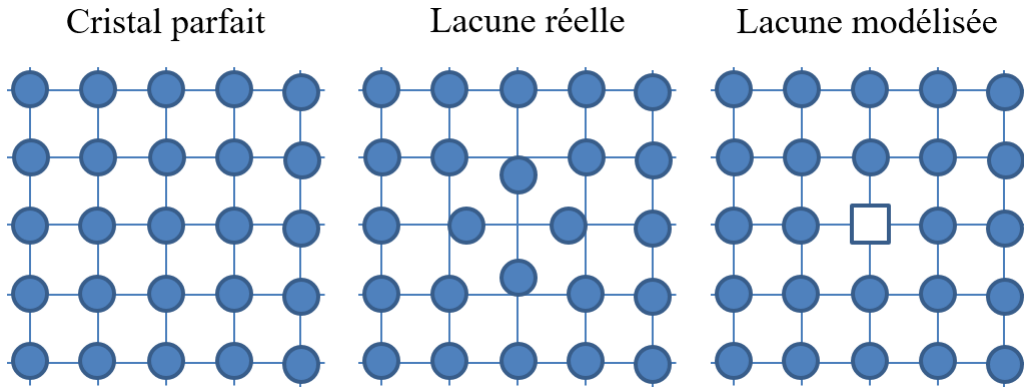


FIGURE 3.8 – Définition de la lacune modélisée dans un schéma 2D du réseau cristallin. Lorsqu'un atome est enlevé du réseau, les positions atomiques voisines sont relaxées, ce qui entraîne une variation d'énergie locale des interactions Al-Al. Cette variation d'énergie est modélisée par l'introduction d'une espèce lacune sur le réseau rigide, de façon à ce que les systèmes qui contiennent la lacune réelle et la lacune modélisée aient la même énergie, schéma reproduit d'après la thèse de T. Schuler [150].

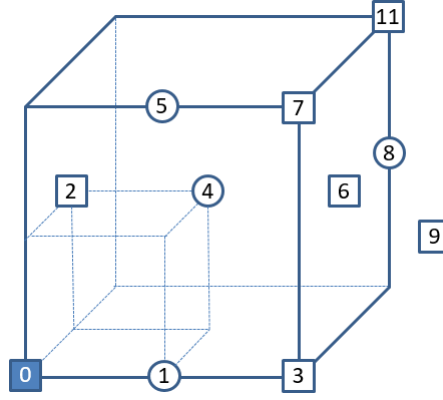


FIGURE 3.9 – Définition des distances de voisins (nn) pour le réseau CFC. Les carrés représentent les sites substitutionnels, et les cercles les sites interstitiels octaédriques. Les distances sont calculées à partir des sites de référence numérotés "0".

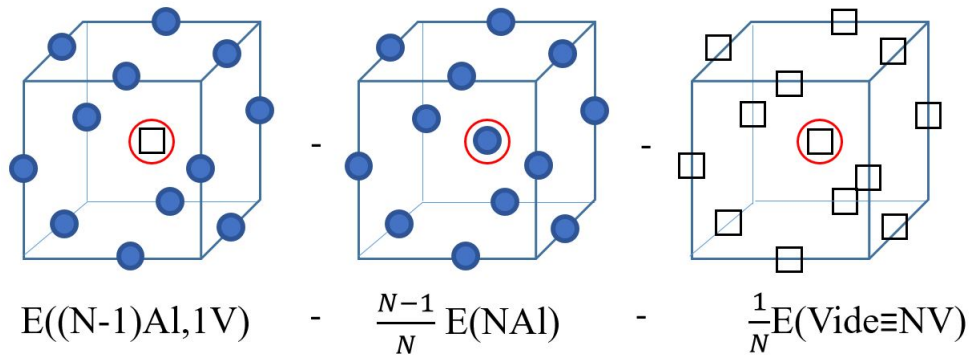


FIGURE 3.10 – Définition de l'énergie de formation de la lacune. Les atomes d'aluminium sont représentés par des cercles et les lacunes sont représentées par des carrés.

L'énergie de cohésion de l'aluminium pur et "l'énergie" du vide sont définies à partir d'un modèle d'interaction de paires :

$$E_{coh}(Al) = \sum_{\lambda} \frac{z_{\lambda}}{2} \epsilon_{\lambda}^{AlAl}, \quad (3.7)$$

$$E_{coh}(V) = \sum_{\lambda} \frac{z_{\lambda}}{2} \epsilon_{\lambda}^{VV}, \quad (3.8)$$

où z_{λ} est la coordinence du réseau aux $\lambda^{ièmes}$ voisins. L'énergie totale d'un système contenant N_{Al} atomes d'aluminium et une lacune s'écrit :

$$E[N_{Al}Al + 1V] = N_{Al}E[Al] + N_{Al} \sum_{\lambda} \frac{z_{\lambda}}{2} \epsilon_{\lambda}^{AlAl} + \sum_{\lambda} \frac{z_{\lambda}}{2} (2\epsilon_{\lambda}^{AlV} - \epsilon_{\lambda}^{AlAl}). \quad (3.9)$$

En effet, par rapport à l'aluminium parfait, z_{λ} liaisons Al-Al sont remplacées par des liaisons Al-V. Cette expression peut être imagée par un système de N_{Al} atomes d'Al au sein duquel il manquerait un atome. Chaque atome d'Al forme bien $z_{\lambda}/2$ liaisons Al avec chacun de ses voisins, sauf les z_{λ} voisins de la lacune, auxquels il manque une demi liaison Al-Al et qui créent z_{λ} liaisons Al-V avec la lacune. L'énergie de formation de la lacune dans l'aluminium peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned}
E^f(V) &= E[N_{Al}Al + 1V] - N_{Al}(E[Al] + E^{coh}(Al)) - E^{coh}(V) \\
&= \sum_{\lambda} \frac{z_{\lambda}}{2} (2\epsilon_{\lambda}^{AlV} - \epsilon_{\lambda}^{AlAl} - \epsilon_{\lambda}^{VV}) \\
&= \sum_{\lambda} \frac{z_{\lambda}}{2} \omega_{\lambda}^{AlV},
\end{aligned} \tag{3.10}$$

avec ω_{λ}^{AlV} que l'on appellera énergie d'ordre aux $\lambda^{ièmes}$ voisins de l'alliage binaire Al-V. Ces énergies d'ordre peuvent être calculées à partir des calculs *ab initio* déterminés dans le paragraphe précédent. Prenons l'exemple de deux lacunes premières voisines. L'énergie de liaison d'un amas $V_n X_m$ dans une matrice d'aluminium est définie comme :

$$\begin{aligned}
E^{bt}(V_n X_m) &= nE[(N_{Al} - 1)Al + 1V] + mE[N_{Al}Al + 1X] \\
&\quad - E[(N_{Al} - n)Al + V_n X_m] - (n + m - 1)E[N_{Al}Al].
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Une énergie de liaison positive signifie qu'il y a attraction entre les composants de l'amas, et donc qu'ils sont énergétiquement plus stables sous forme d'amas que chacun isolé. Pour un système de deux lacunes :

$$\begin{aligned}
E^{bt}(VV) &= 2E[(N_{Al} - 1)Al + 1V] - E[(N_{Al} - 2)Al + VV] - E[N_{Al}Al] \\
&= 2\epsilon^{AlV} - \epsilon^{AlAl} - \epsilon^{VV} \\
&= \omega^{AlV}.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Les énergies de liaison totale des bilacunes obtenues par DFT (système de taille $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$) (paragraphe 3.2.1) sont répertoriées dans le tableau 3.6. A partir de ces énergies de liaison, nous obtenons directement une valeur des énergies d'ordre et nous en déduisons l'énergie de formation de la lacune (équation 3.10).

TABLEAU 3.6 – Énergies de liaison de deux lacunes $\lambda^{ièmes}$ voisines et énergie de formation de la lacune correspondante calculée à partir de l'équation 3.10.

λ (notations Fig. 3.9)	2	3	6	7	9	11
λ (réseau substitutionnel)	1	2	3	4	5	6
Coordinance z_{λ}	12	6	24	12	24	8
$E^{bt}(VV)_{ \lambda} = \omega^{AlV} - [eV]$	-0,064	0,003	-0,001	-0,001	-0,008	-0,006
$E^f(V)_{ Al} - [eV]$	-0,384	-0,375	-0,385	-0,392	-0,483	-0,509

Cette approche aboutit à un résultat non physique : une énergie $E^f(V)$ négative quelque soit le nombre d'interactions de paire inclus dans le modèle. Les valeurs négatives du tableau 3.6 proviennent de l'énergie de liaison négative entre deux lacunes premières voisines. De plus, au-delà des premiers voisins, l'énergie de liaison est négligeable entre les lacunes, *i.e* elles n'interagissent pas entre elles. Par conséquent, nous devons introduire dans le modèle des interactions à N corps. Les interactions à N corps les plus simples après les interactions de paire

sont les interactions de triplet. La nécessité d'introduire des interactions de triplet se manifeste également sur l'énergie de liaison d'un amas de trois lacunes premières voisines. En effet, un modèle d'interaction de paires aux premiers voisins comme défini dans ce modèle donne pour le triplet de lacunes premières voisines :

$$\begin{aligned}
E^{bt}(VVV) &= 3E[(N_{Al} - 1)Al + 1V] - E[(N_{Al} - 3)Al + VVV] - 2E[N_{Al}Al] \\
&= 6\epsilon^{VAl} - 3\epsilon^{VV} - 3\epsilon^{AlAl} \\
&= 3E^{bt}(VV).
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Si le modèle fonctionnait aux premiers voisins de façon additive, l'énergie de liaison de triplets devrait être : $E^{bt}(VVV) = 3E^{bt}(VV) = -0,192$ eV mais les calculs DFT en taille de système $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$ donnent une valeur de $-0,117$ eV. Il y a une différence significative entre les deux valeurs. Les interactions de triplet ϵ^{VVV} , ϵ^{VAl} et ϵ^{AlAl} sont donc ajoutées au modèle d'interaction de paire.

Le modèle se base donc sur des interactions de paire entre espèces sur des sites premiers voisins et de triplet entre espèces sur des sites premiers voisins. Dans le cas d'un réseau CFC, chaque atome participe à 2×12 triplets autour de lui, à raison d'un tiers par triplet. L'énergie d'un système qui contient N_{Al} atomes d'aluminium et une lacune s'écrit :

$$\begin{aligned}
E[N_{Al}Al + 1V] &= N_{Al}E[Al] + N_{Al}6\epsilon^{AlAl} + 6(2\epsilon^{VAl} - \epsilon^{AlAl}) \\
&\quad + 8\epsilon^{AlAlAl} + 8(3\epsilon^{VAlAl} - 2\epsilon^{AlAlAl}).
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Par conséquent, l'énergie de cohésion de l'aluminium pur est maintenant égale à :

$$E_{coh}(Al) = 6\epsilon^{AlAl} + 8\epsilon^{AlAlAl}. \tag{3.15}$$

De même, l'énergie de formation de la lacune s'écrit :

$$\begin{aligned}
E^f(V) &= 6\omega_1 + 8\omega_b \\
\omega_1 &= 2\epsilon^{VAl} - \epsilon^{VV} - \epsilon^{AlAl} \\
\omega_b &= 3\epsilon^{VAlAl} - \epsilon^{VVV} - 2\epsilon^{AlAlAl}.
\end{aligned} \tag{3.16}$$

En utilisant l'équation 3.11, l'énergie de liaison de deux lacunes premières voisines s'écrit :

$$\begin{aligned}
E^{bt}(V2) &= \omega_1 + 4\omega_a \\
\omega_1 &= 2\epsilon^{VAl} - \epsilon^{VV} - \epsilon^{AlAl} \\
\omega_a &= 2\epsilon^{VAlAl} - \epsilon^{VVAl} - \epsilon^{AlAlAl}.
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Si l'on raisonne de la même façon pour l'énergie de liaison de la trilacune premières voisines :

$$E^{bt}(V3) = 3\omega_1 + 9\omega_a + \omega_b. \tag{3.18}$$

Nous avons obtenu trois équations impliquant les énergies d'ordre ω_1 , ω_a et ω_b . En principe, ces énergies peuvent être déduites de l'énergie de formation de la lacune et des énergies de liaison des amas V_2 et V_3 déterminées précédemment par calculs *ab initio*. Cependant, ces équations ne sont pas indépendantes entre elles, ce qui rend le système impossible à résoudre. D'autres données énergétiques sont donc nécessaires pour ajuster les énergies d'ordre.

Les énergies de surface calculées en DFT constituent des données supplémentaires intéressantes car elles permettent d'étendre la validité du modèle d'interaction à des configurations explorées par des amas de lacunes de plus grande taille.

Nous proposons ici de les exprimer en fonction de ω_1 , ω_a et ω_b . Imaginons un volume infini d'aluminium et un volume infini de vide (*i.e.* de lacunes). Ces volumes peuvent être séparés en deux parties par une surface d'orientation (hkl) . La différence d'énergie de cette opération est directement reliée à l'énergie de surface $\gamma_{\{hkl\}}$ par unité de surface multipliée par l'aire de la surface S_{hkl} :

$$\Delta E = \gamma_{hkl} S_{hkl}. \quad (3.19)$$

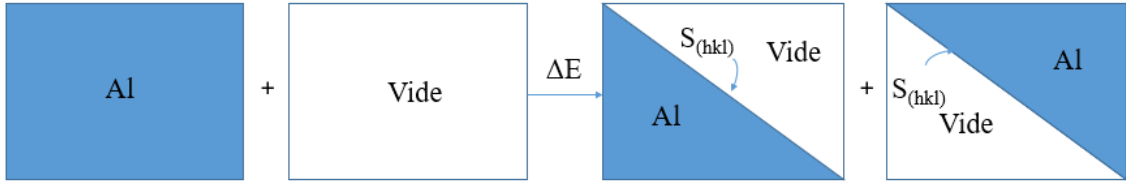


FIGURE 3.11 – Définition du calcul de l'énergie de la surface (hkl) de surface S_{hkl} à nombre d'atomes fixé.

L'énergie totale du volume d'aluminium dans un modèle de paire et de triplet premiers voisins s'écrit :

$$E[N_{Al}Al] = N_{Al} \frac{z}{2} \epsilon^{AlAl} + N_{Al} \frac{2}{3} z \epsilon^{AlAlAl}. \quad (3.20)$$

Lorsque la surface est créée (partie droite de la figure 3.11), l'énergie d'un atome ne dépend que de sa distance à la surface et des liaisons qu'il forme avec les autres atomes. Dans notre cas, seuls les premiers voisins sont considérés. L'énergie associée à un atome d'aluminium pour une surface $\{111\}$ s'écrit :

$$E(Al) = \frac{1}{2}[(z-3)\epsilon^{AlAl} + 3\epsilon^{AlV}] + \frac{1}{3}[(2z-9)\epsilon^{AlAlAl} + 3\epsilon^{AlVV} + 6\epsilon^{AlAlV}]. \quad (3.21)$$

En effet, chaque atome d'aluminium forme trois demi-liaisons AlV, et on retranche ainsi les demi-liaisons AlAl perdues. Le raisonnement est le même pour les triplets. Si l'on raisonne de la même manière pour les lacunes, l'énergie associée à chaque lacune s'écrit :

$$E(V) = \frac{1}{2}[(z-3)\epsilon^{VV} + 3\epsilon^{AlV}] + \frac{1}{3}[(2z-9)\epsilon^{VVV} + 6\epsilon^{AlVV} + 3\epsilon^{AlAlV}]. \quad (3.22)$$

Imaginons un élément de surface d'aire $S_{\{111\}}^0 = 1/\rho_{\{111\}}$ qui ne contient qu'un seul atome. $\rho_{\{111\}}$ est ici la densité atomique des surfaces $\{111\}$. La différence d'énergie liée à l'opération de la figure 3.11 pour les atomes de la surface $S_{\{111\}}^0$ est calculée comme :

$$\begin{aligned}
\Delta E_{Al}^0 &= 2 \times \left[[E(Al)] - \frac{E[N_{Al}Al]}{N_{Al}} \right] \\
&= [3\epsilon^{AlV} - 3\epsilon^{AlAl}] + \left[-\frac{18}{3}\epsilon^{AlAlAl} + \frac{6}{3}\epsilon^{AlVV} + \frac{12}{3}\epsilon^{AlAlV} \right] \\
&= [3\epsilon^{AlV} - 3\epsilon^{AlAl}] + \left[-\frac{18}{3}\epsilon^{AlAlAl} + 2\epsilon^{AlVV} + 4\epsilon^{AlAlV} \right]. \tag{3.23}
\end{aligned}$$

Le facteur 2 devant l'équation vient du fait que deux surfaces sont créées. Le raisonnement est le même pour les lacunes en remplaçant les indices respectifs dans l'équation 3.23. Bien entendu, les énergies des lacunes et du vide sont nulles en théorie, mais l'analogie entre le système Al-V et un binaire classique est poursuivie. L'équation obtenue est la suivante :

$$\Delta E_V^0 = [3\epsilon^{AlV} - 3\epsilon^{VV}] + \left[-\frac{18}{3}\epsilon^{VVV} + 2\epsilon^{AlAlV} + 4\epsilon^{AlVV} \right]. \tag{3.24}$$

L'énergie de surface {111} peut être écrite comme :

$$\begin{aligned}
\Delta E^0 &= \Delta E_{Al}^0 + \Delta E_V^0 \\
&= 3\omega_1 - \frac{18}{3}\omega_a + \frac{18}{3}\omega_b. \tag{3.25}
\end{aligned}$$

L'énergie de surface {111} peut alors s'écrire :

$$\gamma_{\{111\}} = \frac{\rho_{\{111\}}}{2} \left(3\omega_1 - \frac{18}{3}\omega_a + \frac{18}{3}\omega_b \right), \tag{3.26}$$

où $\rho_{\{111\}}$ est donnée par le tableau 3.2.

Le même raisonnement pour les surfaces {100} et {110} donne :

$$\gamma_{\{100\}} = \frac{\rho_{\{100\}}}{2} \left(4\omega_1 - \frac{24}{3}\omega_a + \frac{24}{3}\omega_b \right), \tag{3.27}$$

$$\gamma_{\{110\}} = \frac{\rho_{\{110\}}}{2} \left(5\omega_1 - \frac{28}{3}\omega_a + \frac{28}{3}\omega_b \right). \tag{3.28}$$

Les énergies de surface par atome d'aluminium sont :

$$E_{surface\{111\}} = \frac{3}{2}\omega_1 - 3\omega_a + 3\omega_b, \tag{3.29}$$

$$E_{surface\{100\}} = 2\omega_1 - 4\omega_a + 4\omega_b, \tag{3.30}$$

$$E_{surface\{110\}} = \frac{5}{2}\omega_1 - \frac{28}{6}\omega_a + \frac{28}{6}\omega_b. \tag{3.31}$$

Comme nous savons que les surfaces des cavités formées dans Al sont principalement orientées selon $\{111\}$ et $\{100\}$, nous avons choisi d'ajuster notre modèle d'interaction sur le rapport des énergies de surface $E_{surface\{110\}}/E_{surface\{111\}}$ qui détermine la forme d'une cavité macroscopique. Les énergies sont donc ajustées sur les énergies de liaison de la bilacune, de la trilacune et sur le rapport des énergies de surface par lacune $\{110\}/\{111\}$:

$$\begin{aligned}\frac{E_{surface\{110\}}}{E_{surface\{111\}}} &= \frac{\frac{5}{2}\omega_1 - \frac{28}{6}\omega_a + \frac{28}{6}\omega_b}{\frac{3}{2}\omega_1 - 3\omega_a + 3\omega_b}, \\ E^{bt}(V2) &= \omega_1 + 4\omega_a, \\ E^{bt}(V3) &= 3\omega_1 + 9\omega_a + \omega_b.\end{aligned}\tag{3.32}$$

Les énergies de surface déterminées par calculs *ab initio* (paragraphe 3.1) donnent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{E_{surface\{110\}}}{E_{surface\{111\}}} &= 1,96, \\ E^{bt}(V2) &= -0,072 \text{ eV}, \\ E^{bt}(V3) &= -0,121 \text{ eV}.\end{aligned}\tag{3.33}$$

Par conséquent, nous obtenons pour les énergies d'ordre les valeurs ci-dessous :

$$\omega_1 = 0,428 \text{ eV},\tag{3.34}$$

$$\omega_a = -0,125 \text{ eV},\tag{3.35}$$

$$\omega_b = -0,282 \text{ eV}.\tag{3.36}$$

Les paires et triplets VV, VVA1, VVV premiers voisins sont comptabilisés pour chaque configuration. Nous en déduisons les énergies de liaison en fonction des énergies d'ordre ω_1 , ω_a et ω_b . La figure 3.13 représente la comparaison entre les énergies de liaison des amas V_n les plus stables obtenues par les calculs DFT (losanges noirs) et celles calculées par le modèle d'interaction basé sur les interactions entre atomes et lacunes dans ce paragraphe (triangles rouges) pour les amas les plus stables entre $n=6$ et $n=18$. Le modèle sous-estime les énergies de liaison par rapport aux valeurs *ab initio*. Plus le nombre de lacunes augmente et plus la différence entre le modèle et les valeurs *ab initio* s'accroît. De plus, le modèle prédit des énergies de liaison d'amas positives à partir de $n=8$ tandis que pour les calculs *ab initio* les énergies de liaison sont positives à partir de $n=6$. Pour obtenir un meilleur accord entre le modèle et les valeurs DFT, nous avons choisi d'ajuster l'interaction de liaison de paire de lacunes premières voisines sur la configuration V_6 représentée sur la figure 3.12. Les énergies de liaison de l'amas V_6 obtenues par calculs *ab initio* et par l'hamiltonien non corrigé sont données dans le tableau 3.7. L'énergie de liaison du triplet et le rapport d'énergies de surface $E_{surface\{110\}}/E_{surface\{111\}}$ restent inchangés (respectivement égaux à -0,121 eV et 1,96). L'énergie de liaison de paires de lacunes premières voisines est maintenant égale à $E^{bt}(V_2) = -0,083 \text{ eV}$ à comparer avec la valeur *ab initio* $E^{bt}(V_2) = -0,072 \text{ eV}$. Les énergies de liaison du modèle corrigé sont représentées sur la figure 3.13 par les carrés verts.

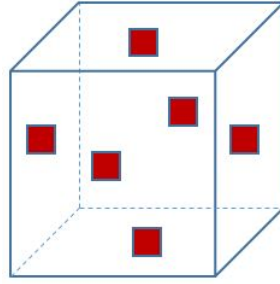


FIGURE 3.12 – Configuration la plus stable purement lacunaire V_6 déterminée par calculs *ab initio*. Les lacunes sont représentées en rouge.

TABLEAU 3.7 – Valeurs des énergies de liaison (eV) de l'amas V_6 obtenues par calculs *ab initio* et par l'hamiltonien non corrigé.

$E^{bt}(V_n)$	DFT	hamiltonien non corrigé
V_6	0,027	-0,107

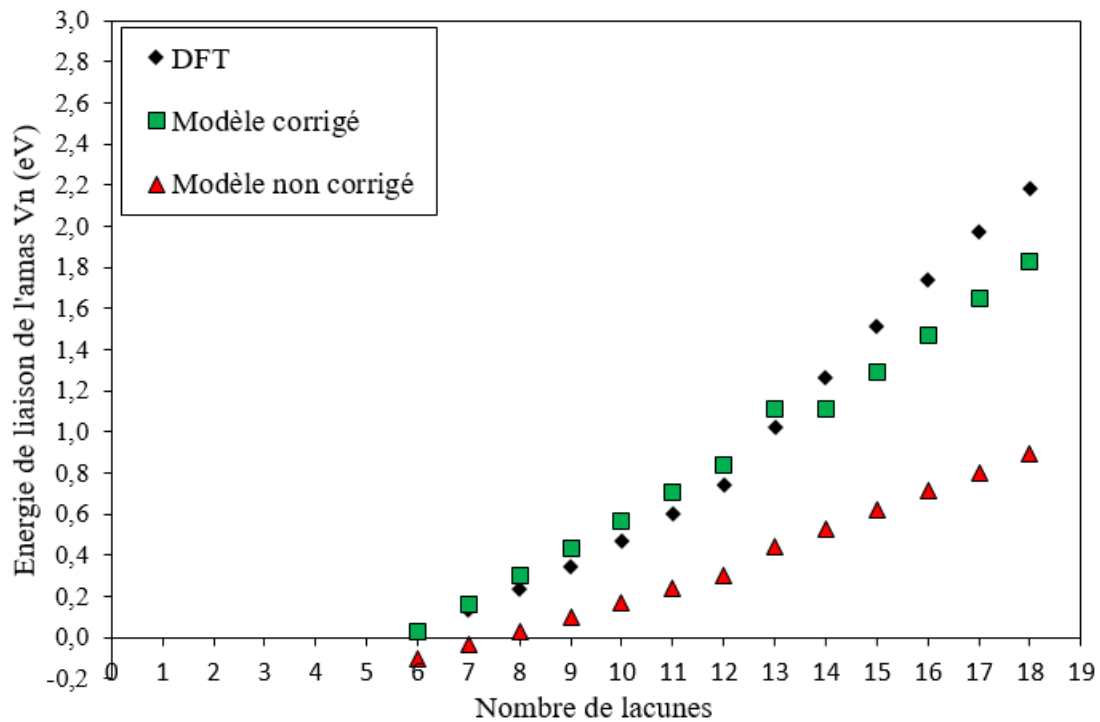


FIGURE 3.13 – Fiabilité du modèle d'interaction thermodynamique par comparaison du modèle non corrigé (triangles rouges), du modèle corrigé sur la configuration V_6 (carrés verts) et des valeurs *ab initio* (losanges noirs).

La nouvelle paramétrisation donne des énergies de liaison des amas en meilleur accord avec les valeurs obtenues par calculs *ab initio*. Les valeurs définitives des énergies d'ordre sont répertoriées dans le tableau 3.8.

TABLEAU 3.8 – Valeurs des énergies d'ordre ajustées sur la configuration V_6 .

Energie d'ordre (eV)	
ω_1	0,631 eV
ω_a	-0,179 eV
ω_b	-0,407 eV

On en déduit l'énergie de formation de la lacune :

$$E^f(V) = 6\omega_1 + 8\omega_b = 0,53 \text{ eV}. \quad (3.37)$$

L'énergie de formation de la lacune est sous estimée par rapport à la valeur obtenue par calculs *ab initio* ($E^f(V) = 0,71 \text{ eV}$). Elle est cependant acceptable dans la mesure où nous pourrions par la suite l'identifier clairement dans les modèles développés et la remplacer par sa valeur *ab initio* (très proche de la valeur expérimentale [23-25]). Du modèle d'interaction, nous déduisons également les rapports d'énergie de surface :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_{\{100\}}}{\gamma_{\{111\}}} &= 1,15, \\ \frac{\gamma_{\{110\}}}{\gamma_{\{111\}}} &= 1,20. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Les rapports d'énergie de surface sont proches des rapports déterminés par calculs *ab initio* (respectivement 1,13 et 1,21).

3.3 Modèle atomique d'une cavité de forme octaédrique

Dans une forme de Wulff, le coût énergétique des bords et des coins n'est pas pris en compte. Le but de ce paragraphe est de prendre en compte ces effets et d'inclure également les effets de discrétisation du réseau résultant de l'organisation atomique de la matière. Pour ce faire, nous proposons de restreindre l'espace des formes adoptées par un amas de lacunes à seulement deux formes régulières : les formes octaédriques non tronquées bordées par les surfaces $\{111\}$ et les formes octaédriques tronquées bordées par les surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$, comme observé sur la construction de Wulff de la forme théorique d'équilibre (figure 3.2). Il s'agit des deux formes les plus observées dans la littérature [17, 19, 63, 88]. Nous présentons tout d'abord le développement d'un modèle géométrique sur réseau des formes octaédriques. Nous en déduisons ensuite un modèle analytique de E^{bt} en fonction du nombre de lacunes n de l'amas. Pour chacune des formes, les paramètres géométriques (nombre de lacunes, troncature...) sont déterminés et l'énergie de liaison associée à chaque type de lacune est exprimée en fonction des énergies d'ordre.

3.3.1 Construction géométrique d'un octaèdre sur un réseau atomique.

En nous appuyant sur les travaux de Marks [124] et Schuler [150], nous développons un modèle géométrique des formes octaédriques sur un réseau atomique.

D'après les calculs *ab initio* déterminés précédemment, les surfaces {111} sont les surfaces les plus stables dans l'aluminium. La cavité facettée la plus simple est donc un octaèdre non tronqué, délimité par des surfaces {111}. Notons " p " la taille de la cavité, en nombre de paramètres de maille dans les directions $\langle 100 \rangle$. Ainsi, les octaèdres non tronqués avec $p = 1, 2$ et 3 sont respectivement représentés sur la figure 3.14.

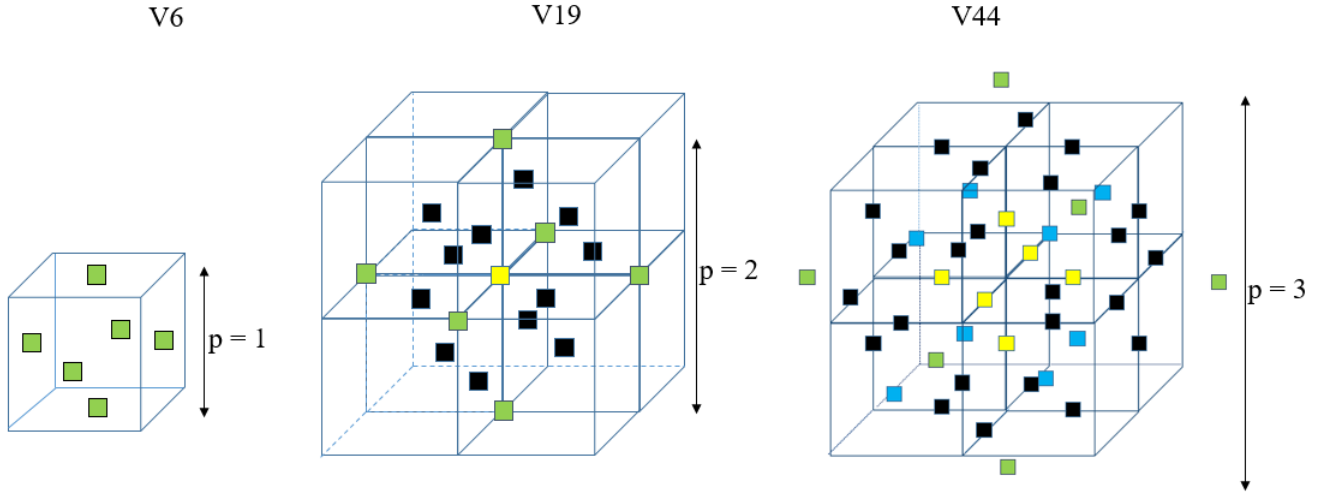


FIGURE 3.14 – Définition des octaèdres non tronqués. Les carrés verts, noirs, bleus et jaunes représentent respectivement les lacunes positionnées sur les coins, les bords qui joignent deux surfaces {111}, les surfaces et les lacunes internes de volume.

Par construction des premiers amas, le nombre de chaque type de lacune en fonction du seul paramètre p peut être déduit. p correspond au nombre de paramètres de maille qui sépare deux sommets opposés de l'octaèdre (figure 3.14). Nous pouvons alors écrire les relations suivantes :

$$n_{surface\{111\}} = 8 \times \left(\frac{1}{2}p^2 - \frac{3}{2}p + 1 \right), \quad (3.39)$$

$$n_{coins} = 6, \quad (3.40)$$

$$n_{bords} = 12 \times (p - 1), \quad (3.41)$$

$$n_{internes} = \frac{2}{3}p^3 - 2p^2 + \frac{7}{3}p - 1. \quad (3.42)$$

Le nombre de lacunes total n est donné par la formule suivante :

$$n = \frac{2}{3}p^3 + 2p^2 + \frac{7}{3}p + 1. \quad (3.43)$$

Le volume V_{nt} d'un octaèdre non tronqué est calculé selon la relation suivante :

$$V_{nt} = \frac{2}{3} \left(\frac{ap}{\sqrt{2}} \right)^2 \times \frac{ap}{2}, \quad (3.44)$$

avec a le paramètre de maille de l'aluminium. Les énergies de liaison des lacunes de surfaces $\{111\}$, des lacunes de coins et des lacunes de bords sont calculées à partir des énergies de paire et de triplet et de l'équation 3.11. Le détail du calcul est présenté en annexe F.

Dans le cas d'octaèdres non tronqués, nous obtenons pour les énergies de liaison par lacune :

$$E_{surface\{111\}}^{bt} = \frac{9}{2}\omega_1 + 3\omega_a + 5\omega_b, \quad (3.45)$$

$$E_{bords\{111/111\}}^{bt} = \frac{7}{2}\omega_1 + 4\omega_a + \frac{10}{3}\omega_b, \quad (3.46)$$

$$E_{coins}^{bt} = 2\omega_1 + 4\omega_a + \frac{4}{3}\omega_b. \quad (3.47)$$

Notons qu'une énergie de surface se déduit directement d'une énergie de liaison et de l'énergie de formation de la lacune :

$$E_{\{hkl\}}^s = E^f(V) - E_{\{hkl\}}^{bt}. \quad (3.48)$$

La même méthode est utilisée pour déterminer les énergies des bords et des coins à partir des énergies de liaison déterminées précédemment :

$$E_{bords\{111/111\}} = \frac{5}{2}\omega_1 - 4\omega_a + \frac{14}{3}\omega_b, \quad (3.49)$$

$$E_{coins} = 4\omega_1 - 4\omega_a + \frac{20}{3}\omega_b. \quad (3.50)$$

Nous considérons une variété de formes plus ou moins tronquées. Elles se caractérisent par une contribution des surfaces $\{100\}$ plus ou moins grande (octaèdres plus ou moins tronqués) jusqu'à la forme finale "non tronquée" qui n'est délimitée que par des surfaces $\{111\}$. Pour ce faire, nous définissons le paramètre ntr lié à la troncature de la cavité. Prenons l'exemple d'un octaèdre tronqué qui serait de taille $p=5$ s'il était non tronqué. A partir de cet octaèdre, nous obtenons les deux octaèdres tronqués représentés sur la figure 3.15.

Deux nouveaux types de lacunes apparaissent : les lacunes de surface $\{100\}$ représentées en rouge et les lacunes du bord $\{100\}/\{111\}$ qui correspondent à l'intersection des surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$ représentées en noir sur la figure 3.15 b). ntr est défini comme le nombre de lacunes sur un bord $\{100\}/\{111\}$. La troncature maximale d'une cavité de taille p est égale à ntr_{max} .

$$ntr_{max} = \frac{p-6}{2} + 1, \quad (3.51)$$

si p est pair, et

$$ntr_{max} = \frac{p-5}{2} + 1, \quad (3.52)$$

si p est impair.

Ainsi, plus le paramètre p est important, et plus le nombre de troncatures possibles augmente. Dans cette étude, $p \geq 3$ car ntr_{max} ne peut être négatif. Par exemple, les deux troncatures possibles pour l'octaèdre représenté sur la figure 3.15 sont $ntr=0$ et $ntr = 1$ pour $p=5$. Le nombre de lacunes selon leur position dans l'octaèdre est exprimé en fonction de p et ntr :

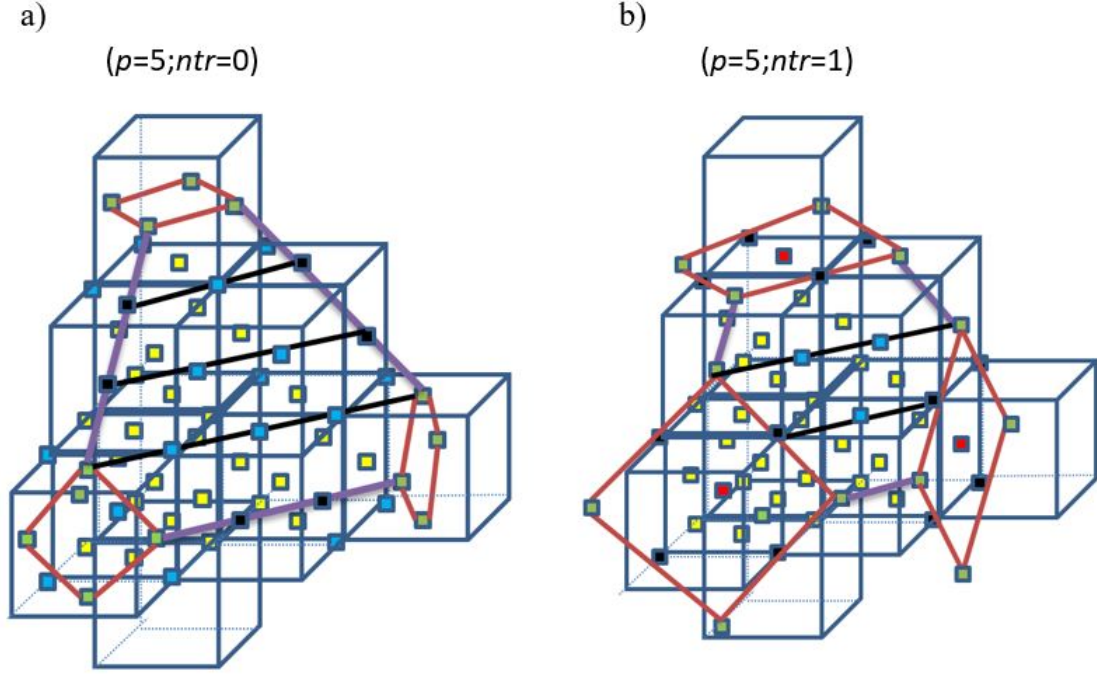


FIGURE 3.15 – Représentation des octaèdres tronqués pour $p = 5$. Seule une des huit surfaces $\{111\}$ est représentée ici pour la clarté du lecteur. Les carrés verts, noirs, bleus, jaunes et rouges représentent respectivement les lacunes positionnées sur les coins, les bords, les surfaces $\{111\}$, les lacunes internes et les surfaces $\{100\}$. La cavité a) a pour paramètres $(p=5; ntr=0)$, et la cavité b) a pour paramètres $(p=5; ntr=1)$.

$$\begin{aligned}
 n_{surface\{111\}} &= 8 \left(\frac{1}{2}p^2 - \frac{3}{2}p - \frac{3}{2}ntr^2 - \frac{3}{2}ntr + 1 \right), \\
 n_{surface\{100\}} &= 6ntr^2, \\
 n_{coins} &= 24, \\
 n_{bords\{100\}/\{111\}} &= 24ntr, \\
 n_{bords\{111\}/\{111\}} &= 12((p-3) - 2ntr), \\
 n_{internes} &= \left(\frac{2}{3}p^3 - 2p^2 + \frac{7}{3}p - 2ntr^3 - 3ntr^2 - ntr - 1 \right), \\
 n &= \left(\frac{2}{3}p^3 + 2p^2 + \frac{7}{3}p - 2ntr^3 - 9ntr^2 - 13ntr - 5 \right). \quad (3.53)
 \end{aligned}$$

Notons que pour un même p , le nombre de lacunes total sur les bords est constant, quelque soit la troncature de la cavité. Le rayon R_{hkl} est défini comme la distance entre le centre de la cavité et la surface d'indices $\{hkl\}$. Les deux rayons de l'octaèdre tronqué R_{100} et R_{111} s'écrivent comme :

$$R_{100} = (p - 1 - ntr) \times \frac{a}{2}, \quad (3.54)$$

$$R_{111} = \frac{p}{2} \frac{\sqrt{3}}{3} \times a. \quad (3.55)$$

R_{111} ne dépend que de p . Cela est attendu, car pour un p donné, peu importe la troncature de la cavité, la distance R_{111} ne varie pas, comme on peut l'observer sur la figure 3.15. Cette formule reste donc valable dans le cas des octaèdres non tronqués. De même, nous introduisons un rayon $R_{\text{"110"}}$ joignant le centre d'un octaèdre non tronqué à un bord $\{111\}/\{111\}$.

$$R_{\text{"110"}} = \frac{p}{2} \frac{\sqrt{2}}{2} \times a. \quad (3.56)$$

Le terme "110" est ici placé entre guillemets car le rayon ne se termine pas sur une surface mais sur un bord à l'intersection de deux surfaces $\{111\}$ voisines (figure 3.2). En considérant le rapport des relations 3.54 et 3.55 et pour n'importe quel ntr et p , le rapport R_{100}/R_{111} s'écrit :

$$\frac{R_{100}}{R_{111}} = \left(1 - \frac{1 + ntr}{p}\right) * \sqrt{3}. \quad (3.57)$$

L'application de cette formule pour différents p et ntr permet de retrouver tous les rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres réguliers tronqués. Par conséquent,

$$\frac{R_{100}}{R_{111}} \in \left[\left(1 - \frac{1}{p}\right) * \sqrt{3}, \frac{\sqrt{3}p + 2}{2} \frac{1}{p} \right], \quad (3.58)$$

si p est pair et

$$\frac{R_{100}}{R_{111}} \in \left[\left(1 - \frac{1}{p}\right) * \sqrt{3}, \frac{\sqrt{3}p + 1}{2} \frac{1}{p} \right], \quad (3.59)$$

si p est impair.

Les rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres tronqués et non tronqués sont donc compris entre $R_{100}/R_{111}(\max) = \sqrt{3}$ et $R_{100}/R_{111}(\min) = \sqrt{3}/2$. Ces valeurs correspondent respectivement aux octaèdres non tronqués et aux octaèdres les plus tronqués par les surfaces $\{100\}$.

Le volume d'un octaèdre tronqué (V_t) est calculé selon la relation suivante :

$$V_t = \frac{\sum_{surfaces} R_{hkl} S_{hkl}}{3}, \quad (3.60)$$

avec S_{hkl} la surface d'orientation $\{hkl\}$ considérée et R_{hkl} le rayon qui joint le centre de la cavité (en nm) à la surface considérée. Les surfaces des cavités sont également exprimées selon les paramètres p et ntr . Dans le cas de la surface de type $\{100\}$, qui est toujours carrée, l'aire de la surface est exprimée comme :

$$A_{100} = \left((ntr + 1) a \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2, \quad (3.61)$$

La détermination de l'aire de la surface de type $\{111\}$ est plus subtile. La figure 3.15 montre que la forme de la surface $\{111\}$ varie à la fois selon les paramètres p et ntr . La surface $\{111\}$ peut être considérée comme la somme de deux trapèzes, un trapèze "supérieur" et un trapèze "inférieur", comme représenté sur la figure 3.16.

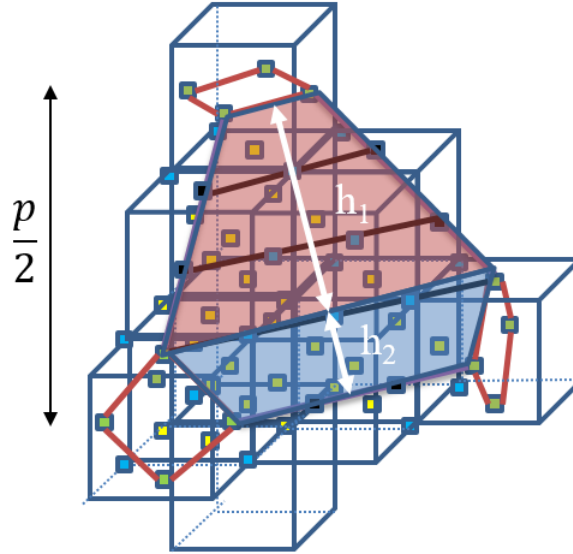


FIGURE 3.16 – Représentation des trapèzes $\{111\}$ d'un octaèdre tronqué de taille $p = 5$. Seule l'une des huit surfaces $\{111\}$ est représentée ici par souci de clarté pour le lecteur. Le trapèze "supérieur" est représenté en rouge et le trapèze "inférieur" est représenté en bleu.

On obtient ainsi :

$$A_{trapezesup} = \frac{1}{2}((ntr + 1) + (p - 2 - ntr + 1))(p - 3 - 2ntr + 1)\frac{\sqrt{3}}{4}a^2, \quad (3.62)$$

$$A_{trapezeinf} = \frac{1}{2}((p - 3 - 2ntr + 1) + (p - 2 - ntr + 1))(ntr + 1)\frac{\sqrt{3}}{4}a^2, \quad (3.63)$$

$$A_{111} = A_{trapezesup} + A_{trapezeinf}. \quad (3.64)$$

Nous avons donc obtenu un modèle géométrique discret d'un amas de lacunes de forme octaédrique sur réseau. Notons que la formule générale pour les octaèdres tronqués est légèrement différente de celle obtenue par Marks.

3.3.2 Modèle atomique d'énergie de liaison d'une cavité octaédrique

Les énergies de liaison des lacunes sont données pour chaque type de lacune :

$$\begin{aligned} E_{surface\{111\}}^{bt} &= \frac{9}{2}\omega_1 + 3\omega_a + 5\omega_b, \\ E_{surface\{100\}}^{bt} &= \frac{8}{2}\omega_1 + 4\omega_a + 4\omega_b, \\ E_{bords\{111/111\}}^{bt} &= \frac{7}{2}\omega_1 + 4\omega_a + \frac{10}{3}\omega_b, \\ E_{bords\{111/111\}}^{bt} &= E_{bords\{100/111\}}^{bt} \\ E_{coins}^{bt} &= 3\omega_1 + 4\omega_a + \frac{8}{3}\omega_b. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Les énergies des bords et des coins sont déterminées par la relation 3.48. L'énergie des coins est différente dans le cas d'octaèdres tronqués par rapport aux octaèdres non tronqués :

$$\begin{aligned} E_{bords\{111/111\}} &= E_{bords\{100/111\}}, \\ E_{coins} &= 3\omega_1 - 4\omega_a + \frac{16}{3}\omega_b. \end{aligned} \quad (3.66)$$

A chaque amas est attribué une énergie de volume, égale à l'énergie de cohésion par atome d'un amas suffisamment grand. De plus, chaque type de lacune possède sa propre énergie, déterminée précédemment. Ainsi, l'énergie de liaison totale par lacune d'un octaèdre s'écrit :

$$\begin{aligned} E_V^{bt}(V_n) = & \frac{1}{n} (n_{surface\{111\}} E_{surface\{111\}}^{bt} + n_{surface\{100\}} E_{surface\{100\}}^{bt} + n_{coins} E_{coins} \\ & + n_{bords\{111\}/\{111\}} E_{bords\{111\}/\{111\}}^{bt} + n_{bords\{100\}/\{111\}} E_{bords\{100\}/\{111\}}^{bt} \\ & + n_{internes} E_{internes}^{bt}). \end{aligned} \quad (3.67)$$

L'énergie de liaison et l'énergie de formation se déduisent également des énergies de formation de surface, de bord et de coin à partir de l'équation 3.48 :

$$\begin{aligned} E_V^{bt}(V_n) = & \frac{1}{n} (nE^f(V) - n_{surface\{111\}} E_{surface\{111\}} - n_{surface\{100\}} E_{surface\{100\}} - n_{coins} E_{coins} \\ & - n_{bords\{111\}/\{111\}} E_{bords\{111\}/\{111\}} - n_{bords\{100\}/\{111\}} E_{bords\{100\}/\{111\}}). \end{aligned} \quad (3.68)$$

Les modèles présentés ci-dessus sont tous construits à partir d'un octaèdre régulier. Toutes les surfaces d'une même famille $\{hkl\}$ sont équivalentes. De même, les lacunes sur les bords entre deux surfaces $\{111\}$ et entre une surface $\{100\}$ et $\{111\}$ ont la même valeur d'après le modèle. Cette affirmation est vraie aux premiers voisins (Annexe F) mais n'est pas vérifiée à plus longue portée. Enfin, le nombre de lacunes de coins est une constante, $n_c=24$ pour les octaèdres tronqués et $n_c=6$ pour les octaèdres non tronqués. Nous proposons dans le paragraphe suivant une application de ce modèle à l'étude des formes optimales adoptées par une cavité selon sa taille.

3.4 Etude quantitative de la cavité octaédrique dans Al

3.4.1 Modèle discret de la cavité octaédrique

A partir du modèle atomique présenté dans le paragraphe précédent et du modèle d'interaction résumé dans le tableau 3.8, nous calculons les valeurs des énergies par lacune pour chaque type de lacune dans le cas des octaèdres tronqués et non tronqués d'après le modèle (tableau 3.9). Les rapports des rayons R_{100}/R_{111} et les énergies de liaison associées à chaque octaèdre tronqué et non tronqué régulier pour un nombre de lacunes $n < 3000$ sont représentés sur la figure 3.17. Le nombre de lacunes de chaque octaèdre régulier correspond à un nombre magique².

2. Un nombre magique est une taille particulière qui permet de construire une cavité facettée parfaitement symétrique sur le réseau CFC.

TABLEAU 3.9 – Energie (eV) et énergie de liaison (eV) pour chaque type de lacune en fonction de sa position.

Position de la lacune	Energie (eV)	Energie de liaison (eV)
Surface {111}	0,263	0,268
Surface {100}	0,350	0,180
Bords {111}/{111}	0,394	0,136
Bords {100}/{111}	0,394	0,136
Coins (octaèdres tronqués)	0,438	0,092
Coins (octaèdres non tronqués)	0,526	0,003
Internes	0	0,531 (Modèle) 0,713 (DFT)

Plus le rapport R_{100}/R_{111} est petit et plus les octaèdres sont tronqués. De plus, le nombre de troncatures possibles augmente avec p , en accord avec les relations 3.51 et 3.52. La "densité" de configurations d'octaèdres réguliers augmente avec le nombre de lacunes. En effet, les premiers octaèdres ne peuvent prendre que certaines configurations en raison de la discrétisation du réseau, ce qui explique l'écart important entre les rapports R_{100}/R_{111} de ces configurations. Plus le nombre p augmente et plus le nombre de troncatures possibles, et donc le nombre de configurations, augmente.

A ntr fixé, le rapport R_{100}/R_{111} augmente en fonction de la taille de la cavité n pour tendre vers une valeur asymptotique. Cela est attendu car, pour un même ntr , plus p augmente, et plus les surfaces {100} deviennent négligeables par rapport aux surfaces {111} (figure 3.18).

A ntr fixé, plus n augmente, plus l'énergie de liaison par lacune est importante, et plus l'amas est stable. Les énergies de liaison par lacune des octaèdres tronqués (cercles) et non tronqués (losanges) sont représentées sur la figure 3.19 en fonction du nombre de lacunes à la puissance un tiers. Une comparaison fine des énergies associées aux asymptotes ($n \rightarrow \infty$) montre que l'énergie la plus basse est celle associée à $R_{100}/R_{111} \approx 1,15$.

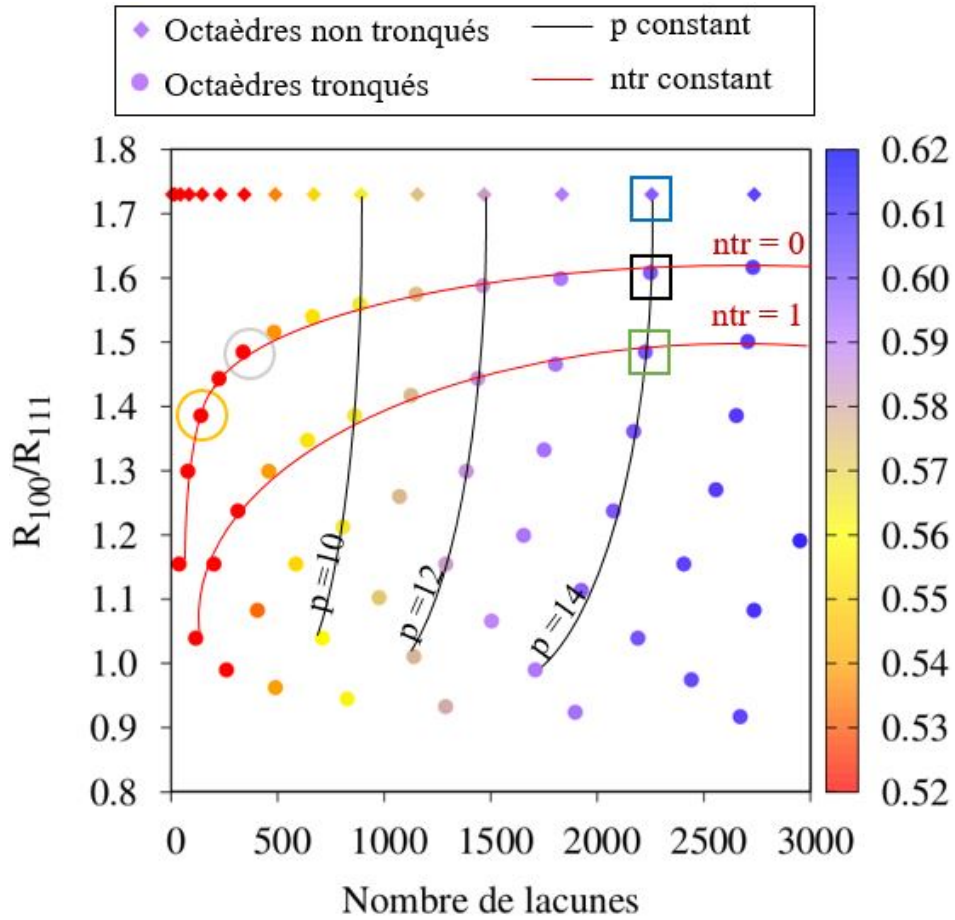


FIGURE 3.17 – Energie de liaison par lacune (niveaux de couleur) de chaque octaèdre tronqué (cercles) et octaèdre non tronqué (losanges) en fonction du rapport R_{100}/R_{111} et du nombre de lacunes de l'octaèdre. Les états les plus "excités" (*i.e.* les cavités les moins stables) sont représentés par les couleurs chaudes, et les cavités les plus stables par des couleurs froides. Les courbes noires joignent les octaèdres à un même p . Le marqueur encadré en bleu correspond à un octaèdre non tronqué, de taille $p=14$ (figure 3.14). Le marqueur encadré en noir correspond à un octaèdre tronqué de paramètres ($p=14; ntr=0$). Le paramètre $ntr=0$ correspond à la première troncature de la cavité (figure 3.15 a)). Le marqueur encadré en vert correspond à un octaèdre tronqué de paramètres ($p=14; ntr=1$). Le paramètre $ntr = 1$ représente la deuxième troncature (figure 3.15 b)). Les courbes rouges joignent des octaèdres associés à une même troncature ntr , c'est-à-dire avec des surfaces $\{100\}$ équivalentes (= de même aire), quelque soit la taille de l'octaèdre. La courbe rouge $ntr = 0$ correspond donc à tous les octaèdres tronqués de première troncature. Deux de ces octaèdres sont représentés sur la figure 3.18 a) et b) et sont entourés respectivement en orange et en gris.

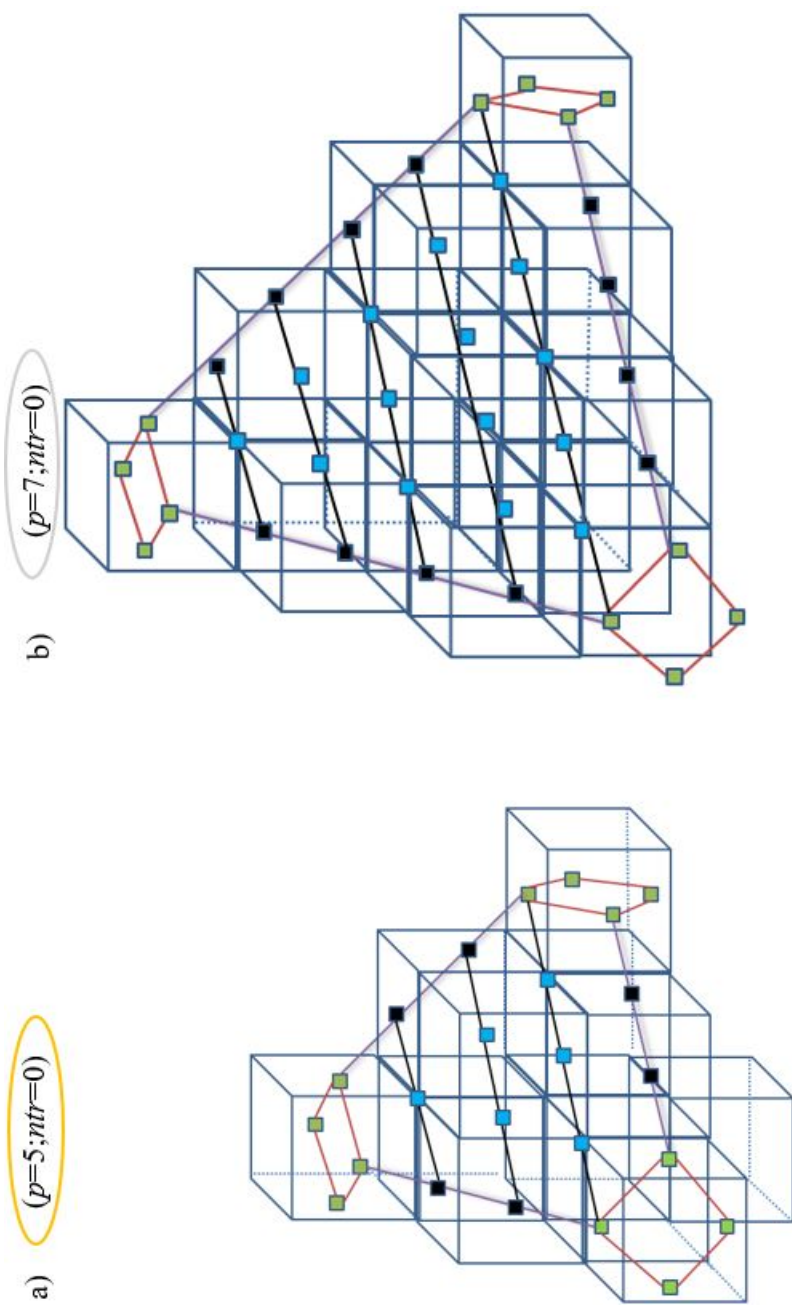


FIGURE 3.18 – Représentation des octaèdres tronqués de paramètres a) $(p=5; ntr=0)$ et b) $(p=7; ntr=0)$.

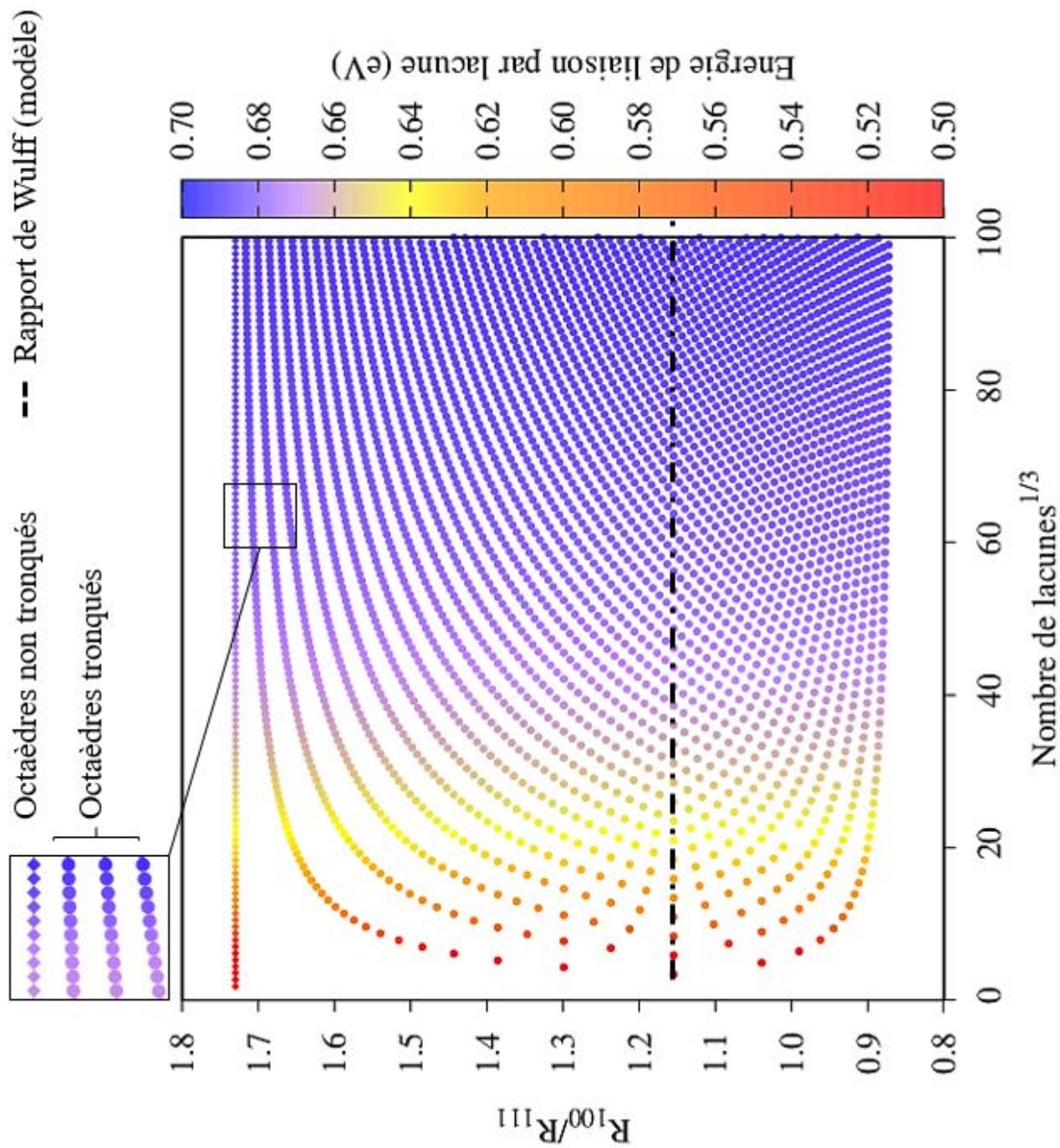


FIGURE 3.19 – Energie de liaison totale (couleur) par lacune de chaque octaèdre tronqué (cercles) et octaèdre non tronqué (losanges) en fonction du rapport R_{100}/R_{111} et du nombre de lacunes à la puissance un tiers.

La figure 3.19 montre que les énergies de liaison par lacune convergent vers la valeur de l'énergie de formation de la lacune ($E^f(V) = 0,71$ eV) avec le nombre de lacunes de l'amas. En effet, l'énergie de la lacune interne équivaut à son énergie de formation. Par conséquent, plus la part du nombre de lacunes de volume divisé par le nombre de lacunes de surface est grand, plus l'énergie de liaison par lacune tend vers l'énergie de formation de la lacune (équation 3.68). Aux grandes tailles, la densité d'octaèdres réguliers est bien plus importante pour un rapport proche du rapport de Wulff du modèle, représenté par la ligne en pointillés noirs. Les octaèdres réguliers sur cette ligne aux grandes tailles représentent des configurations particulièrement stables, car le rapport d'énergies de surface (proportionnel au rapport R_{100}/R_{111}) est celui qui minimise l'énergie de liaison de la cavité.

Le fait que la stabilité des octaèdres augmente avec le nombre de lacunes est vrai dans le cas général où la forme est fixée. Dans notre modèle, les configurations changent. D'une part, le nombre de lacunes internes et de surfaces, et donc le nombre de lacunes total, augmente quand n_{tr} diminue. D'autre part, à p constant, la contribution des surfaces dans l'énergie de liaison totale n'est pas la même, contrairement aux contributions des bords et des coins qui restent constantes.

L'énergie de surface totale correspond à :

$$E_{surface}^{tot}(V_n) = n_{surface\{111\}}E_{surface\{111\}} + n_{surface\{100\}}E_{surface\{100\}}. \quad (3.69)$$

La figure 3.20 a) représente les cavités pour un plus grand nombre de lacunes que la figure 3.17. Les octaèdres tronqués semblent plus stables que les octaèdres non tronqués pour un quasi même nombre de lacunes. Dans la colonne (1), la cavité la plus stable est entourée en bleu ($n=23904$ lacunes). A quasi même nombre de lacunes, la cavité la plus stable adopte une configuration intermédiaire entre la forme non tronquée ($n=23969$ lacunes) (entourée en rouge) et la forme la plus tronquée ($n=23939$ lacunes) (entourée en jaune) pour minimiser son énergie.

Cette tendance se confirme pour les plus grands amas, comme représenté dans la colonne (1) sur la figure 3.20. Le rapport R_{100}/R_{111} des amas les plus stables tend vers le rapport de Wulff du modèle, *i.e.* $R_{100}/R_{111} = 1,155$ pour de grands nombres de lacunes, comme représenté en pointillé sur la figure 3.20. Ainsi, pour un nombre infini de lacunes, la cavité devrait adopter la forme d'équilibre théorique de rapport $R_{100}/R_{111} = 1,155$, forme qui minimise son énergie de surface totale. Nous proposons de vérifier plus rigoureusement cette tendance.

Une comparaison des formes à petite taille est difficile car elle doit être réalisée à même nombre de lacunes. En revanche, pour un grand nombre de lacunes, nous pouvons essayer de comparer les formes des octaèdres en considérant que la différence de lacunes $\Delta n/n$ est suffisamment faible. Nous prenons comme exemple $n = 1.10^6 \pm 2.10^4$. L'énergie de liaison par lacune des amas V_n en fonction de la troncature de la cavité n_{tr} est représentée sur la figure 3.21.

La cavité la plus stable pour ces grandes tailles de cavités ($n = 1.10^6 \pm 2.10^4$) est celle qui a pour paramètres ($p=119; n_{tr}=40$) ce qui donne un rapport $R_{100}/R_{111} = 1,14$ d'après l'équation 3.58. Ce rapport est très proche de la courbe de l'approche continue qui tend vers $R_{100}/R_{111} = 1,155$, rapport de Wulff du modèle. Notons que l'écart entre ces rapports est expliqué par la nature discrète du modèle. Les cavités les moins stables sont respectivement les cavités de plus faible troncature et de plus forte troncature. Nous pouvons également noter que les cavités de plus faible troncature sont plus stables que les cavités de très forte troncature.

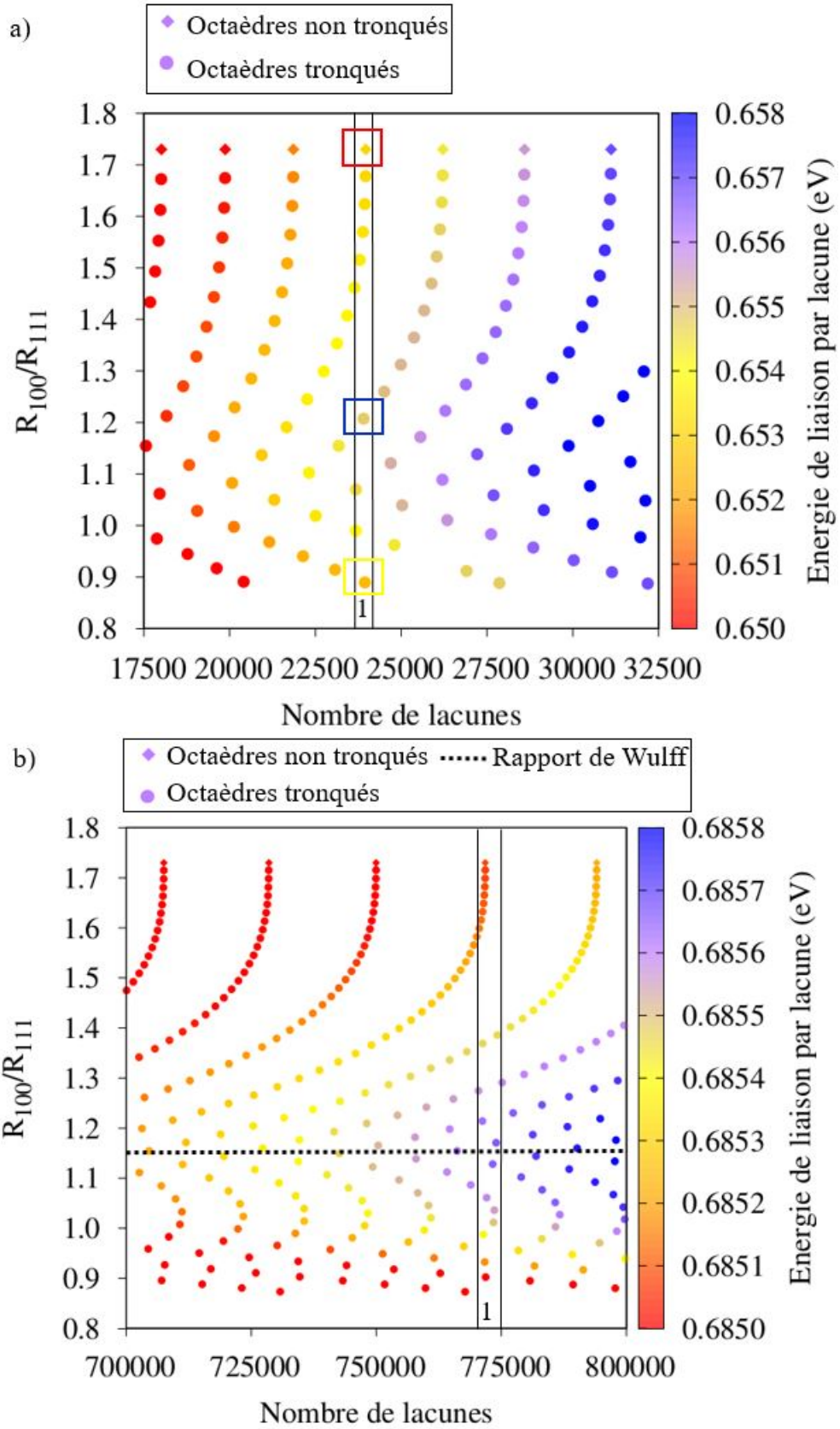


FIGURE 3.20 – Energie de liaison totale (couleur) par lacune de chaque octaèdre tronqué (cercles) et octaèdre non tronqué (losanges) en fonction du rapport R_{100}/R_{111} en ordonnée et du nombre de lacunes en abscisse pour a) $17500 < n < 32500$ et b) $700000 < n < 800000$. La ligne en pointillés correspond au rapport de Wulff du modèle.

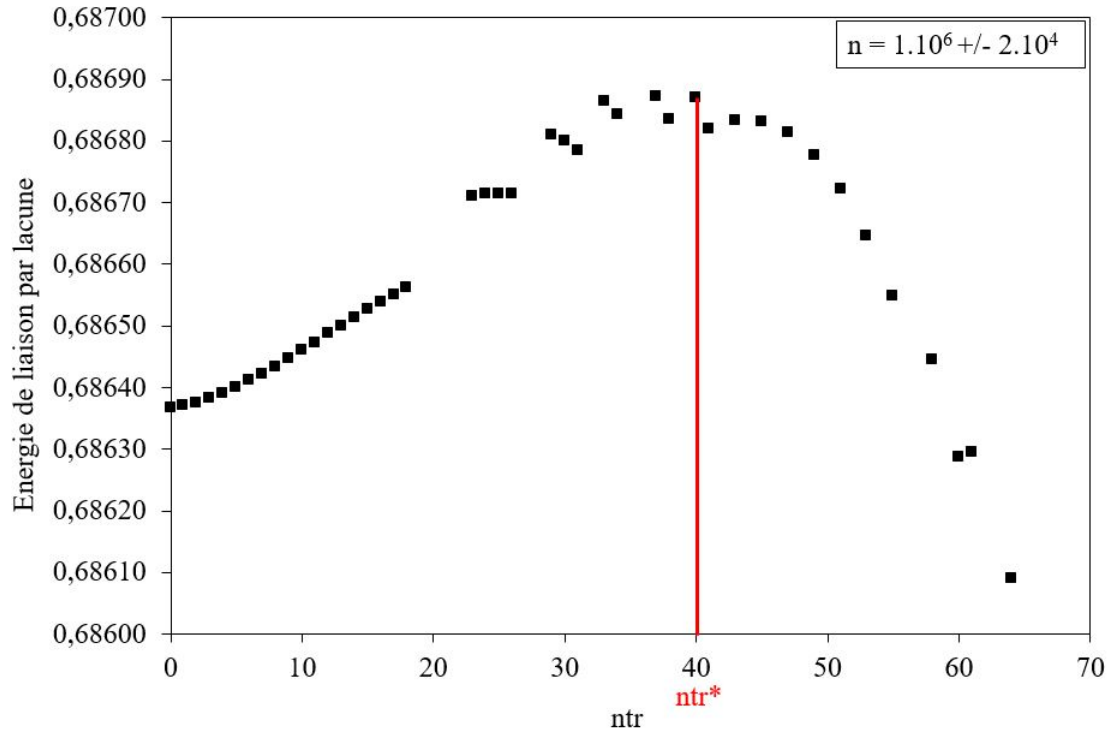


FIGURE 3.21 – Energie de liaison par lacune de chaque octaèdre tronqué en fonction de la troncature de la cavité ntr .

Pour approfondir l'étude comparative des formes adoptées, en particulier aux petites tailles d'amas, nous avons choisi, comme Marks [124], d'omettre le caractère discret du nombre de lacunes n et de supposer que n était un réel. Ceci permet de développer une approche comparative des formes de la cavité. Notons qu'une partie des ingrédients atomistiques du modèle, comme les termes de discrétisation du réseau, sont conservés dans cette approche continue. Nous introduisons un multiplicateur de Lagrange μ pour pouvoir optimiser la forme d'un amas à n fixé :

$$E^{Lag} = nE_V^{bt} - \mu n, \quad (3.70)$$

où E_V^{bt} est donné par l'équation 3.68. Nous observons que le terme devant n correspond à la somme $E^f(V) + \mu$ ce qui mathématiquement signifie que le processus d'optimisation ne dépend pas de $E^f(V)$ et donc du terme de volume de la cavité. Par conséquent, minimiser E^{Lag} par rapport à p et ntr revient à minimiser une fonction de n qui a pour terme dominant un terme proportionnel à $n^{2/3}$. Ces termes possèdent une contribution du réseau cristallin et une contribution contrôlée par les énergies de surface.

Les relations décrivant cette minimisation s'écrivent sous la forme de polynômes du second degré en p et ntr . Nous calculons ces dérivées à partir de l'équation 3.68 :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial(nE_V^{bt}(V_n) - \mu n)}{\partial p} \right|_{ntr} &= \left. \frac{\partial nE_V^{bt}(V_n)}{\partial p} \right|_{ntr} - \mu \left. \frac{\partial n}{\partial p} \right|_{ntr} = 0 \\ &= 2(E^f(V) - \mu)p^2 + 4(E^f(V) - \mu - 2E_{surface\{111\}})p \\ &\quad + \frac{7}{3}(E^f(V) - \mu) + 12(E_{surface\{111\}} - E_{bords\{111\}/\{111\}}). \end{aligned} \quad (3.71)$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial n E_V^{bt}(V_n) - \mu n}{\partial ntr} \right|_p &= \left. \frac{\partial n E_V^{bt}(V_n)}{\partial ntr} \right|_p - \mu \left. \frac{\partial n}{\partial ntr} \right|_p = 0 \\
&= -6(E^f(V) - \mu)ntr^2 \\
&\quad - (18(E^f(V) - \mu) - 4(6E_{surface\{111\}} - 3E_{surface\{100\}}))ntr \\
&\quad - 13(E^f(V) - \mu) + 12(E_{surface\{111\}}) \\
&\quad + 24(E_{bords\{111\}/\{111\}} - E_{bords\{100\}/\{111\}}). \tag{3.72}
\end{aligned}$$

Les énergies de liaison par lacune de tous les octaèdres tronqués (points noirs) et des octaèdres tronqués les plus stables (points rouges) sont représentées sur la figure 3.22. Les énergies de liaison par lacune entre tous les octaèdres tronqués possibles et les octaèdres les plus stables sont très proches et convergent bien vers l'énergie de formation de la lacune ($E^f(V) = 0,71$ eV). Une faible différence d'énergie de liaison par lacune peut cependant induire une grande différence dans la forme de la cavité.

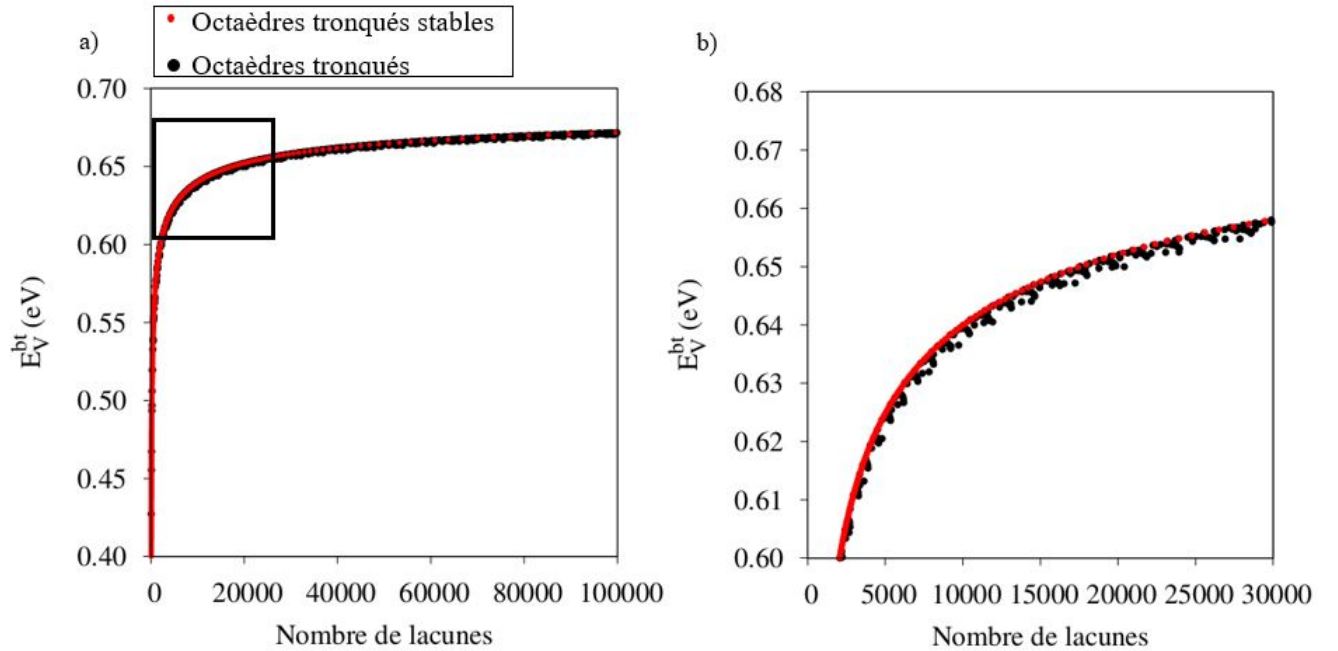


FIGURE 3.22 – a) Energie de liaison par lacune en fonction du nombre de lacunes pour les octaèdres tronqués de la figure 3.19 (représentés par les cercles noirs) et les octaèdres les plus stables (représentés par les points rouges). L'entouré noir est représenté à plus grande échelle en b).

Pour obtenir une expression analytique des énergies de liaison en fonction de n , nous ajustons les énergies de liaison des configurations les plus stables représentées sur la figure 3.22 à partir de ce polynôme :

$$E_V^{bt}(V_n) = 0,710n - 1,323n^{2/3} + 0,625n^{1/3} + 0,236. \tag{3.73}$$

Les coefficients contiennent différents termes. Le premier terme est l'énergie de formation de la lacune, car le nombre de lacunes internes augmente avec la taille de la cavité. Pour de grandes tailles, l'énergie de liaison de l'amas va donc tendre vers l'énergie de formation de la lacune multipliée par le nombre de lacunes de l'amas, la fraction de lacunes des surfaces, des

bords et des coins ayant une contribution de moins en moins importante avec la taille de la cavité pour une forme fixée. Les trois coefficients suivants contiennent chacun une contribution du réseau cristallin (appelée également discrétisation du réseau). De plus, le second coefficient contient une contribution des surfaces, le troisième coefficient contient des contributions des surfaces et des bords et enfin le quatrième coefficient contient des contributions contrôlées par les surfaces, les bords et les coins.

Les configurations les plus stables sont représentées sur les figures 3.23 a) et b) en fonction du rapport R_{100}/R_{111} (courbe rouge) et de leur nombre de lacunes. La figure 3.23 a) correspond à un élargissement de la figure 3.23 b) pour un faible nombre de lacunes. Un pic est observé pour de faibles nombres de lacunes.

Ce pic est dû à l'effet de discrétisation du réseau. En effet, l'amas est placé sur un réseau CFC dans ce modèle, ce qui induit des contraintes telles que les angles, le nombre de lacunes et l'effet des bords et des coins, ce qui n'est pas le cas du modèle continu de Wulff qui ne prend en compte que les énergies de surface sans discrétiser le réseau et sans non plus prendre en compte les bords et les coins. A plus grand nombre de lacunes, les octaèdres tronqués les plus stables tendent vers la forme d'équilibre théorique de la cavité, de rapport $R_{100}/R_{111} = 1,155$ d'après le modèle.

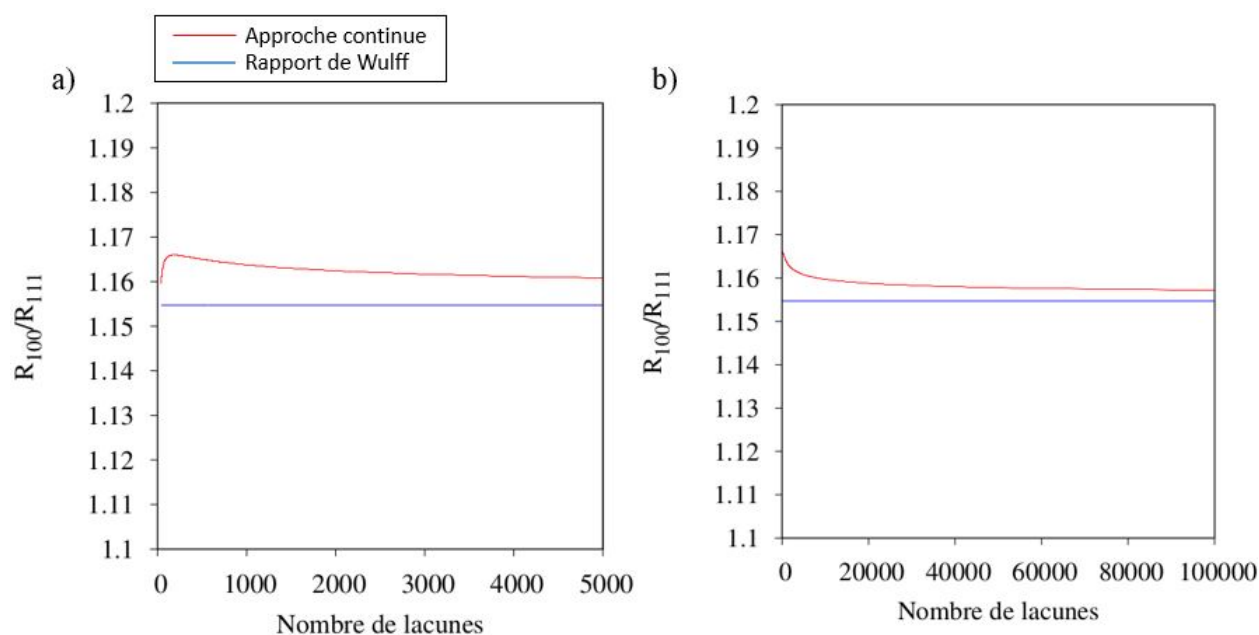


FIGURE 3.23 – Rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres tronqués les plus stables en fonction du nombre de lacunes (courbe rouge). Le rapport de Wulff est également représenté (courbe bleue). La figure 3.23 a) correspond à un élargissement de la figure 3.23 b) pour un faible nombre de lacunes.

Les deux formes observées expérimentalement dans la littérature sont les formes tronquées et non tronquées par des surfaces $\{100\}$ [2, 74, 77]. L'approche continue permet de se placer à nombre de lacunes constant. Cela permet une comparaison directe entre les octaèdres tronqués et les octaèdres non tronqués pour un même nombre de lacunes, *a contrario* de l'approche discrète. A partir de la loi de Boltzmann, la probabilité d'obtenir l'amas non tronqué (*nt*) plutôt que l'amas tronqué le plus stable (*ts*) s'écrit :

$$\frac{P_{nt}}{P_{nt} + P_{ts}} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{nE_{v,ts}^{bt}(V_n) - nE_{v,nt}^{bt}(V_n)}{k_B T}\right)}. \quad (3.74)$$

avec $E_{v,i}^{bt}(V_n)$ l'énergie de liaison totale par lacune de la configuration i , n le nombre de lacunes composant l'amas, k_B la constante de Boltzmann, T la température et $[V]^n$ est la concentration des monomères de lacunes.

Cette probabilité est calculée pour un nombre de lacunes constant et est représentée sur la figure 3.24 en fonction du nombre de lacunes. La forme la plus probable est toujours la forme tronquée la plus stable déterminée par l'approche continue. Nous observons sur la figure 3.24 que l'apparition des cavités octaédriques non tronquées est plus probable aux petites tailles qu'aux grandes tailles. Notre modèle ne prend en compte que les aspects thermodynamiques de la cavité, sans considérer les aspects cinétiques. De plus, nous ne prenons pas en compte une réduction possible de la symétrie de la cavité. Nous considérons ici un matériau pur. Les matériaux contiennent des solutés et des impuretés, qui peuvent modifier les énergies de bords et de coins, et modifier la forme adoptée par la cavité. Enfin, notre modèle d'interaction simplifié peut ne pas être approprié pour étudier les variations morphologiques d'une cavité de petite taille.

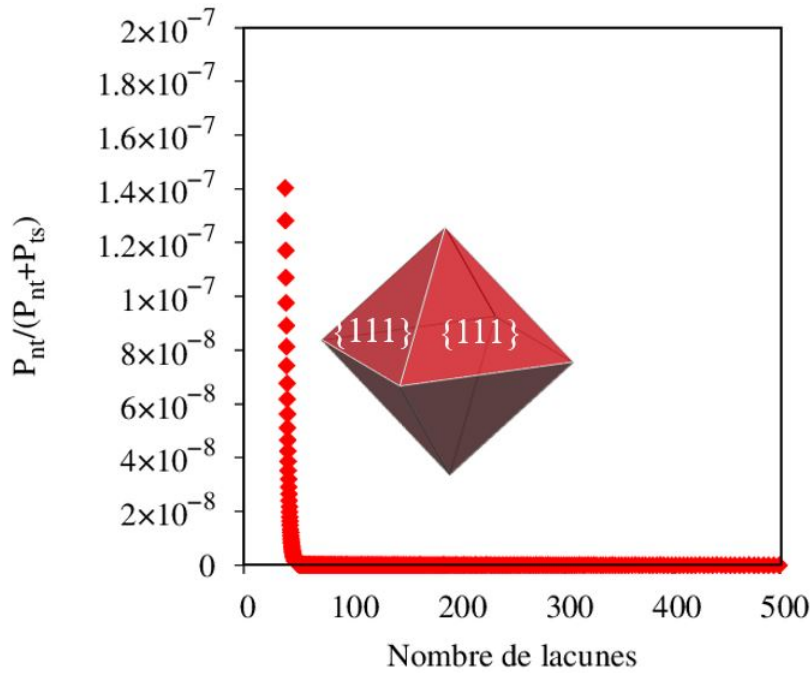


FIGURE 3.24 – Probabilité en fonction du nombre de lacunes que la cavité prenne une forme d'octaèdre non tronqué plutôt qu'une forme d'octaèdre tronqué.

3.4.2 Effet des bords et des coins

Comme l'a montré Marks, il est possible de mesurer l'effet des énergies de bords et de coins sur la forme d'un amas en les séparant des effets de discrétisation du réseau [124]. Pour cela, nous enlevons les énergies des bords et des coins en posant $E_{bords\{100\}/\{111\}} = E_{bords\{111\}/\{111\}} = E_{coins} = 0$. Il ne reste alors plus que les effets de discrétisation du réseau. L'approche continue avec et sans considération des bords et les coins est représentée sur la figure 3.25.

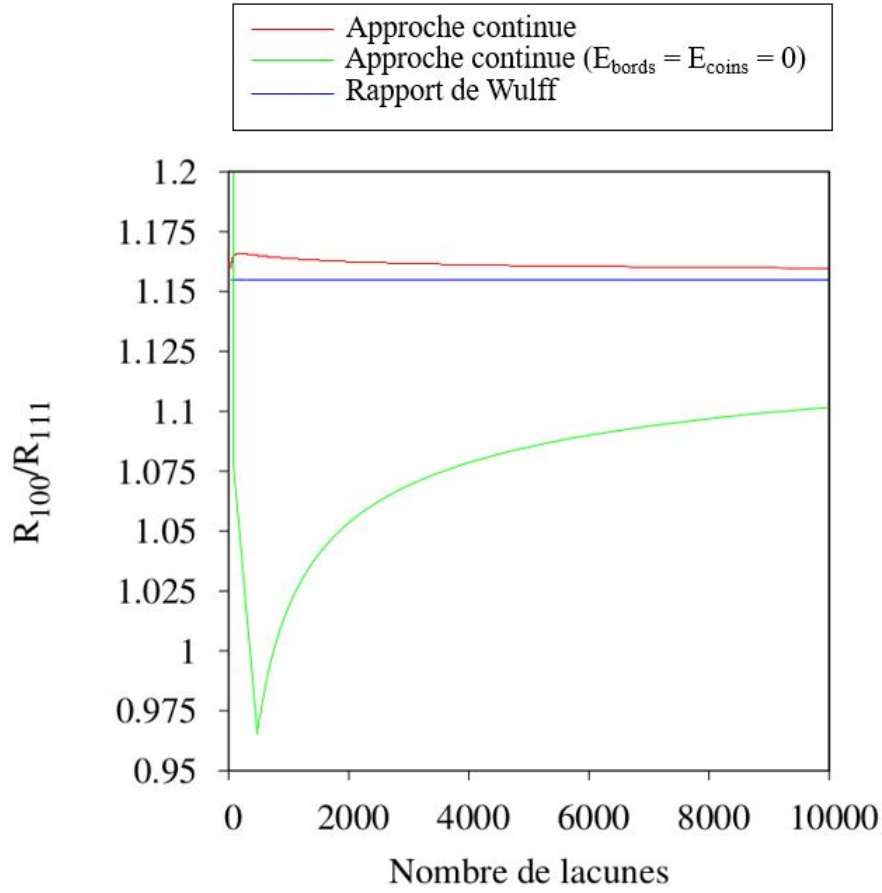


FIGURE 3.25 – Rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres tronqués les plus stables. Les courbes verte et rouge représentent respectivement les configurations les plus stables obtenues par l'approche continue sans et avec considération des bords et des coins. La courbe bleue représente le rapport de Wulff donné par le modèle développé dans cette thèse.

L'effet de discrétisation du réseau est très important et est représenté par la différence entre la courbe verte de la figure 3.25 et la courbe bleue qui représente uniquement les énergies de surface sans prendre en compte la discrétisation du réseau. En considérant uniquement les surfaces et la discrétisation du réseau, le modèle prédit que les cavités les plus stables sont plus tronquées que le rapport de Wulff du modèle. Il prédit aussi qu'aux petites tailles ($n < 1000$), les surfaces $\{100\}$ sont plus stables que les surfaces $\{111\}$. L'effet des bords et des coins est donc essentiel dans ce modèle. L'effet des bords et des coins peut être interprété comme la différence entre la courbe rouge et la courbe verte. Comme attendu, cet effet est très important aux petites tailles de cavité, car les surfaces ne sont pas prédominantes comparées aux bords et aux coins pour ces tailles. Nous observons que le rapport R_{100}/R_{111} est plus important aux petites tailles. Les surfaces $\{111\}$ seront légèrement plus stables aux petites tailles comparées aux surfaces $\{100\}$ d'après notre modèle. Cette tendance est due à un effet cumulatif des frustrations du réseau et du coût énergétique associé à la formation de bords et de coins.

La figure 3.23 montre un comportement non monotone du rapport des rayons R_{100}/R_{111} en fonction de la taille. Les octaèdres réguliers les plus stables ont un rapport proche du rapport de Wulff avec toutefois un écart plus grand aux tailles intermédiaires, dû à l'effet de discrétisation du réseau. Cependant, le modèle est uniquement basé sur des interactions de paire et de triplet premiers voisins. Le modèle considère que les énergies des lacunes de bords $E_{bords\{111/111\}}$ et $E_{bords\{100/111\}}$ sont équivalentes aux premiers voisins dans le modèle. Cependant, elles ne seront pas forcément équivalentes pour des interactions de seconds ou troisièmes voisins. L'effet de la variation d'énergie entre les lacunes de bords entre deux surfaces $\{111\}$ (notée E_1) et les

lacunes de bords entre une surface $\{111\}$ et une surface $\{100\}$ (notée E_2) est représentée sur la figure 3.26. Pour simplifier la notation, les lacunes de bords entre les surfaces $\{111\}$ sont notées B_1 et les lacunes de bords entre les surfaces $\{111\}$ et les surfaces $\{100\}$ sont notées B_2 .

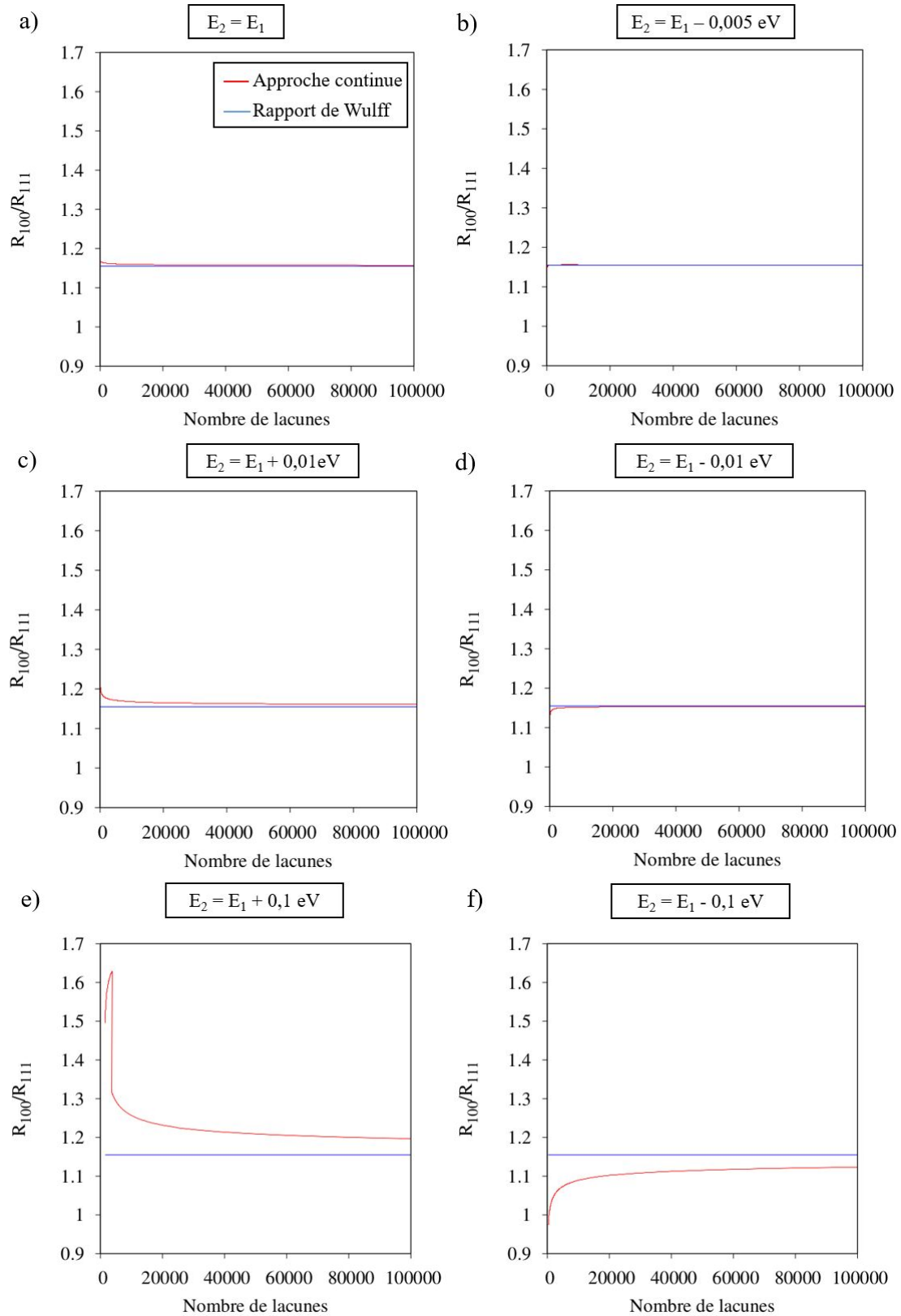


FIGURE 3.26 – Effet de la variation de l'énergie des lacunes de bords. E_1 est l'énergie de bord d'une lacune entre deux surfaces $\{111\}$, E_2 est l'énergie de bord d'une lacune entre une surface $\{111\}$ et une surface $\{100\}$.

L'étude de la sensibilité présentée dans la figure 3.26 montre que la forme de la cavité est très sensible aux énergies de bords. Une différence aussi faible que 0,005 eV entre les énergies de bords B_1 et B_2 efface totalement les effets de taille finie (Figure 3.26 b)). Une augmentation de l'énergie des lacunes de bords B_2 par rapport aux lacunes de bords B_1 stabilise les formes peu tronquées (Figures 3.26 c) et e)) tandis qu'une diminution de l'énergie des lacunes de bords B_2 par rapport aux bords B_1 stabilise les formes très tronquées (Figures 3.26 d) et f)). En effet, les énergies E_1 et E_2 représentent un "coût" en énergie de bords. Plus la différence d'énergie est importante, et plus la courbe des configurations les plus stables s'éloigne de la courbe du rapport de Wulff, même pour des tailles de cavité conséquentes. Par exemple, dans la figure 3.26 e), des cavités de rayon $R_{100} = 4,5$ nm correspondant à 20000 lacunes ont une forme peu similaire à la forme d'équilibre. L'effet des coins est mineur et ne peut pas être observé sur la figure 3.26. En effet, le nombre de coins des octaèdres tronqués est constant. L'effet des bords peut aussi être déterminé *via* la probabilité d'obtenir l'amas non tronqué. Pour cela, nous choisissons de faire varier les énergies de bords de la même façon que pour l'approche continue. Nous déstabilisons pour cela les énergies E_2 . Les probabilités en fonction du nombre de lacunes et de la différence entre les énergies de bords E_1 et E_2 sont présentées sur la figure 3.27.

Une faible différence d'énergie de bord ($E_2 - E_1 = 0,030$ eV) provoque l'apparition des octaèdres non tronqués par rapport aux octaèdres tronqués les plus stables. Notons que l'approche continue et ce résultats présentent le même phénomène *i.e* une grande variation des formes dû à une faible différence d'énergie entre les deux types de bords.

Nous souhaitons à présent déterminer la sensibilité du modèle en fonction de la variation des énergies de coins. La stabilité relative des configurations les unes par rapport aux autres ne change pas et la courbe de l'approche continue sur la figure 3.26 ne varie pas avec l'énergie de coins. En revanche, l'effet des énergies de coins peut être visible sur les probabilités d'apparition des octaèdres tronqués et des octaèdres non tronqués, comme représenté sur la figure 3.28.

L'effet des coins ne semble pas avoir une grande influence sur la probabilité des octaèdres non tronqués par rapport aux octaèdres tronqués les plus stables. En effet, il faut une grande différence d'énergie ($\Delta E \approx 0,45$ eV) entre les deux types de coins pour provoquer l'apparition des octaèdres non tronqués, comme représenté sur la figure 3.28 c). Pour des différences d'énergie de coins supérieures à 0,5 eV, la forme préférentielle adoptée par la cavité est l'octaèdre non tronqué pour un certain nombre de lacunes qui dépend de la différence d'énergie appliquée.

Dans le cas des coins comme des bords, les différences d'énergies peuvent apparaître par exemple dans le cas d'impuretés. En effet, si les atomes d'impuretés créent des liaisons avec les lacunes de surface, de bords et/ou de coins, les énergies des lacunes peuvent être modifiées, modifiant ainsi la forme la plus stable de la cavité.

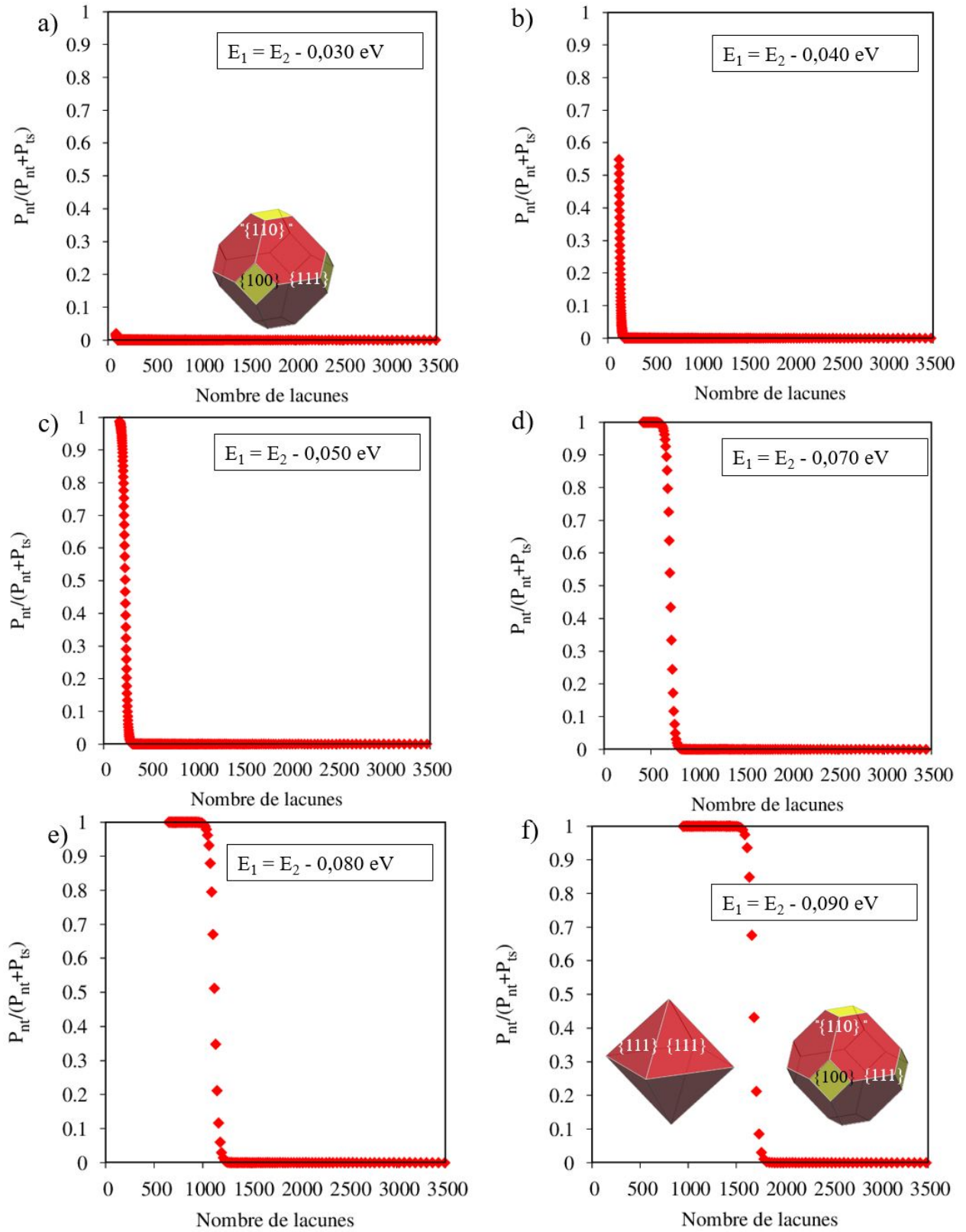


FIGURE 3.27 – Effet de la variation de l'énergie des lacunes de bords sur la probabilité de la forme adoptée par l'amas de lacunes en fonction du nombre de lacunes. E_1 est l'énergie d'une lacune de bord entre deux surfaces $\{111\}$ et E_2 est l'énergie d'une lacune de bord entre une surface $\{100\}$ et une surface $\{111\}$ des octaèdres tronqués.

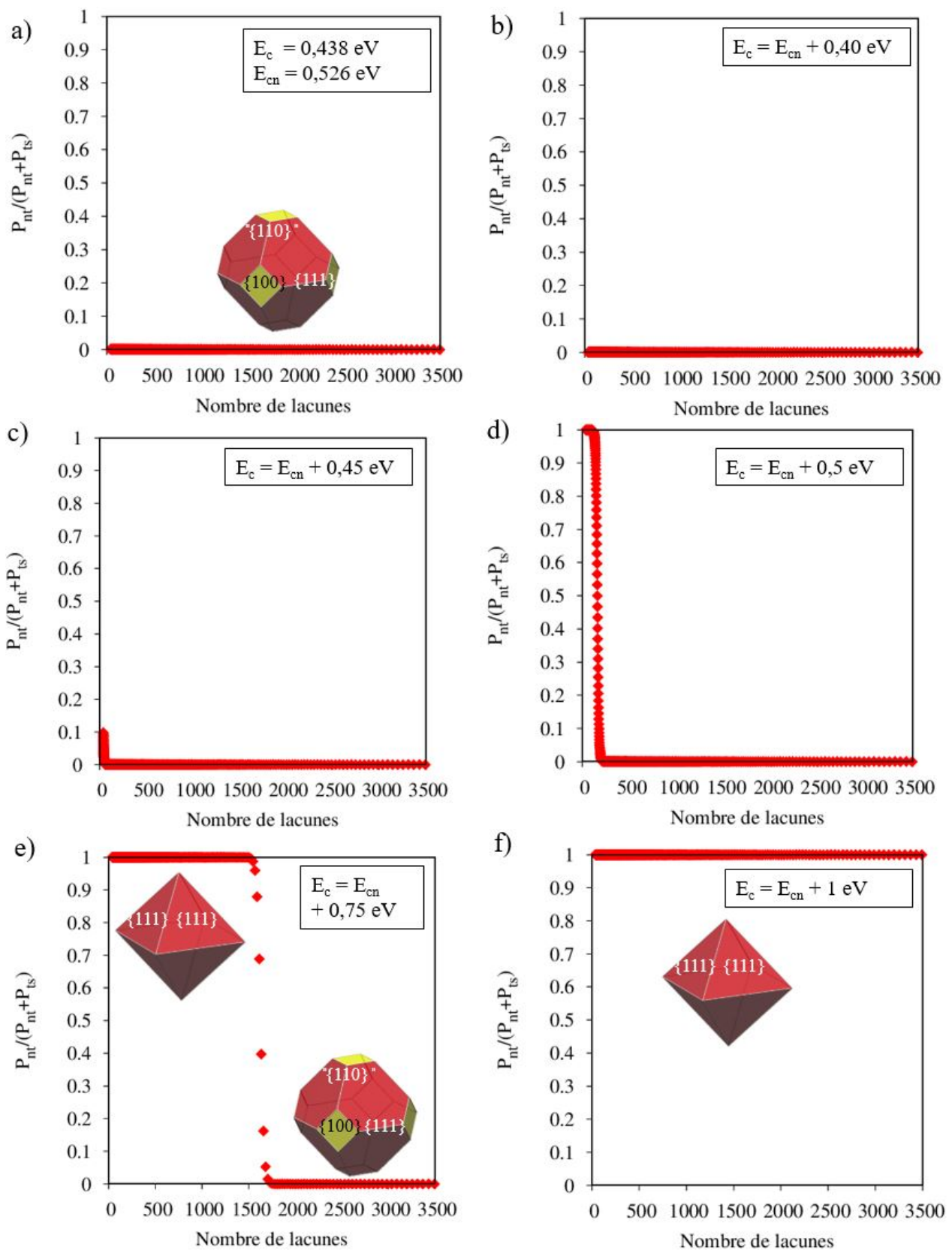


FIGURE 3.28 – Effet de la variation de l'énergie des lacunes de coins sur la probabilité de la forme adoptée par l'amas de lacunes en fonction du nombre de lacunes. E_c est l'énergie d'une lacune de coin des octaèdres tronqués, E_{cn} est l'énergie d'une lacune de coin des octaèdres non tronqués dans le modèle.

3.5 Approximation capillaire des amas de lacunes

Dans le paragraphe précédent, nous avons imposé la forme des cavités, l'octaèdre tronqué et non tronqué et développé un modèle énergétique de ces cavités particulières. Ces configurations sont présumées être les plus stables pour des nombres de lacunes importants, d'après la construction de Wulff et les résultats expérimentaux [19, 44, 64-66, 70]. Cependant, les amas de lacunes de petite taille n'adoptent pas forcément la forme d'un octaèdre. Nous proposons ici une étude exhaustive des amas de lacunes de petite taille ($n < 100$) à l'aide d'une méthode déterministe de sélection des configurations de plus basse énergie dans l'espace entier des configurations de l'amas. Enfin, nous introduisons une approximation capillaire de l'énergie de liaison d'un amas ajustée sur les énergies des amas de petite taille.

3.5.1 Configurations et énergies des amas de petite taille.

L'énergie de liaison totale de l'amas le plus stable pour chaque n est obtenue à partir de l'algorithme de T. Schuler [150]. Le point de départ est la bilacune. Pour cet amas, un atome d'aluminium est enlevé de son site cristallin (= une lacune est "ajoutée"). L'algorithme calcule ensuite l'énergie des configurations et conserve au maximum les 50 configurations les plus stables. A chacune d'elle, une lacune est ajoutée et l'algorithme est de nouveau appliqué. Notons qu'une relation de récurrence permet de calculer la multiplicité de chaque configuration d'un amas de taille n à partir de la multiplicité de l'amas de taille $n - 1$. Nous avons choisi ici de ne pas utiliser ce calcul de multiplicité et de ne garder que l'énergie de liaison de l'amas le plus stable. Nous avons vérifié qu'à $T=400K$ un calcul complet de la fonction de partition comprenant les contributions des 50 amas les plus stables et leur multiplicité était peu différente de la fonction de partition restreinte à l'amas le plus stable.

3.5.2 Energie d'interface effective

Dans un modèle capillaire, l'énergie de liaison d'un amas contenant n lacunes s'écrit comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface :

$$nE^{bt}(V_n) = nE^f(V) - \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} n^{2/3} a^2 \sigma_n, \quad (3.75)$$

où a est le paramètre de maille du système et σ_n correspond à l'énergie d'interface effective qui dépend de la taille de l'amas. En effet, contrairement à une approximation capillaire classique, nous supposons que l'énergie de surface dépend de la taille de l'amas, ceci pour prendre en compte les contributions de bord et de coin. Le premier terme signifie que l'énergie de liaison croît en formant un amas lacunaire, tandis que le second terme correspond au coût d'énergie de l'interface créée entre la matrice et la cavité. Le premier terme est donc positif, tandis que le second terme est négatif.

L'équation 3.75 se réécrit :

$$a^2 \sigma_n = - \left(\frac{9\pi}{4} n^2\right)^{-1/3} [nE_V^{bt}(V_n) - nE^f(V)]. \quad (3.76)$$

Dans notre modèle basé sur les interactions de paire et de triplet, l'énergie de formation de la lacune vaut $E^f(V) = 0,53$ eV (équation 3.37). Pour pouvoir extrapoler les énergies d'interface d'amas plus grands, nous introduisons une expression de σ_n sous la forme ci-dessous :

$$a^2\sigma_n = a^2\sigma^\infty \left(1 + \frac{b}{n^{1/3}} + \frac{c}{n^{2/3}} \right), \quad (3.77)$$

avec $a^2\sigma^\infty$ l'asymptote qui correspond à l'énergie d'interface d'un amas de lacunes de taille infinie, b et c qui représentent une contribution effective des bords et des coins sur l'énergie de surface. L'énergie d'interface effective associée aux configurations les plus stables est représentée en fonction du nombre de lacunes constituant l'amas sur la figure 3.29. Le code a été appliqué jusqu'aux amas de taille $n=100$ lacunes.

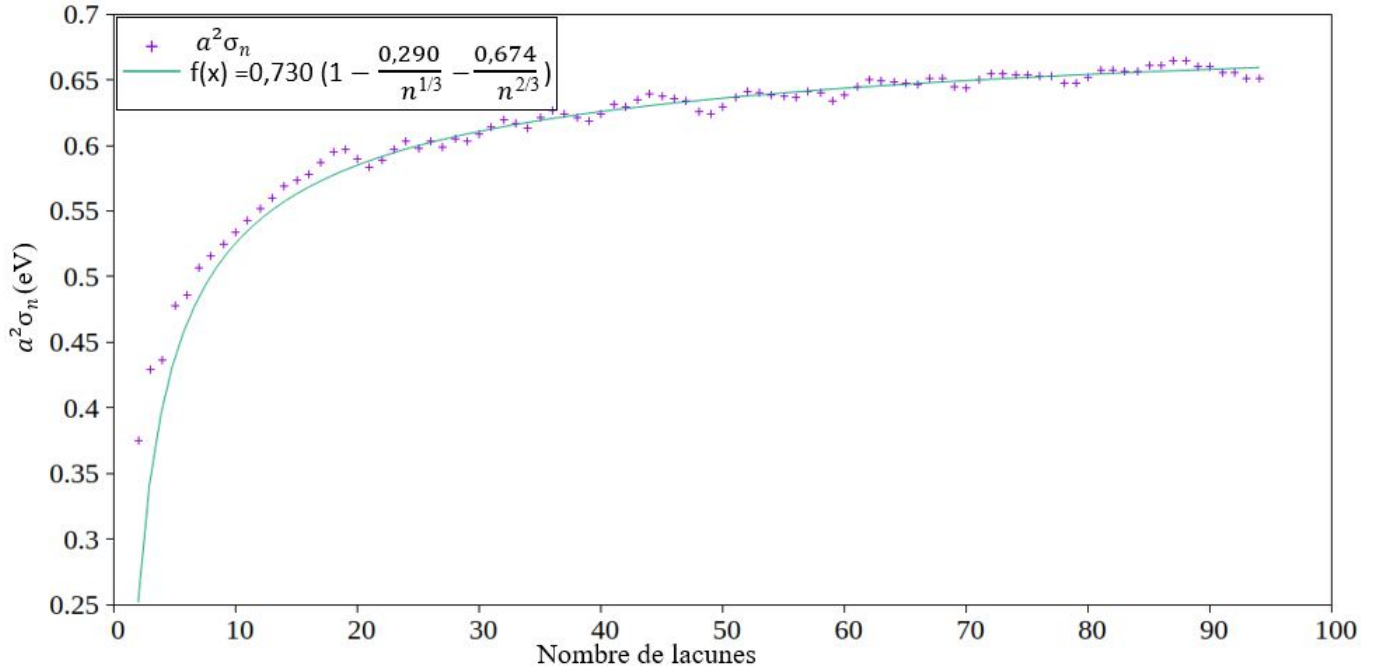


FIGURE 3.29 – Energie d'interface effective en fonction du nombre de lacunes des amas V_n . Les marqueurs représentent les données obtenues par le modèle d'énergie libre discret et la courbe représente la courbe de tendance de ces valeurs.

Plus le nombre de lacunes augmente, et plus l'énergie d'interface effective augmente. Cela signifie que le coût de l'interface est plus faible pour les premiers amas de lacunes que pour les amas suivants. Ce résultat est surprenant car nous nous attendons à ce que les bords et les coins aient un rôle important sur l'énergie d'interface effective des amas de faible taille et augmente ainsi l'énergie d'interface effective. Ce raisonnement est valable si l'amas adopte toujours la même forme quelque soit sa taille. Le nombre de lacunes de surface et de volume augmente alors avec la taille, et la contribution des coins et des bords est de moins en moins importante dans l'énergie totale de l'amas. Dans le cas présent, le choix de la forme adoptée par un amas de petite taille est seulement déterminé par la minimisation de son énergie. Les amas comprenant un faible nombre de lacunes peuvent adopter des formes qui privilégient les surfaces $\{111\}$ afin de minimiser l'énergie de surface effective de l'amas. Adopter ce type de forme se fait aux dépens de la contribution de volume car le nombre de sites de surface par rapport au nombre de sites de volume est plus grand. Cependant, la contribution des surfaces à un amas de petite taille est non négligeable et peut dans certains cas déterminer la forme de l'amas. En effet, les lacunes de surfaces $\{111\}$ sont les plus stables comparées aux autres types de lacunes car leur énergie de liaison est plus importante (tableau 3.9). En revanche, les amas qui contiennent un plus grand nombre de lacunes vont développer des surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$ qui permettent d'optimiser l'énergie de surface et d'optimiser le ratio entre les contributions surfacique et volumique afin

de minimiser l'énergie de l'amas, ce qui va aboutir pour un très grand nombre de lacunes à la forme de Wulff (représentée sur la figure 3.2). Ce dernier effet est représenté par l'asymptote pour un nombre de lacunes important. Les paramètres de la relation 3.77 sont ajustés sur les énergies d'interface obtenues. Nous obtenons ainsi la loi ci-dessous :

$$\begin{aligned} a^2 \sigma_n &= 0,730 \left(1 - \frac{0,290}{n^{1/3}} - \frac{0,674}{n^{2/3}} \right) \\ &= 0,730 - 0,212n^{-1/3} - 0,492n^{-2/3}. \end{aligned} \quad (3.78)$$

Nous en déduisons l'énergie de liaison des petits amas ($n < 100$) :

$$E^{bt}(V_n) = 0,710n - 1,400n^{2/3} + 0,406n^{1/3} + 0,944. \quad (3.79)$$

Ces valeurs peuvent être comparées aux énergies d'interface et de liaison déterminées dans le paragraphe 3.4.1 pour les amas de forme octaédrique :

$$\begin{aligned} a^2 \sigma_n &= 0,690 - 0,326n^{-1/3} - 0,123n^{-2/3}, \\ E^{bt}(V_n) &= 0,710n - 1,323n^{2/3} + 0,625n^{1/3} + 0,236. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Pour les petits et grands amas, le terme devant $n^{2/3}$ pour les énergies de liaison (ou le terme constant pour les énergies d'interface) est une combinaison des contributions des surfaces et de la discrétisation du réseau. Les valeurs sont proches ce qui indique que les formes optimales sont proches des formes octaédriques aux grandes tailles d'amas. Les autres coefficients ne correspondent pas. Cela est attendu car les formes des amas de petites tailles ont des formes plus éloignées de la forme octaédrique tronquée d'une cavité macroscopique obtenue par la construction de Wulff. Nous insistons sur le fait que les formes des petits amas ne suivront pas forcément une forme tronquée ou non tronquée, mais peuvent prendre des formes privilégiant certaines surfaces, permettant de minimiser l'énergie totale de la configuration. Rappelons que les deux derniers coefficients ne représentent pas respectivement les termes des bords et des coins mais une combinaison des contributions de la discrétisation du réseau, des surfaces, des bords et des coins.

3.6 Théorie classique de la germination

3.6.1 Contribution des lacunes

Dans la suite de l'étude, la température est fixée à $T = 300$ K. L'énergie de surface effective dans la théorie de la germination [152] s'exprime :

$$a^2 \sigma_n = - \left(\frac{9\pi}{4} n^2 \right)^{-\frac{1}{3}} [k_B T \ln C_n + n \Delta G^{muc}(C_V^0)]. \quad (3.81)$$

Le second terme de l'équation 3.81 correspond à la force motrice de germination. Cette énergie s'écrit :

$$\Delta G^{muc}(C_V^0) = -k_B T \ln \left(\frac{[V]}{[V]^{eq}} \right), \quad (3.82)$$

TABLEAU 3.10 – Force motrice de germination selon le nombre de monomères de lacunes fixé.

$[V]$	$\Delta G^{nuc}([V])$ (en eV)
$1,18.10^{-12}$	0
$1,00.10^{-8}$	-0,23
$1,00.10^{-7}$	-0,29
$1,00.10^{-6}$	-0,35
$1,00.10^{-5}$	-0,41
$1,00.10^{-4}$	-0,47

avec $[V]^{eq}$ la concentration de monomères de lacunes à l'équilibre, $[V]$ la concentration de monomères de lacunes dans le matériau, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Nous avons $C_V^{eq} = [V]^{eq} = \exp(-\frac{E^f(V)}{k_B T})$. $E^f(V) = 0,71$ eV (valeur obtenue par calculs *ab initio* et proche de la valeur expérimentale $E^f(V) = 0,67$ eV). **Nos calculs reposent donc sur deux énergies de formation de la lacune : $E^f(V) = 0,53$ eV pour le calcul de l'énergie d'interface effective et $E^f(V) = 0,71$ eV pour le calcul de la force motrice de germination**³. Sous irradiation, la concentration totale de lacunes dans la matrice C_V^0 est fixée. Dans ce système où les amas de taille $n < 5$ ne sont pas attractifs, la concentration de monomères $[V]$ peut être supposée égale à C_V^0 . La force de germination est calculée pour les différentes sursaturations et les valeurs sont données dans le tableau 3.10.

Le terme C_n correspond à la concentration d'un amas contenant n lacunes. Cette concentration est directement donnée par :

$$C_n = Z_n [V]^n = \exp\left(-\frac{\Delta G_n(C_V^0)}{k_B T}\right), \quad (3.83)$$

avec Z_n la fonction de partition de l'amas, n le nombre de lacunes de l'amas V_n et $[V]$ la concentration de monomères de lacunes dans le matériau. Dans le cas général, la fonction de partition d'un amas de taille n est la somme sur toutes les contributions des configurations qu'un amas de taille n peut adopter. Ici, nous ne gardons que la configuration la plus stable et nous négligeons son entropie de configuration en posant $g_i = 1$. Elle s'écrit :

$$Z_n = \exp\left(\frac{nE_V^{bt}(V_n)}{k_B T}\right). \quad (3.84)$$

On peut ainsi déduire l'énergie d'interface effective :

$$\begin{aligned} a^2 \sigma_n &= -\left(\frac{9\pi}{4} n^2\right)^{-\frac{1}{3}} [k_B T \ln Z_n + n k_B T \ln [V] + n k_B T \ln ([V]^{eq}) - n k_B T \ln [V]] \\ &= -\left(\frac{9\pi}{4} n^2\right)^{-1/3} [n E_V^{bt}(V_n) - n E^f(V)]. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Notons que nous retrouvons la relation 3.76. L'énergie de formation de chaque amas est calculée par la relation 3.86. Deux modèles sont comparés. D'une part, le modèle discret/continu

3. Evidemment, il existe en réalité une seule et unique énergie de formation de la lacune. Cependant, notre choix repose sur la cohérence de notre modèle concernant l'énergie d'interface effective et sur la cohérence avec la réalité concernant la force motrice de germination.

qui considère les valeurs des énergies de liaison obtenues par le modèle d'énergie libre discret pour $n < 100$, en déduit σ_n à partir de la relation 3.85 puis s'appuie sur le modèle continu pour $n > 100$ (expression 3.78). D'autre part, le modèle continu utilisé à toutes les tailles d'amas est présenté à titre de comparaison. Les résultats des deux approches sont représentés sur la figure 3.30 pour différentes sursaturations en lacunes.

Dans un modèle capillaire, l'énergie de formation d'un amas contenant n lacunes s'écrit comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface :

$$\Delta G_n(C_V^0) = n\Delta G^{nuc}(C_V^0) + \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} n^{2/3} a^2 \sigma_n, \quad (3.86)$$

où $\Delta G^{nuc}(C_V^0)$ correspond à la force motrice de germination, a est le paramètre de maille du système et σ_n correspond à l'énergie d'interface effective qui dépend de la taille de l'amas. Le premier terme signifie que le système décroît son énergie libre en formant un amas lacunaire, tandis que le second terme correspond au coût d'énergie de l'interface créée entre la matrice et la cavité. Le premier terme est donc négatif, tandis que le second terme est positif.

En présence d'une sursaturation de lacunes ($[V] > [V]^{eq}$), l'énergie de formation présente un maximum en fonction de la taille de l'amas. La position de ce maximum détermine la taille du germe critique. Le nombre de lacunes contenues dans ce germe critique est appelé n^* . La variation non monotone de ΔG_n avec n est due à la compétition entre la contribution du terme de volume négatif et la contribution de l'énergie d'interface effective positive. Les n^* obtenus avec **uniquement** la loi ajustée de la relation 3.78 (modèle continu) sont de 57, 28, 15, 9 et 6 lacunes pour des concentrations de lacunes de 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} et 1.10^{-4} . Ces tailles diminuent avec l'augmentation de la concentration de lacunes dans le matériau. Nous déduisons de n^* le rayon du germe critique r^* . En considérant une cavité sphérique composée de lacunes de volume atomique Ω , le rayon du germe critique s'exprime :

$$n^* = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\Omega} \text{ et } \Omega = \frac{a^3}{4} \\ \text{soit } r^* = \left(\frac{3n^* a^3}{16\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.87)$$

Les rayons critiques respectifs pour 57, 28, 15, 9 et 6 lacunes sont respectivement de 0,61, 0,48, 0,39, 0,32 et 0,29 nm⁴, soit un germe critique de diamètre de l'ordre du nanomètre. Les amas plus petits que le rayon du germe critique sont instables et ont une probabilité plus grande de se redissoudre que de croître, tandis que les amas plus grands ont une probabilité de croître plus importante, leur stabilité augmentant avec leur taille car leur énergie de formation diminue en fonction de la taille.

4. Bien évidemment, il est difficile de construire une sphère pour d'aussi faibles nombres de lacunes. Les valeurs sont données ici pour estimer les rayons du germe critique et non pour donner des valeurs quantitatives.

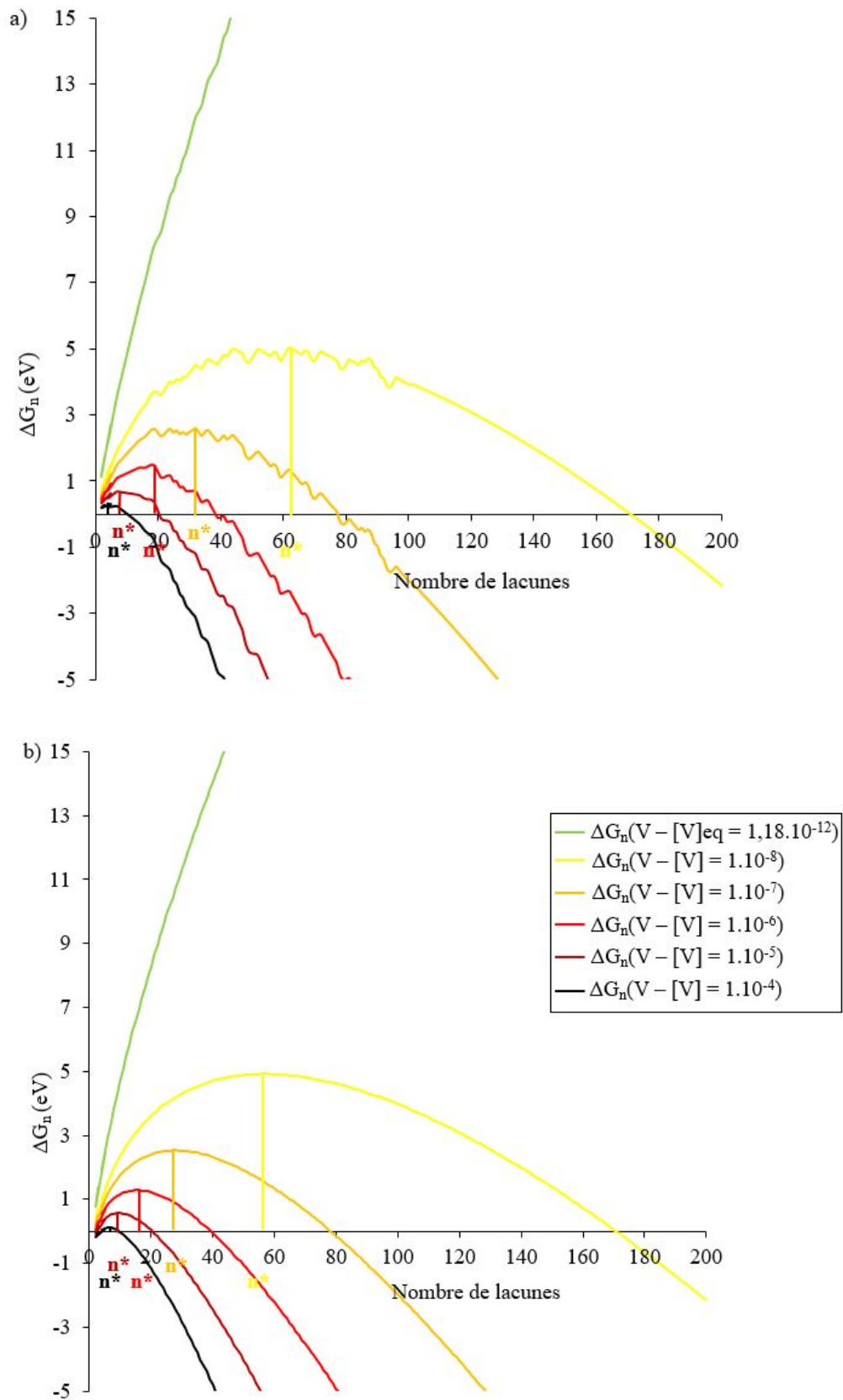


FIGURE 3.30 – Energie de formation des amas de lacunes en fonction du nombre de lacunes contenues dans l'amas à une concentration en monomères de lacunes $[V]$ donnée (code couleur). Les tailles critiques de germination des cavités sont notées n^* . a) Modèle discret/continu ; b) Modèle continu.

Nous calculons la concentration des amas C_n à partir de leur énergie de formation :

$$C_n = \exp\left(\frac{-\Delta G_n}{k_B T}\right). \quad (3.88)$$

Cette expression n'est valide que pour les amas de taille inférieure à la taille critique n^* . La relation 3.78 ne reproduit pas parfaitement les énergies de liaison des petits amas. Cela peut induire de grandes variations sur la concentration des amas. La concentration des amas est calculée pour $n \leq n^*$ avec les valeurs numériques données par le modèle d'énergie libre discret (modèle discret/continu) et est représentée figure 3.31.

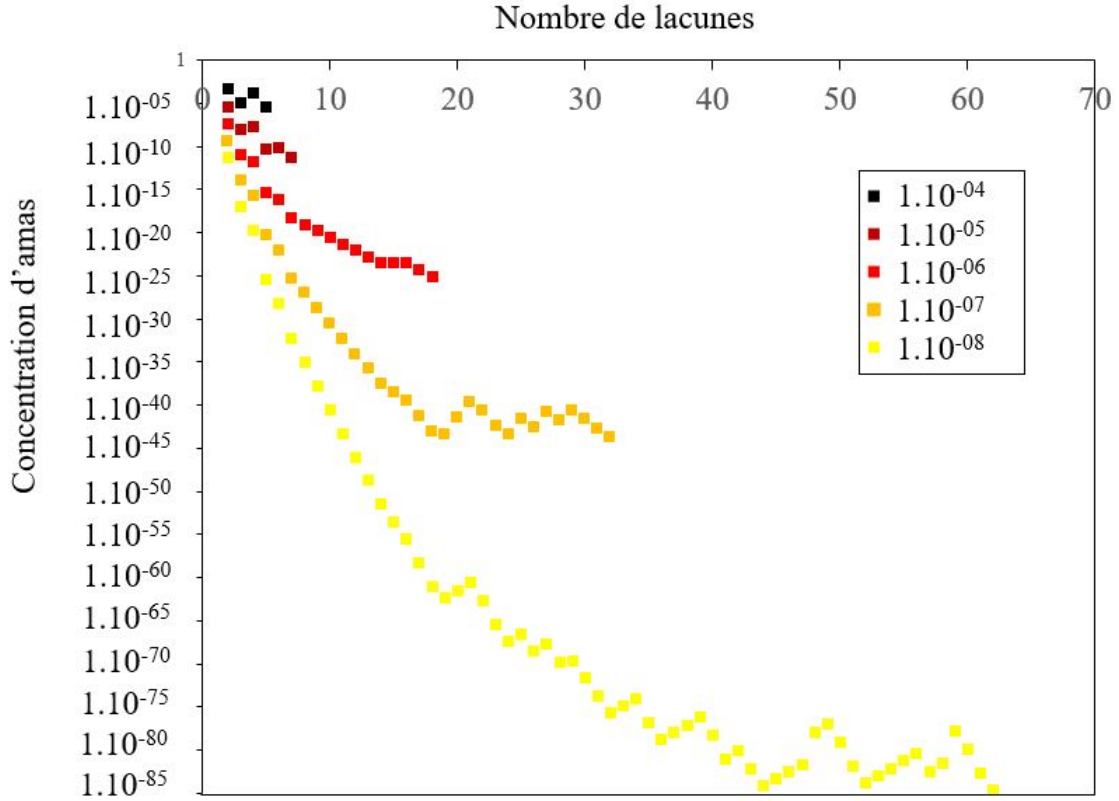


FIGURE 3.31 – Concentration des amas de lacunes en fonction du nombre de lacunes. Chaque courbe se termine au n^* correspondant.

La concentration totale de lacunes dans la matrice d'aluminium s'obtient à partir des amas de taille inférieure à la taille du germe critique :

$$C_V^0 = [V] + \sum_{n < n^*} n C_n. \quad (3.89)$$

Dans le cas présent, $C_V^0 \approx [V]$. Le temps nécessaire pour créer le germe critique est appelé "temps d'incubation". Le temps d'incubation s'exprime [160] :

$$\tau = \theta_0 \frac{1}{\pi \beta^* Z_{eld} d^2}, \quad (3.90)$$

avec β^* le taux de condensation et Z_{eld} le facteur de Zeldovich. θ_0 est un facteur proche de 1 qui dépend des approximations choisies. Nous prenons $\theta_0=1$ [164].

Nous proposons de déterminer dans un premier temps les termes β^* et $Zeld$. Le facteur de Zeldovich se déduit de la dérivée seconde de l'énergie libre de formation des amas et de la relation 3.78 :

$$Zeld = \left(\frac{-1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \Big|_{n=n^*} \right)^{1/2} \quad (3.91)$$

$$\text{où } \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \Big|_{n=n^*} = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \times 0,730 \times \left(-\frac{2}{9} n^{*-4/3} + \frac{2}{9} \times 0,290 \times n^{*-5/3} \right) \quad (3.92)$$

Le facteur de Zeldovich est donc directement dépendant de la courbure des énergies de formation des amas. Moins la courbure est marquée, et plus la dérivée seconde de l'énergie libre de formation est proche de zéro. Par conséquent, le facteur de Zeldovich est faible et le temps d'incubation augmente fortement. Physiquement, le facteur de Zeldovich peut se comprendre comme suit. Si la barrière de germination est "plate", les énergies de formation des amas sont proches et une partie des amas peut se dissoudre autour de la barrière. En revanche, si la barrière est "pointue", alors les énergies de formation sont suffisamment éloignées pour que la germination soit irréversible. Une barrière "plate" amènera donc à un temps d'incubation plus grand qu'une barrière "pointue". Le taux de condensation β^* est obtenu en considérant que la diffusion de la lacune à longue distance contrôle la cinétique de germination. Les amas sont considérés comme sphériques et nous faisons l'hypothèse que la diffusion des lacunes est le facteur limitant la croissance de l'amas. Il s'écrit :

$$\beta^* = 4\pi r^* \frac{D_v}{\Omega} [V], \quad (3.93)$$

où $[V]$ est la concentration de monomères de lacunes, $\Omega = a^3/4$ est le volume atomique, r^* est le rayon du germe critique et D_V est le coefficient de diffusion de la lacune, défini comme :

$$D_V = D_0 \exp \left(-\frac{E^m(V)}{k_B T} \right), \quad (3.94)$$

avec D_0 le préfacteur du coefficient de diffusion ($=1,0 \cdot 10^{-5}$ m²/s) obtenu à partir de résonance magnétique nucléaire [165]. $E^m(V)$ l'énergie de migration de la lacune ($E^m(V)=0,6$ eV) [13, 38].

Remarque : Le préfacteur du coefficient de diffusion est habituellement obtenu via la détermination du coefficient d'auto-diffusion. Dans le cas de l'aluminium, le seul isotope approprié est l'isotope ²⁶Al qui est de faible activité et dont les mesures sont limitées aux hautes températures. Pour ces raisons, une méthode alternative est utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion : la résonance magnétique nucléaire.

Le taux stationnaire de germination exprime le nombre de germes surcritiques formés par seconde dans le cas d'un régime permanent. Il est donné par l'expression :

$$J^{st} = Zeld \beta^* N_s \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T} \right). \quad (3.95)$$

N_s correspond dans notre cas au nombre de sites disponibles pour faire germer l'amas. Dans notre étude, ce nombre correspond au nombre de sites atomiques car la germination des cavités se fait à partir d'une lacune sur un site du réseau cristallin.

Le taux de germination est aussi donné par unité de volume (germes.m⁻³.s⁻¹) :

$$J_V^{st} = \frac{J^{st}}{N_s \Omega}. \quad (3.96)$$

3.6.2 Théorie classique de la germination sous irradiation

Le modèle de germination que nous avons développé dans le chapitre précédent ne prend en compte que les lacunes, en supposant une sursaturation de lacunes fixée dans la matrice. Cette hypothèse est valide dans le cas de trempes, où très peu d'interstitiels sont formés en raison de leur forte énergie de formation ($E^f(I) = 3,0$ eV [39, 40]). Sous irradiation, des interstitiels et des lacunes sont générés à part égale et interagissent avec les puits, comme par exemple les cavités et les boucles de dislocation. Il est donc nécessaire d'inclure le rôle des interstitiels sur la germination des cavités. Pour cela, nous utilisons le modèle développé par Russel [152]. Le flux J_n entre deux tailles d'amas lacunaires de taille n et $n + 1$ avec n le nombre de lacunes s'écrit :

$$J_n = \beta_v(n)\rho(n) - \alpha_v(n+1)\rho(n+1) - \beta_i(n+1)\rho(n+1), \quad (3.97)$$

avec $\beta_v(n)$ le taux de capture de lacunes de l'amas V_n , $\alpha_v(n+1)$ le taux d'émission de lacunes de l'amas V_{n+1} et $\beta_i(n+1)$ le taux de capture d'interstitiels de l'amas V_{n+1} . Le taux d'émission des interstitiels est négligeable. $\rho(n)$ correspond à la concentration d'amas contenant n lacunes. $\alpha_v(n+1)$ est supposée être une grandeur intrinsèque de l'amas. Pour estimer sa valeur, nous nous plaçons dans un système sans interstitiels à l'équilibre. Dans ce cas, le flux est nul et le taux d'émission de lacunes s'écrit :

$$\alpha_v(n+1) = \frac{\beta_v(n)\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)}, \quad (3.98)$$

avec $\rho^0(n)$ la concentration d'équilibre d'amas composés de n lacunes.

$$\frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} = \exp\left(\frac{\delta G_n^0}{k_B T}\right) \text{ avec } \delta G_n^0 = \Delta G_{n+1}^0 - \Delta G_n^0. \quad (3.99)$$

ΔG_{n+1}^0 et ΔG_n^0 sont calculées à partir de l'équation 3.86. Pour calculer les proportions des amas lacunaires en présence d'interstitiels, nous imposons une condition stationnaire et imposons un flux nul entre les amas. A partir des équations 3.97 et 3.99, nous obtenons pour le rapport des concentrations d'amas lacunaires :

$$\frac{\rho'(n)}{\rho'(n+1)} = \frac{\rho^0(n)}{\rho^0(n+1)} + \frac{\beta_i(n+1)}{\beta_v(n)}. \quad (3.100)$$

$$(3.101)$$

Dans ce cas, l'équation finale qui permet d'obtenir l'énergie de formation effective de chaque amas en considérant les interstitiels s'écrit :

$$\begin{aligned}
\ln \frac{\rho'(n)}{N_0} &= \sum_0^{n-1} -\ln \left[\frac{\beta_i(n+1)}{\beta_v(n)} + \exp \left(\frac{\delta G_n^0}{k_B T} \right) \right] \\
&= -\frac{\Delta G'_n}{k_B T}.
\end{aligned} \tag{3.102}$$

Lorsque les interstitiels ne sont pas considérés, le rapport $\beta_i(n+1)/\beta_v(n)$ est nul. Le second terme de l'équation est obtenu par le modèle thermodynamique du paragraphe précédent. Nous avons choisi d'estimer le rapport des taux de capture $\beta_i(n+1)/\beta_v(n)$ à partir d'un modèle simple de cinétique homogène. Soit un puits de défauts, les flux d'interstitiels (ϕ_i) et de lacunes (ϕ_v) vers ce puits sont définis comme [166] :

$$\begin{aligned}
\phi_i &= k_i^2 D_i C_i, \\
\phi_v &= k_v^2 D_v C_v,
\end{aligned} \tag{3.103}$$

avec $k_{i/v}^2$, $D_{i/v}$ et $C_{i/v}$ respectivement la force de puits, le coefficient de diffusion et la concentration moyenne en volume des interstitiels ou des lacunes. Les forces de puits ne sont pas identiques selon le type de défaut [166] :

$$\begin{aligned}
k_{d,i}^2 &= \rho_d Z_{d,i} \text{ pour les dislocations,} \\
k_{c,i}^2 &= 4\pi r_c \rho_c Z_{c,i} \text{ pour les cavités,} \\
k_{b,i}^2 &= 2\pi r_b \rho_b Z_{b,i}, \text{ pour les boucles de dislocation,}
\end{aligned} \tag{3.104}$$

avec ρ_d la densité de dislocations et $Z_{d,i}$ l'efficacité d'absorption associée à la dislocation pour les interstitiels. Il en est de même pour les cavités et les boucles de dislocation. r_c et r_b correspondent aux rayons moyens respectifs de la cavité et de la boucle. La somme de toutes les forces de puits sur l'ensemble des puits s'exprime $k_{tot,i}^2$ pour les interstitiels et $k_{tot,v}^2$ pour les lacunes. La variation de la concentration des défauts ponctuels au cours du temps s'exprime :

$$\begin{aligned}
\frac{dC_i}{dt} &= G - k_{tot,i}^2 D_i C_i, \\
\frac{dC_v}{dt} &= G - k_{tot,v}^2 D_v C_v,
\end{aligned} \tag{3.105}$$

avec G le taux de création des interstitiels et des lacunes. Notons que dans le cas présent, nous avons négligé la réaction de recombinaison entre les défauts. A l'état stationnaire,

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{dC_v}{dt} = 0, \tag{3.106}$$

$$k_{tot,i}^2 D_i C_i = k_{tot,v}^2 D_v C_v. \tag{3.107}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}
D_i C_i &= \frac{k_{tot,v}^2}{k_{tot,i}^2} D_v C_v \\
&= \frac{2\pi r_b \rho_b Z_{b,v} + 4\pi r_c \rho_c Z_{c,v} + \rho_d Z_{d,v}}{2\pi r_b \rho_b Z_{b,i} + 4\pi r_c \rho_c Z_{c,i} + \rho_d Z_{d,i}} D_v C_v.
\end{aligned} \tag{3.108}$$

Les taux de capture des défauts ponctuels par les cavités dépendent des produits $D_i C_i$ et $D_v C_v$:

$$\beta_{c,i}(n+1) = 4\pi r_{n+1} Z_{c,i} D_i C_i, \quad (3.109)$$

$$\beta_{c,v}(n) = 4\pi r_n Z_{c,v} D_v C_v, \quad (3.110)$$

avec r_{n+1} et r_n les rayons des cavités considérées. Ces rayons s'expriment en fonction du volume atomique et du nombre de lacunes :

$$r_n = \left(\frac{3na^3}{16\pi} \right)^{1/3}, \quad (3.111)$$

$$r_{n+1} = \left(\frac{3(n+1)a^3}{16\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.112)$$

Le rapport des taux de capture est ainsi égal à :

$$\frac{\beta_{c,i}(n+1)}{\beta_{c,v}(n)} = \frac{(n+1)^{1/3} D_i C_i Z_{c,i}}{n^{1/3} D_v C_v Z_{c,v}}. \quad (3.113)$$

Le rapport entre $D_i C_i$ et $D_v C_v$ est déduit de l'équation 3.108. Dans le cas d'amas de lacunes de nombres de lacunes importants, $n \approx (n+1)$.

Les efficacités d'absorption Z sont calculées selon différents modèles. Ces modèles prennent en compte les paramètres expérimentaux r_c (rayon moyen de cavités), ρ_c (densité de cavités), r_b (rayon moyen de boucles de dislocation) et ρ_b (densité volumique de boucles de dislocation). Les efficacités d'absorption seront calculées rigoureusement selon les paramètres expérimentaux dans le chapitre 5. Dans ce cas, la relation 3.108 ne dépend que des hypothèses formulées sur les densités de défauts étendus :

Si $\rho_d \ll \rho_c$ et $\rho_b \ll \rho_c$,

$$D_i C_i = \frac{Z_{v,c}}{Z_{i,c}} D_v C_v \quad (3.114)$$

$$\frac{\beta_{c,i}(n+1)}{\beta_{c,v}(n)} = \frac{Z_{i,c} Z_{v,c}}{Z_{v,c} Z_{i,c}} = 1. \quad (3.115)$$

Si $\rho_c \ll \rho_d$ et $\rho_b \ll \rho_d$,

$$D_i C_i = \frac{Z_{v,d}}{Z_{i,d}} D_v C_v \quad (3.116)$$

$$\frac{\beta_{c,i}(n+1)}{\beta_{c,v}(n)} = \frac{Z_{i,c} Z_{v,d}}{Z_{v,c} Z_{i,d}}. \quad (3.117)$$

Même si depuis peu nous savons calculer la variation des efficacités d'absorption avec la taille et la densité d'amas [167], pour des raisons de simplicité nous supposons que les efficacités d'absorption ne dépendent pas de la taille et de la densité d'amas (*i.e.* ne dépendent pas de la microstructure environnante) [168, 169]. Les valeurs prises dans le cas présent sont répertoriées dans le tableau 3.11.

TABLEAU 3.11 – Valeurs de référence pour les efficacités d'absorption dans la littérature.

Efficacité d'absorption	
$Z_{v,c} = Z_{v,d} = Z_{v,b}$	1
$Z_{i,c}$	1
$Z_{i,d} = Z_{i,b}$	1,05-1,2

Par conséquent, le rapport des taux d'absorption varie entre 0,83 et 0,95. Une comparaison des énergies de formation des amas avec et sans prise en compte des interstitiels est représentée sur la figure 3.32. Les énergies de formation qui prennent en compte les interstitiels sont notées $\Delta G_n[V](I + V)$ pour un rapport $\beta_{c,i}(n + 1)/\beta_{c,v}(n) = 0,83$. Le nombre de lacunes du germe critique en prenant en compte les interstitiels est noté n^{*} .

A partir du modèle discret/continu, les n^{*} obtenus sont de 112, 96, 96, 18 et 7 lacunes pour des concentrations en monomères de lacunes de 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} et 1.10^{-4} . Le nombre de lacunes du germe critique augmente fortement en prenant en compte les interstitiels. En effet, les interstitiels jouent un rôle d'inhibiteur sur le processus de germination des cavités. Par conséquent, la germination est plus difficile et le nombre de lacunes du germe critique augmente en considérant les interstitiels par rapport au cas où seules les lacunes sont considérées.

Nous faisons varier le rapport $\beta_{c,i}(n + 1)/\beta_{c,v}(n)$ entre 0 et 1. Les résultats sur le nombre de lacunes du germe critique sont répertoriés dans le tableau 3.12.

TABLEAU 3.12 – Nombre de lacunes du germe critique en fonction de la concentration de monomères de lacunes et du rapport des taux d'absorption des défauts ponctuels. Le modèle discret/continu considère les valeurs obtenues par le modèle d'énergie libre discret pour $n < 100$ et obtenues par le modèle continu pour $n > 100$. La température est $T=300K$. Le modèle continu pour $n > 2$ est également présenté.

$\frac{\beta_{c,i}(n+1)}{\beta_{c,v}(n)}$	[V]								
	$1,18.10^{-12}$ (équilibre)	1.10^{-7}	1.10^{-6}	1.10^{-5}	1.10^{-4}	1.10^{-7}	1.10^{-6}	1.10^{-5}	1.10^{-4}
	n^{*} (Modèle discret/continu)					n^{*} (Modèle continu)			
0	∞	32	18	7	4	28	15	9	6
0,25	∞	62	18	7	4	30	17	10	6
0,50	∞	96	44	14	7	34	18	11	7
0,75	∞	96	96	18	7	42	22	13	8
0,83	∞	96	96	18	7	48	24	14	8
0,95	∞	96	96	96	14	73	34	18	11
1	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞

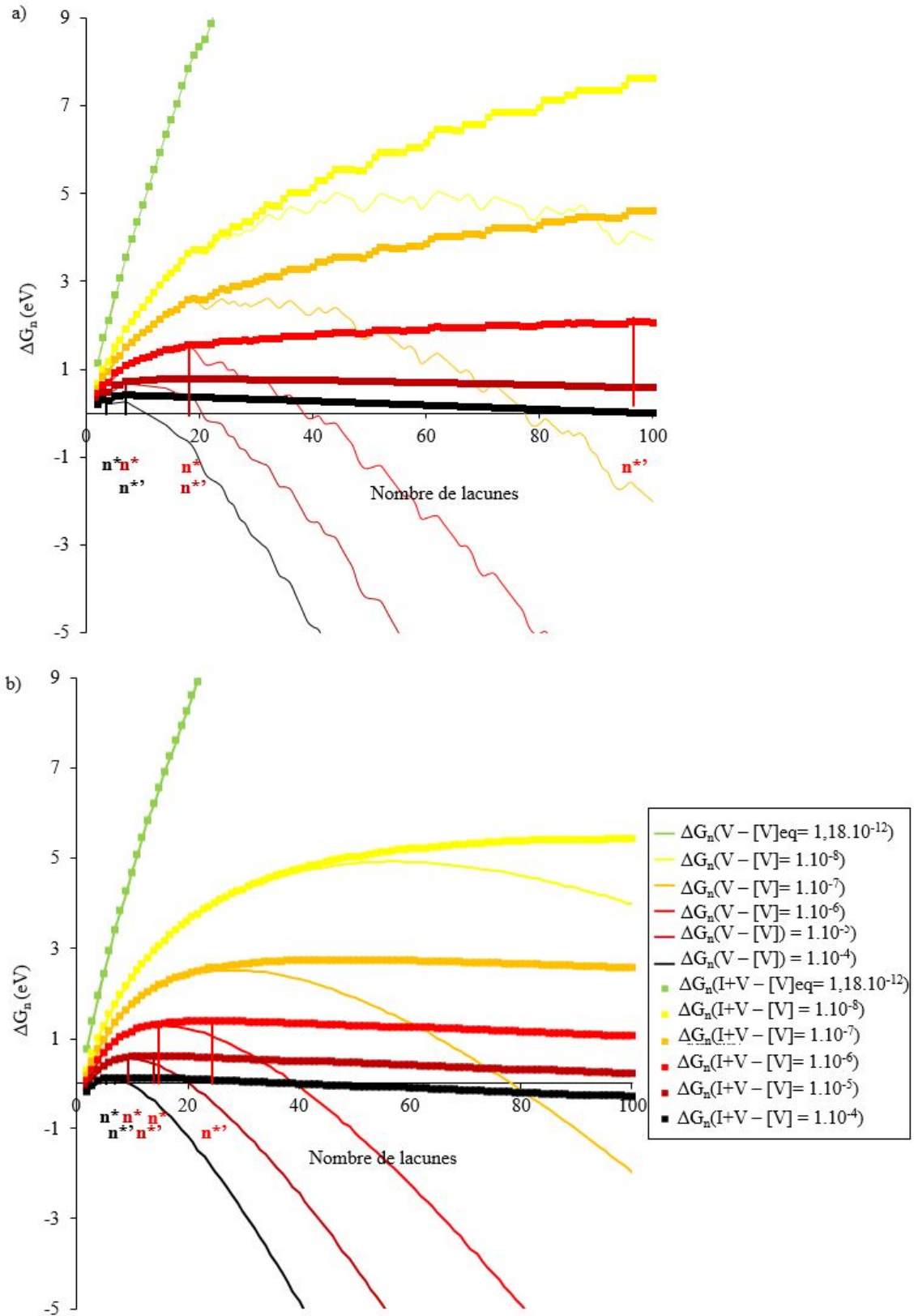


FIGURE 3.32 – a) Energie de formation des amas de lacunes avec et sans considération des interstitiels en fonction du nombre de lacunes et de la concentration en monomères de lacunes (code couleur). Les $\Delta G_n(V - [V])$ sont les énergies de formation sans considérer les interstitiels, les $\Delta G_n(I+V - [V])$ sont les énergies de formation en considérant les interstitiels et les lacunes ($\frac{\beta_{c,i}(n+1)}{\beta_{c,v}(n)} = 0,83$). Les tailles critiques de germination des cavités en considérant les interstitiels sont notées n^{*} . a) Modèle discret/continu; b) Modèle continu.

Plus le rapport des taux d'absorption est important et plus le nombre de lacunes du germe critique $n^{*'}$ pour une même concentration de lacunes augmente. En effet, le rapport $\beta_{c,i}(n+1)/\beta_{c,v}(n)$ représente la quantité d'interstitiels absorbés sur la quantité de lacunes absorbées. Comme précédemment, les interstitiels ont un effet d'inhibition sur la germination des cavités et le nombre critique de lacunes pour que la cavité puisse germer augmente. Pour un rapport $\beta_{c,i}(n+1)/\beta_{c,v}(n) = 1$, le nombre de lacunes du germe critique est infini, car autant d'interstitiels sont absorbés que de lacunes. La germination des cavités est alors impossible. La taille critique pour certaines concentrations se stabilise à 96 lacunes entre $\beta_{c,i}(n+1)/\beta_{c,v}(n) = 0,75$ et $0,95$. Cela est dû au passage d'un jeu de valeurs discrètes des énergies de liaison calculées par le modèle d'énergie libre discret ($n < 100$) à une fonction continue de l'énergie de liaison pour les amas contenant plus de cent lacunes. Les valeurs discrètes sont précises mais n'évoluent pas de façon monotone. Les énergies d'interface correspondantes ne sont alors pas monotones, et certaines énergies d'interface sont suffisamment faibles pour un n donné pour que la valeur de $n^{*'}$ stagne. Les interstitiels ont un effet important sur le temps d'incubation et le flux de germination des amas de lacunes [152]. Les termes $\beta^{*'}$ et $Zeld'$ sont déterminés, puis le flux de germination est déduit. La prise en compte des interstitiels modifie le facteur de Zeldovich [152] :

$$Zeld' = \left(\frac{-1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G'_n}{\partial n^2} \Big|_{n=n^{*'}} \right)^{1/2}, \quad (3.118)$$

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G'_n}{\partial n^2} \Big|_{n=n^{*'}} = \frac{1}{k_B T} \left[\frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \Big|_{n=n^{*'}} \exp \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} \Big|_{n=n^{*'}} \right) \right], \quad (3.119)$$

$$\frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} \Big|_{n=n^{*'}} = \Delta G^{muc} + \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \times 0,730 \times \left(\frac{2}{3} n^{-1/3} - \frac{1}{3} 0,290 n^{-2/3} \right) \quad (3.120)$$

Nous pouvons noter que $n^{*'} > n^*$, ce qui implique que ΔG_n diminue avec le nombre de lacunes composant le germe critique. Cela permet de confirmer que le facteur de Zeldovich diminue en considérant les interstitiels, ce qui va augmenter fortement le temps d'incubation τ . Le taux de condensation $\beta^{*'}$ et le taux de germination en prenant en compte les interstitiels sont déduits des expressions 3.93 et 3.96 en fonction de $n^{*'}$. Les résultats des différents termes en fonction du rapport des taux d'absorption et de la sursaturation en lacunes sont représentés sur les figures 3.33 et 3.34.

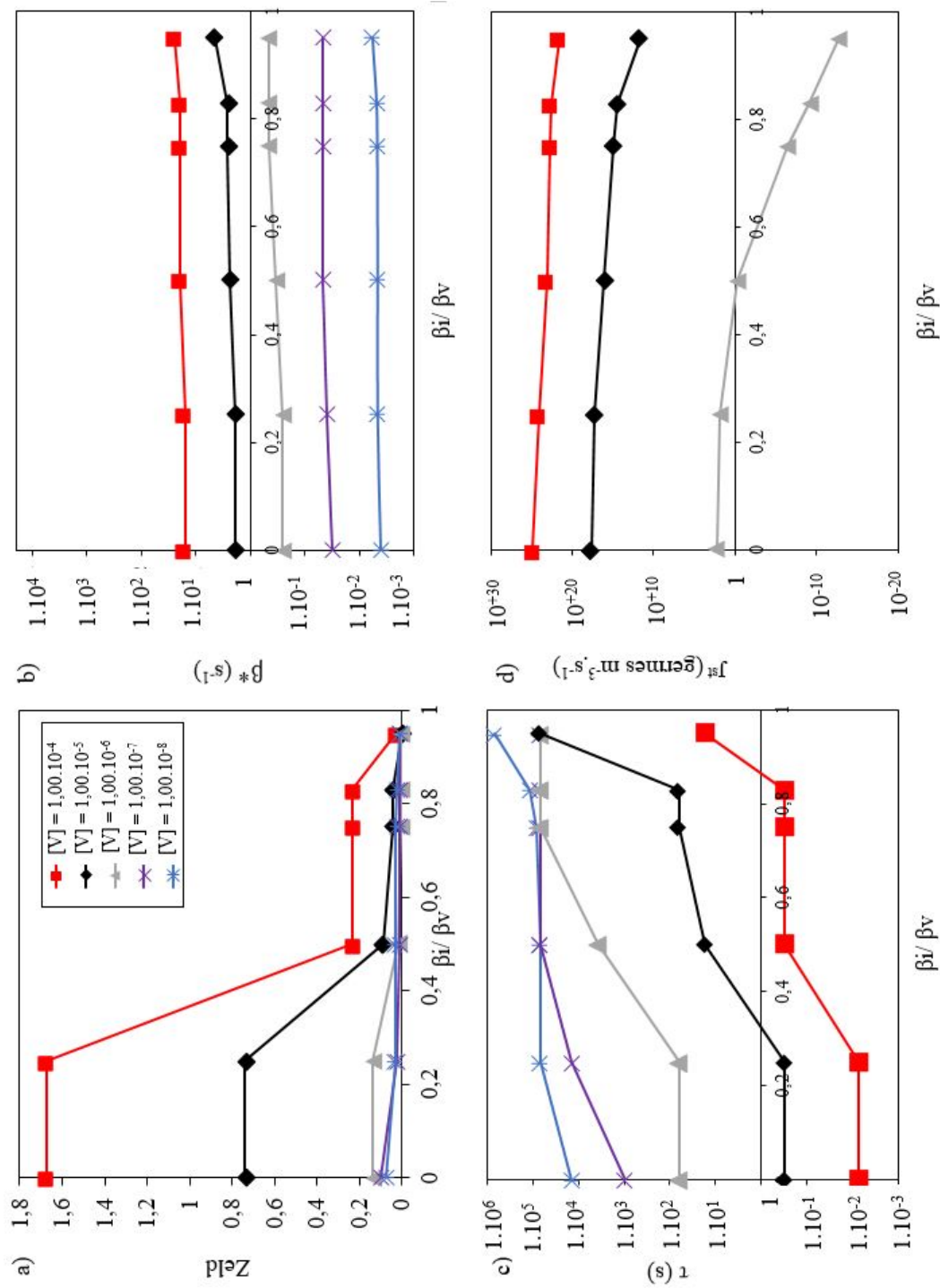


FIGURE 3.33 – a) Facteur de Zeldovich, b) taux de condensation, c) temps d'incubation et d) taux de germination des lacunes en fonction du rapport des taux d'absorption des défauts ponctuels et de la sursaturation en lacunes dans le matériau. Valeurs obtenues par le modèle discret/continu. $T=300K$.

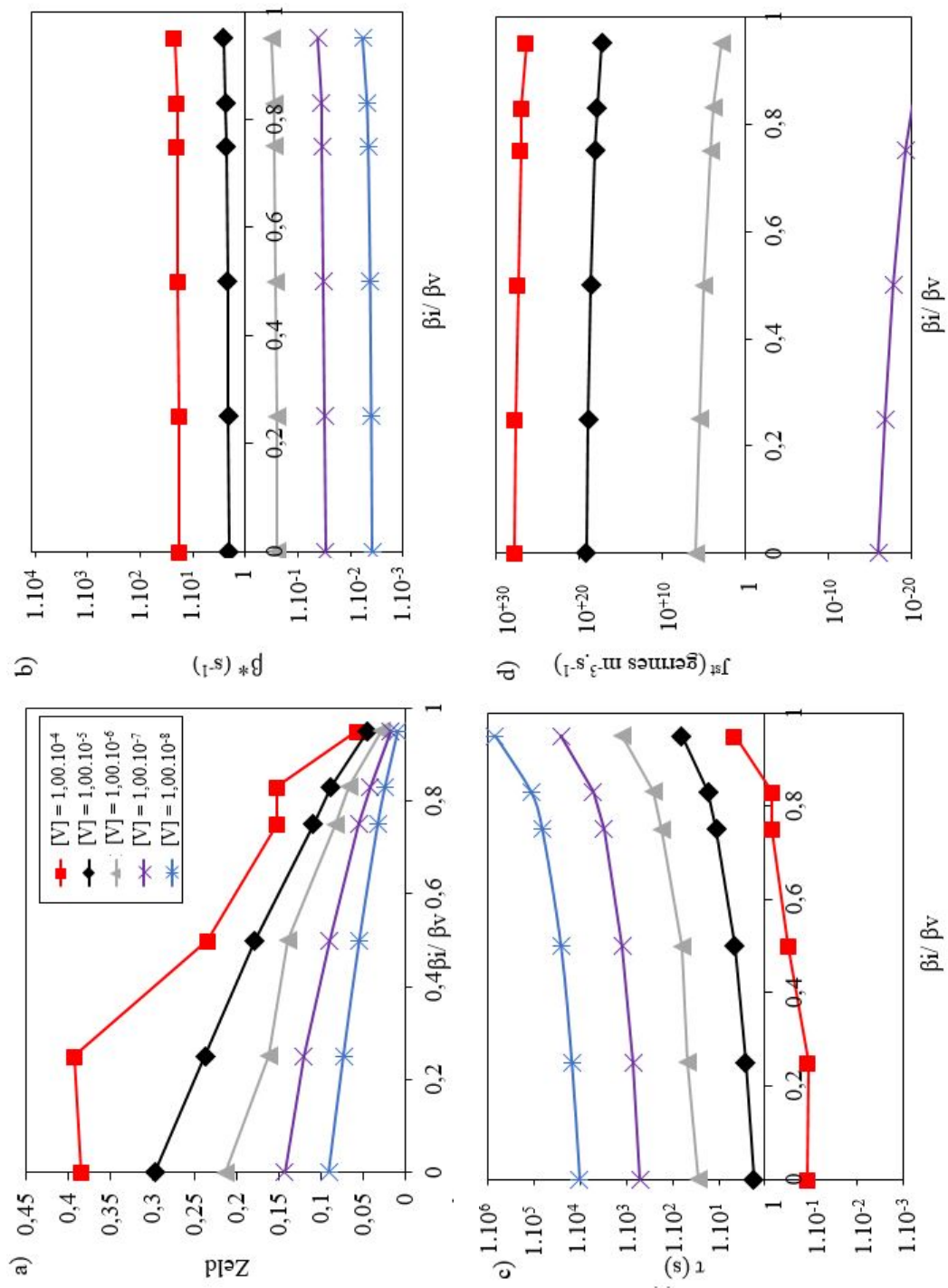


FIGURE 3.34 – a) Facteur de Zeldovich, b) taux de condensation, c) temps d'incubation et d) taux de germination des lacunes en fonction du rapport des taux d'absorption des défauts ponctuels et de la sursaturation en lacunes dans le matériau. Valeurs obtenues par le modèle continu. $T=300K$.

Pour les deux modèles, le facteur de Zeldovich diminue et le taux de condensation augmente avec le rapport des taux d'absorption, quelque soit la sursaturation de lacunes. Ces deux paramètres permettent de déterminer le temps d'incubation et le taux de germination. Le temps d'incubation augmente avec le rapport des taux d'absorption des défauts ponctuels $\beta_{c,i}(n+1)/\beta_{c,v}(n)$. En effet, plus le taux d'interstitiels absorbés par la cavité est important et plus le germe est long à se former. Ainsi, sur les figures 3.33 c) et 3.34 c), le temps d'incubation est plus élevé lorsque l'on considère les interstitiels et les lacunes que lorsque l'on considère uniquement les lacunes. Par exemple, pour une concentration $[V] = 1.10^{-4}$, le temps d'incubation en ne prenant en compte que les lacunes est de $\tau = 7.10^{-3}$ seconde, tandis que pour $\beta_{c,i}(n+1)/\beta_{c,v}(n) = 0.95$, le temps d'incubation en prenant en compte les interstitiels et les lacunes est de $\tau = 17$ secondes pour le modèle discret/continu.

Le temps d'incubation varie aussi avec la sursaturation de lacunes dans le matériau. Un germe mettra alors plus de temps à se former si la concentration de lacunes est faible. Si nous considérons uniquement les lacunes, le temps d'incubation est $\tau = 7.10^{-3}$ seconde pour $[V] = 1.10^{-4}$ tandis que $\tau \approx 1.10^4$ secondes pour $[V] = 1.10^{-8}$. Le taux de germination est représenté par unité de volume et de temps, et varie également en fonction de la concentration de lacunes et de la prise en compte des interstitiels. Par exemple, imaginons une densité de germes de l'ordre de 1.10^{21} germes.m⁻³. Dans le cas où les interstitiels ne sont pas pris en compte, le taux de germination (équation 3.96) pour une concentration en lacunes $[V] = 1,00.10^{-4}$ est $J_V^{st} = 6,83.10^{24}$ germes.m⁻³.s⁻¹ alors que le taux de germination pour une concentration en lacunes $[V] = 1,00.10^{-5}$ est $J_V^{st} = 4,46.10^{17}$ germes.m⁻³.s⁻¹ pour le modèle discret/continu (figure 3.33). Par conséquent, il faudrait un millième de seconde pour atteindre cette densité pour une concentration en lacunes $[V] = 1,00.10^{-4}$, tandis qu'il faudrait plus de 2000 pour atteindre cette densité pour une concentration en lacunes $[V] = 1,00.10^{-5}$. Notons l'écart entre les taux de germination des figures 3.33 d) et 3.34 d). Cet écart est directement dû aux différences d'énergies d'interface effective aux petites tailles (figure 3.29) entre le modèle continu et les valeurs discrètes de l'énergie de formation des amas (et donc du germe critique) (équation 3.102) qui considère la somme des différences entre les énergies de formations. Le cumul de ces différences d'énergies explique également l'écart des énergies de formation entre les figures 3.32 a) et b) lorsque l'on prend en compte les interstitiels. Une perspective intéressante serait de reprendre ce modèle en ajustant plus précisément l'énergie d'interface sur la figure 3.29.

Ce modèle sera confronté aux expériences dans le chapitre 5.

Pour conclure, que ce soit en thermique ou sous irradiation, les taux de germination sont extrêmement faibles quelque soit la sursaturation de lacunes. Pour ainsi dire, à partir du modèle présenté, nous aboutissons à la conclusion que la germination de cavité dans Al pur sur un intervalle de temps raisonnable n'est pas possible. Peut-être n'avons-nous pas exploré suffisamment les configurations stables des amas de lacunes de petite taille, ou pris en compte un effet de température qui stabiliserait les amas de lacunes. On peut également penser qu'un métal d'aluminium déclaré comme pur à 99,999% irradié dans un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar contient vraisemblablement des impuretés qui pourraient avoir un effet sur la germination des cavités.

Dans ce paragraphe, le développement de modèles thermodynamique et cinétique des amas lacunaires ont permis de déterminer et prédire certaines de leurs propriétés sous irradiation. Cependant, les premiers amas de lacunes ($n < 5$) sont répulsifs d'après les calculs *ab initio* (paragraphe 3.2.1), le nombre de lacunes du germe critique (et donc le temps d'incubation) pour former un germe qui se stabilise est très grand (paragraphe 3.6.2) et le taux de germination associé est très faible.

3.7 Propriétés énergétiques des amas $V_n H_m$

Dans les années 80, Shimomura *et al.* [99-101] ont montré que l'hydrogène a un fort effet sur la germination des cavités sous trempe. Les atomes d'hydrogène sont présumés avoir une interaction attractive, ce qui a été confirmé par calculs *ab initio* [12, 144, 151, 159]. Bien que de nombreux auteurs aient étudié de façon théorique les interactions d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène avec une lacune [144, 151, 159], peu d'études se sont intéressées au comportement des amas plus gros et à l'implication de cette interaction sur la cinétique de précipitation des cavités [12]. Dans le paragraphe suivant, nous étudions les énergies des premiers amas lacunaires ($n < 5$) en présence d'hydrogène. Nous développons ensuite un modèle d'énergie d'interaction pour le système Al-H-V ajusté sur les calculs *ab initio* et nous étudions les propriétés thermodynamiques de ce système en équilibre avec une pression partielle d'hydrogène en appliquant le modèle d'énergie des premiers amas de lacunes aux amas composés à la fois de lacunes et d'atomes d'hydrogène. Enfin, nous discutons de l'effet d'une pression partielle d'hydrogène sur la germination des cavités sous irradiation.

3.7.1 Etude *ab initio* des énergies de formation et de liaison des amas

$V_n H_m$

Les calculs *ab initio* sont réalisés avec la même taille de système ($4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$) et la même grille de points k ($5 \times 5 \times 5$) que pour les amas de lacunes. La fonctionnelle utilisée est la GGA (Gradient Generalized Approximation) car la littérature montre que cette fonctionnelle est plus adaptée pour décrire l'hydrogène dans les métaux [144]. L'énergie de formation de l'hydrogène dans la matrice d'aluminium à partir de la phase vapeur est un paramètre clé pour pouvoir déterminer les énergies de formation des premiers amas $V_n H_m$ dans Al sous une atmosphère d'hydrogène. L'énergie de formation de l'hydrogène à partir d'une molécule d'hydrogène est calculée par la formule suivante :

$$E^f(H) = E(NAl + H) - E(NAl) - \frac{1}{2}E(H_2), \quad (3.121)$$

avec $E(NAl + H)$ l'énergie du système qui contient N atomes d'aluminium et un atome d'hydrogène en site interstitiel, $E(NAl)$ l'énergie d'un système uniquement composé d'atomes d'aluminium et $E(H_2)$ l'énergie d'une molécule d'hydrogène dans le vide. L'énergie de la molécule d' H_2 dans la phase vapeur est calculée en conservant uniquement deux atomes d'hydrogène au centre d'une boîte vide. Les positions des deux atomes d'hydrogène qui forment la molécule d' H_2 sont ensuite relaxées. La distance entre les deux atomes d'hydrogène est de 75,08 pm, ce qui est en accord avec la valeur connue de 74 pm [170] et qui correspond au niveau énergétique minimum du système. L'hydrogène peut se placer sur les sites substitutionnels et interstitiels. Cependant, l'énergie de formation de l'hydrogène sur les sites substitutionnels est très élevée par rapport à celle des sites interstitiels [12]. Les sites interstitiels explorés sont les sites tétraédriques (notés T-H) et les sites octaédriques (notés O-H). Ces deux sites sont représentés sur la figure 3.35. L'énergie de formation de l'hydrogène sur chacun des sites est donnée dans le tableau 3.13.

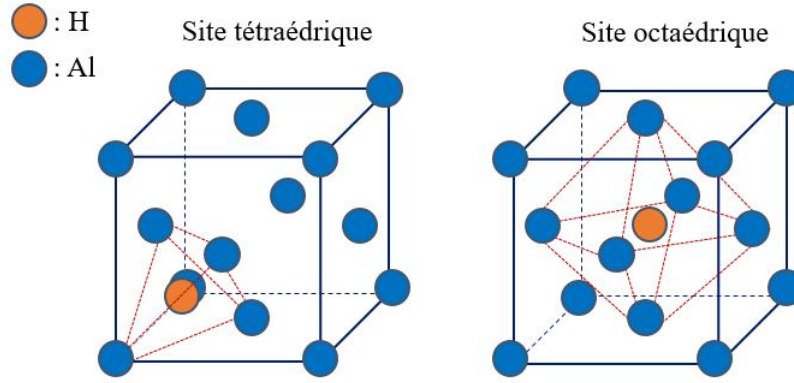


FIGURE 3.35 – Site tétraédrique T-H (gauche) et octaédrique O-H (droite) pour l’atome d’hydrogène dans le réseau de l’aluminium.

TABLEAU 3.13 – Energie de formation de l’hydrogène dans une matrice d’aluminium sur un site tétraédrique ou octaédrique.

Site	$E^f(H)$	Littérature
T-H	0,73	0,69;0,74 [159, 171]
O-H	0,83	0,84;0,88 [159, 171]

L’hydrogène est énergétiquement plus stable sur un site tétraédrique que sur un site octaédrique. Ces résultats sont en accord avec la littérature [12, 144, 151, 159, 171-174]. Nous pouvons à présent déterminer les énergies de liaison des petits amas V_nH . Le premier amas est l’amas VH constitué d’une lacune et d’un hydrogène. Les énergies des configurations avec l’hydrogène dans différents sites tétraédriques et octaédriques proches de la lacune sont calculées. L’énergie de liaison d’une lacune en présence d’un atome d’hydrogène est calculée à partir de :

$$E^{bt}(V - H) = E^f(V) + E^f(H(T)) - E^f(V - H(T/O)), \quad (3.122)$$

avec $E^f(V)$ l’énergie de formation de la lacune, $E^f(H(T))$ l’énergie de formation de l’atome d’hydrogène dans un site tétraédrique, et $E^f(V - H(T/O))$ l’énergie de formation d’un système qui contient une lacune et un atome d’hydrogène en site tétraédrique (T) ou octaédrique (O) dans une matrice d’aluminium. Les différents sites calculés pour l’hydrogène sont représentés sur la figure 3.36 et les valeurs d’énergies de formation et de liaison correspondantes sont données dans le tableau 3.14.

La position la plus stable de l’hydrogène est le site tétraédrique premier voisin de la lacune. Cela est en accord avec les études précédentes [159, 171]. Les configurations jusqu’à quatre lacunes et un atome d’hydrogène sont étudiées. En effet, pour $n < 5$, les amas de lacunes sont instables. Pour $n=5$, la pentalacune semble être une configuration stable pour les amas de lacunes, avec une énergie de liaison particulièrement importante. Notons qu’une perspective à ce travail serait d’étudier l’influence de l’hydrogène sur les amas stables déterminés dans le paragraphe 3.2.1. A notre connaissance, il n’y a pas eu d’étude sur les configurations V_nH_m avec $m > 2$ [12].

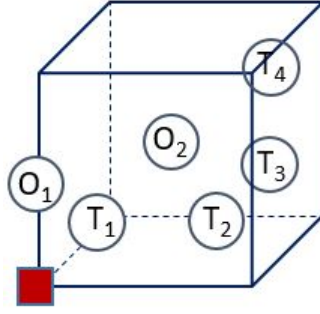


FIGURE 3.36 – Représentation des sites interstitiels testés pour l’hydrogène dans l’aluminium. La lacune est représentée par le carré rouge. Les sites octaédriques sont notés O et les sites tétraédriques sont notés T .

TABLEAU 3.14 – Energie de formation et de liaison en eV de l’amas VH en fonction de la position de l’hydrogène par rapport à la lacune.

Amas	$E^f(V)(\text{eV})$	$E^{bt}(V - H)(\text{eV})$
$VH(T_1)$	1,043	0,341
$VH(T_2)$	1,398	-0,013
$VH(T_3)$	1,344	0,041
$VH(T_4)$	1,389	-0,004
$VH(O_1)$	1,248	0,136
$VH(O_2)$	1,503	-0,119

L’énergie de liaison relative est définie comme :

$$E_{rel}^b(V_nH) = E^f(V_{n-1}H) + E^f(V) - E^f(V_nH), \quad (3.123)$$

où $E^f(V_{n-1}H)$ est l’énergie de formation de l’amas de taille $(n - 1)$ le plus stable avec un atome d’hydrogène, $E^f(V)$ est l’énergie de formation de la lacune isolée et $E^f(V_nH)$ est l’énergie de formation de l’amas de taille n le plus stable avec un atome d’hydrogène. Si l’énergie de liaison relative de l’amas V_nH est positive, alors ce dernier est une configuration plus stable que $V_{n-1}H + V$. Les configurations les plus stables avec un atome d’hydrogène pour des amas qui vont de 2 à 4 lacunes sont représentées figure 3.37 et les valeurs correspondantes de l’énergie de liaison relative sont données dans le tableau 3.15.

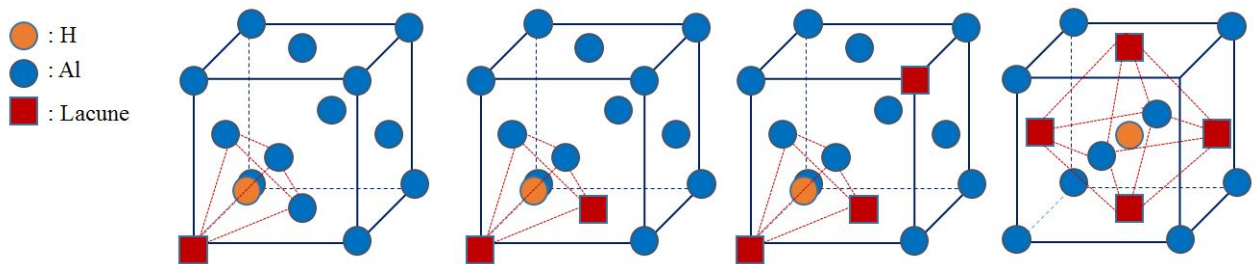


FIGURE 3.37 – Configurations les plus stables déterminées pour les complexes V_nH dans le réseau de l’aluminium.

TABEAU 3.15 – Energie de formation et de liaison en eV des configurations les plus stables des premiers amas V_nH_m .

Amas	$E^f(V_nH_m)(\text{eV})$	$E^{bt}(V_nH_m)(\text{eV})$	$E_{rel}^b(V_nH_m)(\text{eV})$	$E_{rel}^b(V_nH_m)(\text{eV})(\text{ref})$
VH	1,043	0,341	0,341	0,335 [12]
V_2H	1,558	0,484	0,143	0,149 [12]
V_3H	2,204	0,494	0,010	-
V_4H	2,998	0,357	-0,137	-
VH_2	1,435	0,677	0,336	0,340 [12]
V_2H_2	1,785	1,097	0,501	0,5 [12]

Les énergies de liaison relative montrent qu'en présence d'un atome H, la liaison $V - V$ devient attractive. En revanche, l'ajout d'une troisième lacune à l'amas V_2H a un très faible effet de stabilisation sur l'amas V_2H déjà formé. Des amas VH_m peuvent également se former [12, 130, 159]. L'amas VH_2 le plus stable est déterminé et représenté sur la figure 3.38. Enfin, une configuration V_2H_2 représentée sur la figure 3.39 a été testée afin d'étudier la stabilité des amas V_nH_m . Dans ce cas, l'énergie de liaison relative est calculée en considérant l'amas V_2H auquel on ajoute un hydrogène. Les énergies de formation et de liaison relative associées sont données dans le tableau 3.14. Notons en particulier que l'ajout d'un hydrogène en position tétraédrique opposé à l'hydrogène de l'amas $VH(T_1)$ stabilise fortement l'amas. Notons également que l'ajout d'un hydrogène à l'amas V_2H stabilise fortement cette configuration. Les énergies de liaison et de formation sont en bon accord avec les calculs DFT de Connétable *et al.* [12].

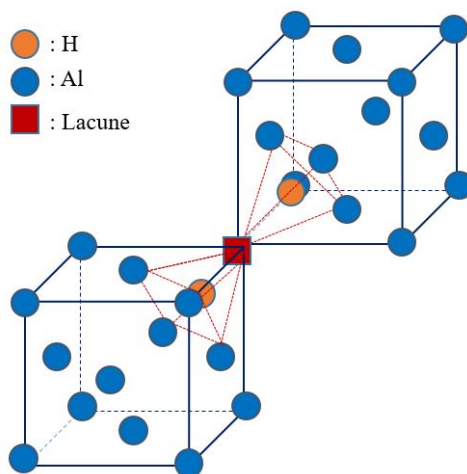


FIGURE 3.38 – Configuration la plus stable déterminée pour le complexe VH_2 dans le réseau de l'aluminium.

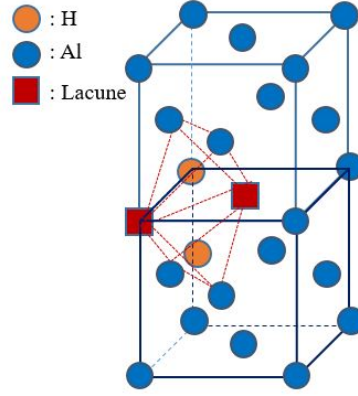


FIGURE 3.39 – Configuration testée pour le complexe V_2H_2 dans le réseau de l'aluminium.

Afin d'aller plus loin dans le raisonnement, les phonons pour les différentes configurations sont calculés. Le calcul des phonons permet notamment de prendre en compte l'entropie de vibration et également l'énergie de point zéro de l'hydrogène pour les configurations d'intérêt. Pour calculer ces énergies, un système de taille $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ est utilisé contenant 108 atomes d'aluminium et un atome d'hydrogène en site tétraédrique. Le système est relaxé avec une précision demandée sur l'énergie de 0,001 eV et la valeur de la pression résiduelle sur le système est inférieure à 1 kbar. L'expression de l'énergie de point zéro associée à l'énergie de formation de l'hydrogène est :

$$ZPE(E^f(H)) = ZPE(E(NAl + H)) - ZPE(E(NAl)) - \frac{1}{2}ZPE(E(H_2)), \quad (3.124)$$

où $E(NAl + H)$ est l'énergie d'un système contenant N atomes d'aluminium et un atome d'hydrogène, $E(NAl)$ est l'énergie d'un système sans défaut, et $E(H_2)$ est l'énergie de la molécule d' H_2 dans la phase vapeur.

Avec l'énergie de point zéro définie par :

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} h\nu_i, \quad (3.125)$$

où ν_i est la fréquence propre de l'oscillateur et h est la constante de Planck. Les ZPE peuvent avoir une influence sur le site préférentiel de l'hydrogène dans l'aluminium. Pour cela, nous calculons la différence entre les énergies de formation corrigées de l'hydrogène dans les deux sites interstitiels :

$$[E^f(H(T)) + ZPE(E^f(H(T)))] - [E^f(H(O)) + ZPE(E^f(H(O)))] = -0,004 \text{ eV} \quad (3.126)$$

La différence d'énergie est négative, ce qui montre que le site préférentiel est toujours le site tétraédrique. Notons que cette différence est très faible, en accord avec les résultats de Wolverton [144]. **Dans la suite de ce travail, nous ne considérons que le site tétraédrique qui est le site préférentiel de l'hydrogène dans la matrice d'aluminium.**

Par conséquent, nous choisissons de calculer les ZPE des différents amas en taille de système $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$. Des calculs sur des tailles de système plus importantes seraient trop coûteux en temps. Les corrections des énergies de liaison dues à l'énergie de point zéro sont déterminées :

$$\begin{aligned} ZPE(E^{bt}(VH)) &= ZPE(E(NAl, H)) + ZPE(E(NAl - 1, V)) \\ &\quad - ZPE(E(NAl - 1, VH)) - ZPE(E(NAl)) \\ &= -0,023 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (3.127)$$

$$\begin{aligned} ZPE(E^{bt}(V_2H)) &= ZPE(E(NAl, H)) + 2ZPE(E(NAl - 1, V)) \\ &\quad - ZPE(E(NAl - 2, V_2H)) - 2ZPE(E(NAl)) \\ &= -0,026 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (3.128)$$

Les corrections des énergies de liaison sont très inférieures aux énergies de liaison totales déterminées dans le tableau 3.15. Les ZPE sont donc négligées à la fois sur les énergies de formation et sur les énergies de liaison des amas V_nH_m .

3.7.2 Développement d'un modèle d'interaction thermodynamique des amas V_nH_m

Les calculs *ab initio* réalisés dans le paragraphe précédent montrent un fort effet de l'hydrogène sur les énergies de formation des amas mixtes V_nH_m . Les amas de taille supérieure à V_4H ne sont pas étudiés par calculs *ab initio* car le nombre de configurations possibles devient trop important et les calculs deviennent trop coûteux en temps. Cependant, la détermination des configurations stables des amas V_nH_m et de leurs énergies respectives est d'une importance cruciale pour la compréhension de l'évolution de la microstructure sous irradiation. Pour cela, nous développons un modèle d'interaction du système Al-V-H et nous utilisons le modèle d'énergie libre discret pour calculer les énergies des amas les plus stables. Le modèle d'interaction s'appuie sur les paires et triplets introduits précédemment pour décrire les amas V_n (relations 3.17 et 3.18). Nous choisissons de faire porter l'énergie de liaison des paires et triplets par les interactions ϵ^{VV} et ϵ^{VVV} .

Par conséquent :

$$\epsilon^{VV} = -E^{bt}(V_2), \quad (3.129)$$

$$\epsilon^{VVV} = -E^{bt}(V_3) - 3\epsilon^{VV}. \quad (3.130)$$

La même méthode est appliquée aux autres amas V_nH_m :

$$\begin{aligned} \epsilon^{VH} &= -E^{bt}(VH), \\ \epsilon^{VVH} &= -E^{bt}(VVH) - \epsilon^{VV} - 2\epsilon^{VH}. \end{aligned} \quad (3.131)$$

La même méthode est utilisée pour l'interaction ϵ^{VHH} :

$$\begin{aligned} E^{bt}(HH) &= 0,067 \text{ eV}, \\ E^{bt}(VHH) &= 0,677 \text{ eV}, \\ \epsilon^{VHH} &= -E^{bt}(VHH) - \epsilon^{HH} - 2\epsilon^{VH}. \end{aligned} \quad (3.132)$$

TABLEAU 3.16 – Energies d’interactions de paire et de triplet associées aux amas V_nH_m .

Configuration	$E^{bt}(V_nH_m)$ (eV)	$\epsilon^{V_nH_m}$ (eV)
VV	-0,083	0,083
VVV	-0,121	-0,127
VH	0,341	-0,341
VVH	0,484	0,115
VHH	0,677	0,072
HH	0,067	-0,067

Les énergies de liaison et d’interactions sont répertoriées dans le tableau 3.16.

Le modèle d’énergie libre discret est appliqué au système Al-V-H dans le but d’obtenir les énergies de liaison des amas V_nH_m les plus stables. Dans le cadre de cette étude, nous négligeons la multiplicité de l’amas et nous ne conservons que l’énergie de liaison de la configuration la plus stable de chaque amas. La figure 3.40 présente les énergies de liaison obtenues pour des tailles d’amas allant jusqu’à $n+m = 100$ pour une température $T=400K$.

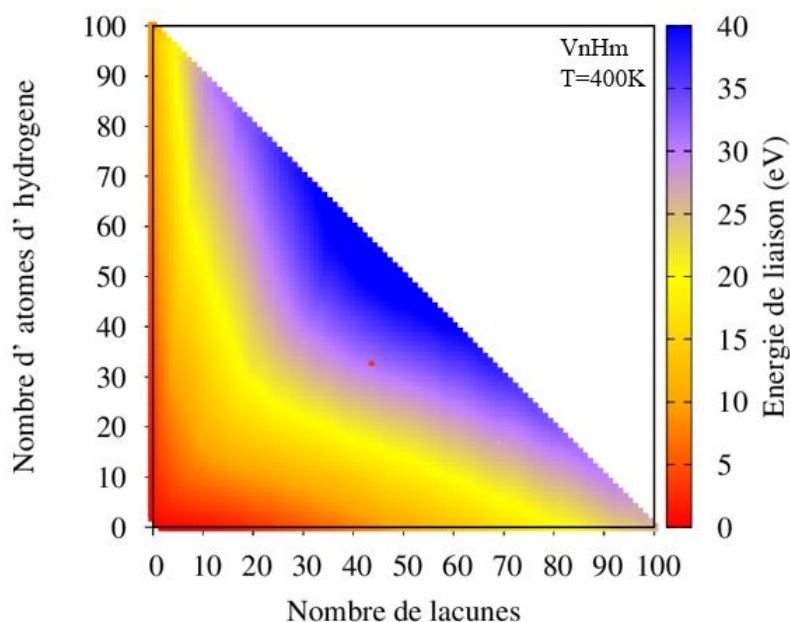


FIGURE 3.40 – Energie de liaison totale (couleur) de la configuration la plus stable pour les amas V_nH_m avec $n+m = 100$ et $T=400K$.

Plus les amas contiennent d’atomes d’hydrogène et plus ils sont stables. Une perspective intéressante serait de réaliser une étude *ab initio* sur les configurations des petits amas V_nH_m les plus stables obtenues d’après ce modèle. Cela permettrait une comparaison entre les calculs *ab initio* et les prédictions de l’hamiltonien, et permettrait également de vérifier la fiabilité du modèle développé. Notons que nous ne prenons pas en compte la multiplicité dans la suite de cette étude. Les calculs sont dorénavant menés à $T=300K$.

3.7.3 Propriétés des amas mixtes $V_n H_m$

A partir de l'énergie de liaison $E^{bt}(V_n H_m)$ obtenue pour l'amas le plus stable par le modèle d'énergie libre discret, la concentration de l'amas s'exprime :

$$C_{n,m} = [V]^n [H]^m \exp \left(\frac{E^{bt}(V_n H_m)}{k_B T} \right), \quad (3.133)$$

où $[V]$ et $[H]$ sont respectivement les concentrations de monomères de lacunes et d'hydrogène. A l'équilibre, la concentration de monomère de lacunes est égale à $[V]^{eq} = \exp \left(-\frac{E^f(V)}{k_B T} \right)$. La concentration de monomères d'hydrogène est imposée par la pression extérieure p_{H_2} . La concentration $[H]^{eq}$ s'exprime à l'aide de la loi de Sieverts [175] adaptée par T. Jourdan au cas de l'hydrogène [176] :

$$\begin{aligned} [H]^{eq} &= f(p_{H_2}) \exp \left(-\frac{E^f(H)}{k_B T} \right), \\ \text{où } f(p_{H_2}) &= \frac{(2\pi)^{3/4} \hbar^{5/2}}{(k_B T)^{7/4} m_H^{5/4} \sqrt{2} d} (p_{H_2})^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.134)$$

Les concentrations des amas $V_n H_m$ avec $[H]^{eq}$ qui dépend de la pression partielle, $[V]^{eq} = 1,18 \cdot 10^{-12}$ à $T=300K$ sont respectivement présentés sur les figures 3.41.

La concentration d'hydrogène totale est toujours faible par rapport à la concentration en monolacunes. En effet, sur la figure 3.41 par exemple, $[H]_{tot} \approx [H] \approx 10^{-14} < [V]^{eq}$.

Les amas en plus forte concentration sont les amas VH , V_2 , VH_2 et V_2H . La pression partielle d'hydrogène facilite donc la formation des amas V_n (équation J.5). Sur la figure 3.41, les amas VH sont en plus forte concentration que les amas V_2 . Cela provient de la différence entre la concentration en monomères d'hydrogène et la concentration en monomères de lacune (équation 3.133). Remarquons que cette différence est essentielle car elle pilote directement les concentrations des amas V_n et $V_n H_m$. On constate que la concentration de monomères d'hydrogène est extrêmement faible à $T=670K$ (figure J.2). Cela n'est donc pas étonnant que les mesures de $[H]$ n'aient pu être réalisées qu'à des températures $T \geq 670K$. Si l'hydrogène est proche de son état d'équilibre vis-à-vis de sa pression partielle, nous nous attendons à un faible effet de l'hydrogène sur la germination des cavités.

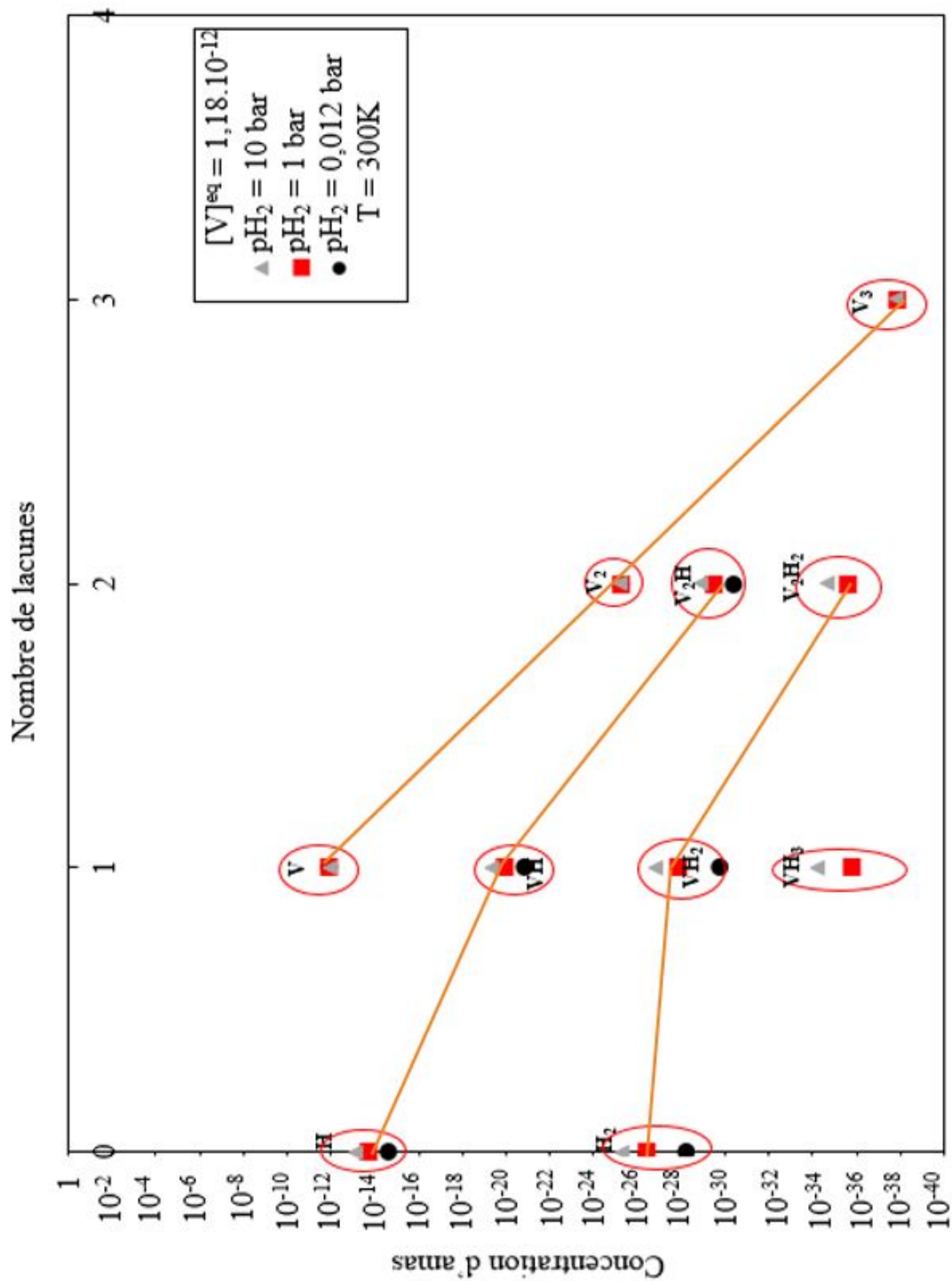


FIGURE 3.41 – Concentration des amas $V_n H_m$ en fonction du nombre de lacunes et de la pression partielle en hydrogène. $[V]^{eq} = 1, 18, 180 \cdot 10^{-12}$

Nous déduisons de $C_{n,m}$ une énergie d'interface effective en retirant tous les termes de volume de E^{bt} . Pour cela, l'équation 3.85 est étendue au système Al-H-V :

$$a^2\sigma_{n,m} = - \left(\frac{9\pi}{4} n^2 \right)^{-1/3} [E^{bt}(V_n H_m) - nE^f(V) + mk_B T \ln[H]^{eq}]. \quad (3.135)$$

Le terme $k_B T \ln[H]^{eq}$ est constant car nous travaillons à p_{H_2} et température fixés. Nous souhaitons minimiser $a^2\sigma_{n,m}$ par rapport à m . La minimisation ne dépendra pas de cette constante. Nous choisissons d'imposer $k_B T \ln[H]^{eq} = -E^f(H)$. En effet, comme dans le cas des amas lacunaires, un terme de volume est soustrait à l'énergie de liaison.

Nous supposons que l'énergie d'interface dépend principalement du rapport entre le nombre d'hydrogène et le nombre de lacunes de surface. D'après les relations 3.80 et 3.79 et pour de grands amas, le nombre de lacunes de surface n_s est proportionnel à $n^{2/3}$. Par conséquent, l'énergie d'interface effective est calculée en fonction de $m/n^{2/3}$ avec m le nombre d'atomes d'hydrogène et n le nombre de lacunes. Pour simplifier la notation, le rapport $m/n^{2/3}$ est noté q dans la suite de cette étude. Les résultats sont représentés pour différents rapports q sur la figure 3.42 en fonction du nombre de lacunes de l'amas $V_n H_m$.

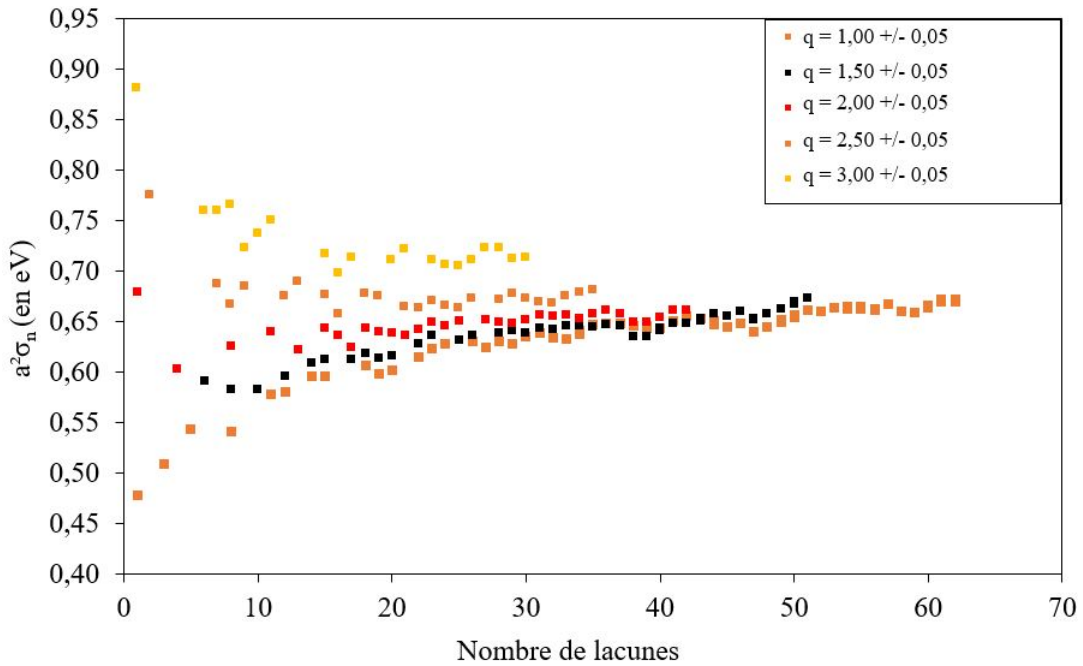


FIGURE 3.42 – Energie d'interface effective pour différents rapports q en fonction du nombre de lacunes n de l'amas $V_n H_m$.

Nous observons que plus le nombre d'atomes d'hydrogène est important et plus l'énergie d'interface effective est élevée ce qui confirme que l'hydrogène ne se place pas principalement à la surface mais en volume. L'hydrogène ne stabilise pas les surfaces de la cavité. Un changement de comportement est observé pour $q \approx 2$, comme représenté sur la figure 3.42. Pour un même q , l'énergie d'interface augmente (pour $q < 2$) ou diminue (pour $q > 2$) avec le nombre de lacunes. Pour un même q et pour un nombre de lacunes n infini, l'énergie d'interface effective tend vers une asymptote $a^2\sigma_q^\infty$. Plus le nombre d'hydrogène est important, et plus l'énergie de surface effective converge rapidement.

Nous souhaitons déterminer la loi de l'énergie d'interface effective en fonction de n et q . Nous supposons que l'énergie d'interface effective suit la loi :

$$a^2\sigma_{n,q} = a^2\sigma_q^\infty \left(1 + \frac{b_H}{n^{1/3}} + \frac{c_H}{n^{2/3}} \right), \quad (3.136)$$

avec b_H et c_H les termes respectifs de bords et de coins en présence d'hydrogène et $a^2\sigma_q^\infty$ l'énergie d'interface effective pour une cavité infinie en fonction de q .

Les valeurs de $a^2\sigma_q^\infty$ sont les asymptotes des courbes représentées sur la figure 3.42. Ces asymptotes sont également représentées en fonction de q sur la figure 3.43.

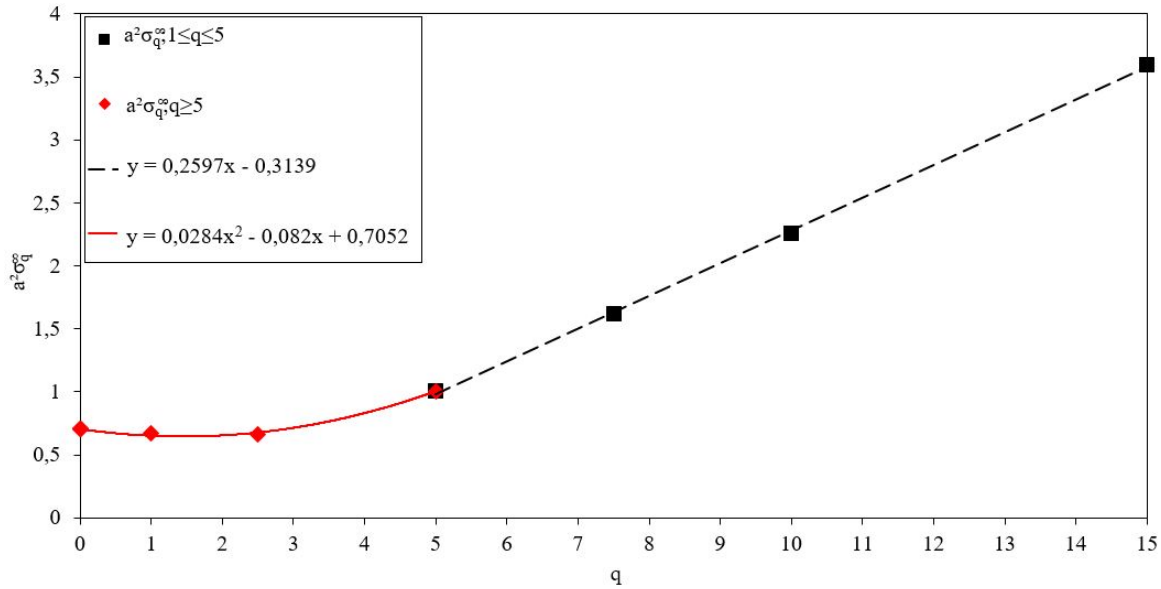


FIGURE 3.43 – Asymptotes des énergies d'interface effectives σ_q^∞ en fonction de $q=m/n^{2/3}$.

Nous déterminons les lois des asymptotes de l'énergie d'interface effective en fonction de q :

Si $0 \leq q \leq 5$:

$$a^2\sigma_q^\infty = 0,0284q^2 - 0,082q + 0,7052. \quad (3.137)$$

Si $q \geq 5$:

$$a^2\sigma_q^\infty = 0,2597q - 0,3139. \quad (3.138)$$

Notons que ces lois sont continues et que la valeur de l'asymptote à $q = 0$ est proche de la valeur déterminée pour les amas lacunaires (équation 3.73) et égale à l'énergie d'interface des octaèdres tronqués les plus stables (équation 3.73). Les termes b_H et c_H sont obtenus pour différents q . Les valeurs de b_H sont comprises entre -0,112 et 0,029 et les valeurs de c_H sont comprises entre 0,259 et 0,488 pour q entre 2,5 et 10. Au-delà de ces rapports, le nombre de valeurs calculées est trop faible pour déterminer les coefficients. Nous choisissons de prendre la moyenne de ces valeurs. Par conséquent, $b_H = -0,061$ et $c_H = 0,376$. L'énergie de surface effective s'écrit alors :

$$a^2\sigma_{n,q} = a^2\sigma_q^\infty \left(1 - \frac{0,061}{n^{1/3}} + \frac{0,376}{n^{2/3}} \right). \quad (3.139)$$

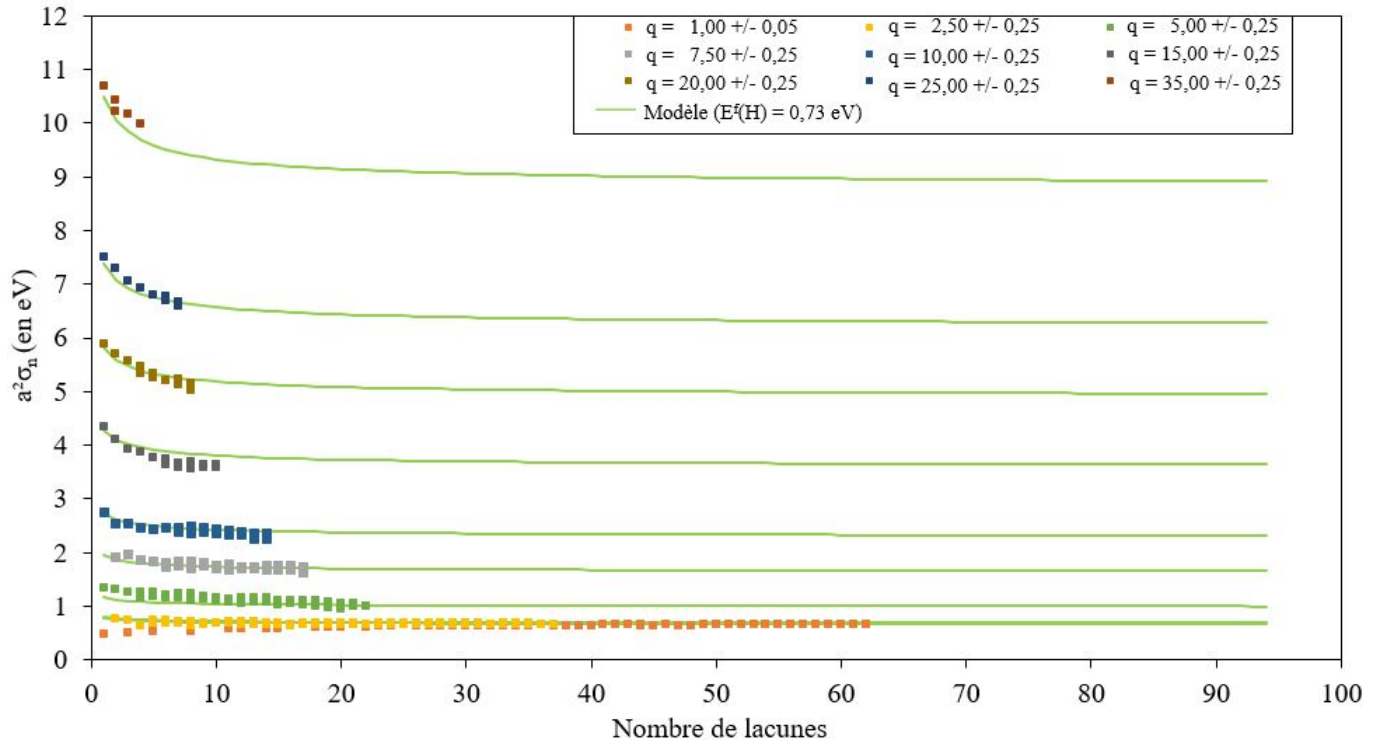


FIGURE 3.44 – Energie d’interface effective pour différents q en fonction du nombre de lacunes n de l’amas $V_n H_m$. Le modèle est représenté par les courbes noires. Les valeurs de $a^2 \sigma_{n,q}$ d’après la relation 3.135 sont représentées par les carrés.

La comparaison entre les valeurs numériques de $a^2 \sigma_{n,q}$ obtenues directement par la relation 3.135 et celles déduites du modèle continu (équation 3.139) est représentée sur la figure 3.44.

Le modèle continu reproduit correctement les valeurs numériques. Dans ce modèle simplifié, les valeurs de b_H et c_H sont considérées comme constantes. Ces valeurs représentent des termes de bords et de coins de l’amas de lacunes en présence d’hydrogène. Une perspective intéressante à ce travail serait d’étudier la dépendance des termes de bords et de coins avec le nombre d’atomes d’hydrogène. Nous pouvons nous interroger sur le sens physique des courbes quand la valeur de q est élevée. q représente le nombre d’atomes d’hydrogène par lacune de surface. Ainsi, $q = 35$ et $n = 1$ signifie que l’on a 35 atomes d’hydrogène autour d’une lacune de surface. Cette représentation a donc moins de sens pour les valeurs élevées de q .

L’étude *ab initio* développée dans ce chapitre a montré qu’il est difficile de stabiliser les amas V_3 et $V_3 H$ respectivement à partir de V_2 et $V_2 H$. Pour confirmer cette tendance, il faudrait étudier les configurations contenant plus d’hydrogène. Cette propriété est déterminante pour la modélisation des cinétiques de germination. Un passage difficile de la configuration V_2 ($V_2 H$) à la configuration V_3 ($V_3 H$) devrait aboutir à une grande taille du germe critique et à un faible taux de germination.

Dans le cas des petits amas, le comportement de l’hydrogène sur la surface de l’amas détermine la cinétique de germination, car le terme de volume est faible comparé au terme d’interface aux petites tailles dans l’équation 3.86 et donc dans le taux de germination. L’étude de l’énergie d’interface montre que l’hydrogène ne stabilise pas les interfaces entre les amas de lacunes et la matrice dans notre modèle. Il est donc nécessaire de tester le modèle.

Nous pouvons tester le modèle sur les configurations qui ont été étudiées en détail par Ducéré *et al* [159]. D'après Ducéré, l'hydrogène est plus stable sur les surfaces que dans la matrice d'aluminium. En résumé **moins l'hydrogène crée de liaisons avec les atomes d'aluminium, plus il est stable**. Les différentes positions de l'hydrogène au niveau de l'interface cavité-aluminium sont représentées sur la figure 3.45.

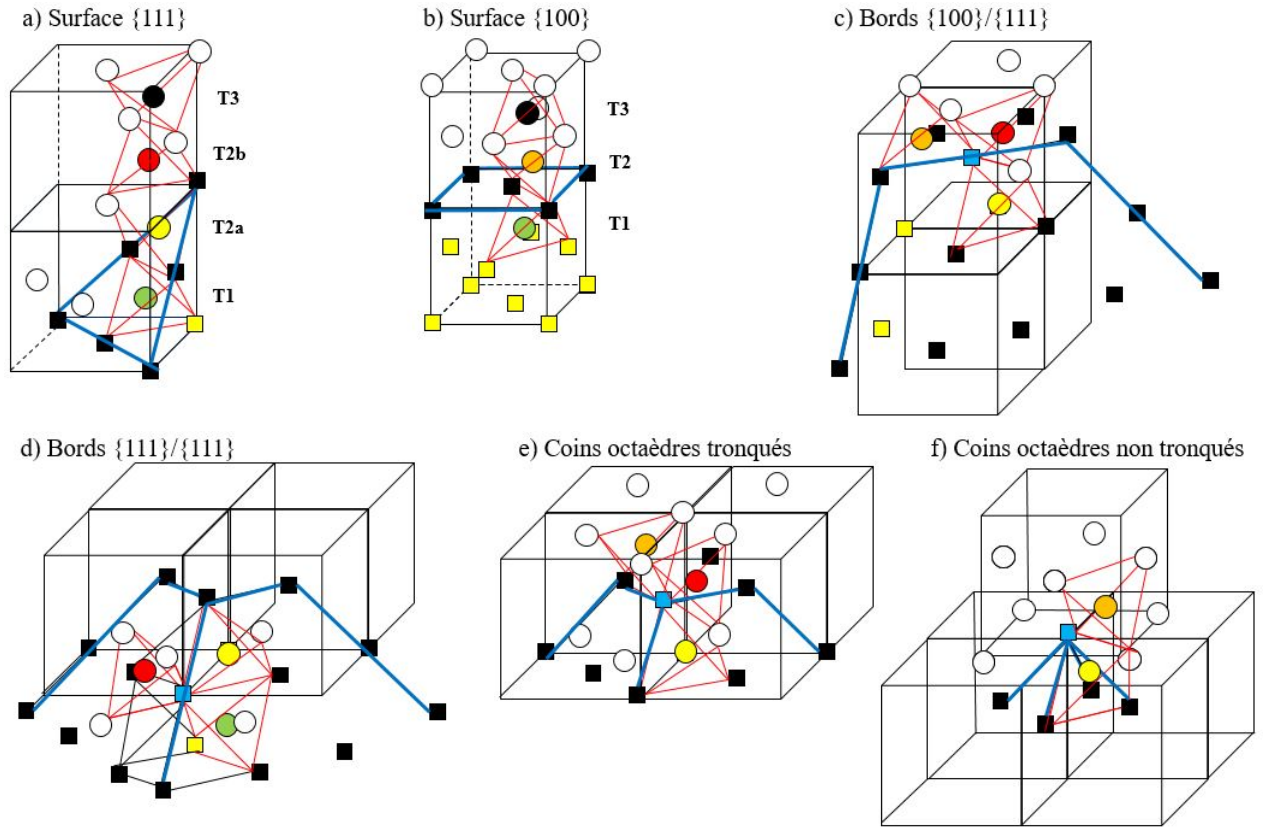


FIGURE 3.45 – Position de l'atome d'hydrogène par rapport à : a) une surface $\{111\}$, b) une surface $\{100\}$, c) un bord $\{100\}/\{111\}$, d) un bord $\{111\}/\{111\}$, e) un coin (octaèdres tronqués) et f) un coin (octaèdres non tronqués). La surface de la cavité dans chaque cas est représentée en bleu. Les lacunes sont représentées par des carrés, noirs en surface, jaunes en volume. Les atomes d'aluminium sont représentés par les cercles blancs. Les atomes d'hydrogène en site tétraédrique sont représentés par les cercles de couleur. Les sites tétraédriques sont représentés en rouge. Le cercle vert correspond à l'hydrogène qui n'a pas de liaison avec les atomes Al de la surface (noté T1), le cercle noir à l'hydrogène dans la matrice d'aluminium (noté T3). Les cercles rouges, oranges et jaunes correspondent à l'hydrogène dans les sites tétraédriques à l'interface cavité-aluminium (notés T2, T2a et T2b). Dans le cas des bords et des coins, la lacune en bleu représente la lacune d'intérêt.

Les énergies de ségrégation permettent de donner une idée de l’affinité de l’hydrogène avec les composants de la surface de la cavité. Elles sont calculées en dénombrant les interactions ϵ^{VH} et ϵ^{VVH} . Par exemple, le site T2a de la figure 3.45 possède trois interactions ϵ^{VH} et trois interactions ϵ^{VVH} de signes opposés. Son énergie de ségrégation est calculée comme :

$$\begin{aligned} E^{seg} &= -3\epsilon^{VVH} - 3\epsilon^{VH} - E(H(T) + NAl) \\ &= 0,678eV, \end{aligned} \quad (3.140)$$

avec $E(H(T) + NAl) = 0$ dans notre modèle. En effet, nous choisissons de faire porter l’énergie par les interactions entre les atomes d’hydrogène et les lacunes.

Les énergies de ségrégation selon notre modèle aux premiers voisins sont répertoriées dans le tableau 3.17.

TABLEAU 3.17 – Energies de ségrégation de l’hydrogène selon les positions de l’hydrogène données sur la figure 3.45.

Position H	E^{seg} (eV)	Nombre d’interactions ϵ^{VH}	Nombre d’interactions ϵ^{VVH}
T1	0,674	4	6
T2a	0,678	3	3
T2	0,567	2	1
T2b	0,341	1	0
T3	0	0	0

D’après le modèle d’interaction thermodynamique, les énergies de ségrégation de l’hydrogène sur un site T1 et en surface $\{111\}$ (sites T2a) sont très proches ($\Delta E=0,004$ eV). Cette différence peut être considérée comme négligeable ce qui signifie que l’hydrogène n’est pas plus stable sur la surface $\{111\}$ de la cavité que dans un site T1. Les autres sites que T1 et T2a ont des énergies de ségrégation moins importantes. L’hydrogène est donc plus stable en site T2a que dans les autres sites. Cela est dû aux liaisons que l’hydrogène forme avec les lacunes. En effet, le nombre d’interactions ϵ^{VH} représentant les liaisons entre les lacunes et l’atome d’hydrogène diminue, tandis que le nombre d’interactions ϵ^{VVH} , répulsives mais faibles par rapport aux interactions ϵ^{VH} , ne permettent pas à l’atome d’hydrogène d’être plus stable à l’interface cavité-aluminium qu’en volume. Ce résultat est visible sur la figure 3.45 a). La même tendance est observée sur la figure 3.45 b) avec les sites T1, T2 et T3. L’hydrogène est de moins en moins stable au fur et à mesure qu’il passe de l’intérieur de la cavité (site T1) au site tétraédrique dans le solide (site T3). Ces résultats sont en accord avec Nazarov *et al.* qui montrent que plus l’hydrogène est entouré d’atomes et moins il se lie à ces atomes [177]. De plus, les interactions entre l’hydrogène et la lacune sont de courtes portées. Le modèle développé dans cette thèse reproduit bien ces tendances. Cependant, la surface d’une cavité n’est jamais idéale, et la présence d’adatomes et ou d’adlacunes peut potentiellement permettre la dissociation de la molécule d’hydrogène en surface de la cavité. La différence d’énergie est cependant faible d’après les calculs *ab initio* (-0,01 eV/H) [159]. Ce dernier résultat montre que l’hydrogène est plus stable sur une surface contenant des adatomes que sous forme de molécule H_2 . Le mécanisme de stabilisation de H à la surface de la cavité est sans doute pris en partie en compte par notre modèle puisque nous explorons l’ensemble des configurations possibles d’un amas $V_n H_m$ pour sélectionner la configuration la plus stable. Cependant, nous nous attendons à ce que les paires H-adatome sur la surface se multiplient avec la température, ceci pour des raisons entropiques. Cet effet de température n’est pas pris en compte dans notre modèle d’énergie libre à 0K.

Des calculs par dynamique d'amas (CRESCENDO) ont été réalisés avec ces modèles d'énergie de liaison, avec ($p_{H_2} = 1000$ mbars) et sans ($p_{H_2} = 0$ mbar) hydrogène. Les détails de ces calculs sont donnés dans l'annexe K. Ces simulations montrent que la pression partielle d'hydrogène (p_{H_2}), même élevée, joue peu sur la germination des cavités.

Les autres positions de l'hydrogène sur les différents composants de l'amas (surface {100}, bords, coins) sont également représentés sur la figure 3.45. Le modèle montre que si l'hydrogène devait se positionner à l'interface amas-aluminium, il se positionnera le plus souvent sur la surface {111} et non pas sur les bords ou les coins.

Notons que la différence d'énergie de ségrégation de l'hydrogène sur les bords {111}/{111} et {100}/{111} de la cavité peut cependant avoir un effet sur la forme de la cavité si la probabilité qu'un site de bord soit occupé par l'hydrogène n'est pas négligeable.

Conclusion

Le but de ce chapitre était de déterminer certaines des propriétés thermodynamiques et cinétiques des cavités, des petits amas de lacunes aux cavités macroscopiques observables par MET. En nous appuyant sur l'hypothèse que les atomes d'hydrogène isolés sont instantanément à l'équilibre vis-à-vis de l'atmosphère d'hydrogène, nous avons étudié l'effet de l'hydrogène sur la formation des cavités. Les résultats obtenus dans cette partie peuvent être résumés comme suit :

- Les énergies des surfaces de bas indices déterminées par calculs *ab initio* montrent que les surfaces $\{111\}$ sont les surfaces les plus stables dans l'aluminium, suivies des surfaces $\{100\}$ puis des surfaces $\{110\}$ et $\{211\}$. La forme théorique d'équilibre a été déterminée par la méthode de la construction de Wulff en utilisant les rapports de ces énergies. Il s'agit d'un octaèdre principalement délimité par des surfaces $\{111\}$ et tronquées par des surfaces $\{100\}$ (figure 3.2).

- La détermination des énergies de liaison par calculs *ab initio* montrent que les premiers amas de lacunes sont répulsifs dans l'aluminium pour $n < 5$ avec n le nombre de lacunes. Pour $n=5$, la pentalacune est la configuration la plus stable. Pour des tailles supérieures, les amas sont composés de lacunes et d'interstitiels, puis uniquement de lacunes (figure 3.7).

- Un hamiltonien sur réseau rigide d'interaction de paires et de triplets premiers voisins a été développé et ajusté sur les énergies de liaison des petits amas V_n et sur le rapport des énergies de surface $\gamma\{110\}/\gamma\{111\}$. Cet hamiltonien reproduit les énergies de liaison des amas stables obtenus par calculs *ab initio* jusqu'à $n=18$ (figure 3.13).

- Les énergies de liaison par lacune des différents types de lacunes (coins, bords, surfaces, internes) ont été déterminées, ce qui a permis de construire un modèle d'énergie pour les octaèdres tronqués et non tronqués réguliers. Les configurations les plus stables à nombre de lacunes constant ont été obtenues par la mise en place d'une approche continue. Les octaèdres tronqués les plus stables adoptent une configuration légèrement moins tronquée que la forme d'équilibre théorique pour un faible nombre de lacunes, puis convergent vers la forme d'équilibre pour un grand nombre de lacunes (figure 3.23).

- L'approche discrète a permis de mettre en évidence l'ensemble des nombres magiques en fonction de la taille de l'amas. L'approche continue a permis de montrer que la configuration la plus stable aux petites tailles d'amas est moins tronquée que la forme d'équilibre macroscopique déduite de la construction de Wulff. Une faible déstabilisation des énergies de bords $\{100\}/\{111\}$ par rapport aux énergies de bords $\{111\}/\{111\}$ favorise les formes peu tronquées. Par conséquent, l'approche discrète permet d'avoir une grande richesse d'informations à l'échelle atomique tandis que l'approche continue est nécessaire pour discuter de la stabilité relative des interfaces.

- Le développement d'un modèle capillaire a permis de déterminer l'énergie d'interface effective des amas et d'en déduire une loi applicable aux amas les plus stables déterminés par le modèle d'énergie libre discret. Le rapprochement de cette loi avec la loi des amas les plus stables restreinte aux formes octaédriques permet d'observer que les amas de petites tailles ont des formes qui s'écartent d'un octaèdre régulier. En revanche, l'extrapolation du modèle capillaire aux grandes tailles tend vers l'octaèdre de la forme de Wulff.

- Le développement d'un modèle capillaire ajusté sur les énergies de liaisons des 100 premiers amas $V_{n2...100}$ les plus stables a permis de proposer une énergie d'interface effective qui

dépend de la taille de l'amas.

- A partir du modèle d'interface effective, nous avons développé un modèle de germination des cavités sous irradiation.

- L'effet de l'hydrogène sur les énergies de formation des amas de lacunes a été déterminé. L'atome d'hydrogène stabilise les amas de lacunes. En particulier, la bilacune, déterminée répulsive dans l'aluminium, devient attractive en présence d'hydrogène (tableau 3.14 et figure 3.37).

- L'application du modèle d'énergie libre discret nous a permis d'identifier les configurations des amas $V_n H_m$ les plus stables, ceci pour un nombre total $(n + m) \leq 100$. A partir de l'énergie de liaison de ces amas, nous avons obtenu un modèle d'énergie d'interface effective incluant l'effet de l'hydrogène. Celui-ci déstabilise les interfaces.

Chapitre 4

Caractérisation expérimentale des nanodéfauts formés dans l'aluminium

L'aluminium est un matériau CFC de faible masse ($Z=13$) et de faible énergie de seuil de déplacement ($E_d=16$ keV) [7, 8]. Cette faible énergie permet de créer des lacunes et des interstitiels dans l'aluminium avec des électrons d'au moins 170 keV. Les défauts ponctuels peuvent alors interagir entre eux et créer des défauts étendus comme des boucles de dislocation ou des cavités. Ce chapitre traite de la caractérisation de ces nanodéfauts. La première partie s'intéresse aux amas de lacunes, la seconde aux amas d'interstitiels et la troisième aux aspects cinétiques de l'évolution de la microstructure au cours de l'irradiation. Notons ici le caractère cyclique de l'évolution de la microstructure sous irradiation aux électrons. Les boucles de dislocation germent, croissent et s'éliminent en parallèle des cavités qui suivent le même caractère cyclique. Ce phénomène ne peut pas être observé dans une étude *ex situ*. On peut alors même se demander s'il existe des microstructures oscillantes sous irradiation aux neutrons, qui n'auraient dans ce cas, à notre connaissance, jamais été étudiées. Ce phénomène sera expliqué plus en détail dans le paragraphe 4.4.1.

4.1 Caractérisation du matériau non irradié

Des observations ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB ZEISS 1525 équipé d'une colonne GEMINI) pour déterminer la taille des grains du matériau après électropolissage (figure 4.1).

La taille moyenne des grains est de $41 \pm 4 \mu$. La microstructure présente une structure de recuit typique, avec une densité de lignes de dislocation estimée inférieure à 10^{12} m^{-2} .

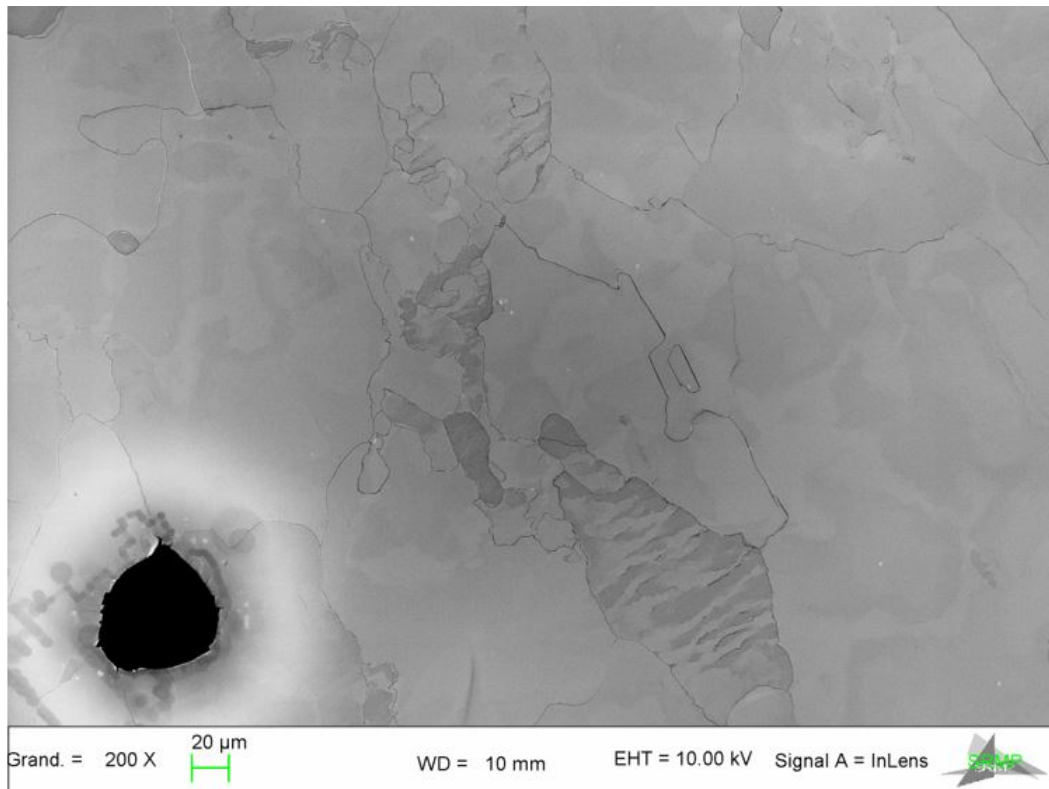


FIGURE 4.1 – Image MEB d’une lame mince d’aluminium électropolie de diamètre 3 nm et d’épaisseur 100 μm .

4.2 Caractérisation des nanocavités

4.2.1 Etude des formes régulières des cavités sous irradiation

Lors des irradiations *in situ*, la cavité adopte différentes formes. Les trois formes les plus régulières reportées en axe de zone $z=[100]$ sont la forme octaédrique non tronquée, la forme octaédrique tronquée (déterminées dans le chapitre précédent) et une forme de croix. Seules ces trois formes sont étudiées par la suite. **Notons que les cavités évoluent sous le faisceau et se déforment au cours de l’irradiation.**

Certaines irradiations ont été menées en axe de zone $z=[100]$. D’autres irradiations ont été menées en axe de zone $z=[110]$. Ces deux orientations permettent de reconstruire les cavités en trois dimensions à partir des projections bidimensionnelles représentées sur la figure 4.2. En axe de zone $z=[100]$, 4 des 6 surfaces $\{100\}$ existantes sont présentes (fig. 4.2 a)) contre deux en axe de zone $z=[110]$. Les mesures des rayons R_{100} sont donc effectuées en axe de zone $[100]$. Les irradiations correspondent aux irradiations (1) et (2)¹ menées à un taux de dommage compris entre 1,51 et 9,51.10⁻³ dpa/s. Leur taille maximale est de 8,63 $\pm$ 0,30 nm. Leur densité maximale des cavités est de 1,54.10¹⁶ cavités/m² pour un taux de dommage de 7,06.10⁻³ dpa/s. Par ailleurs, la densité maximale des boucles de dislocation est de l’ordre de 10¹⁵ boucles/m² tandis que la taille moyenne des boucles de dislocation est de 24 $\pm$ 4 nm.

La distribution des formes en fonction de la taille des cavités est représentée sur l’histogramme de la figure 4.3. Les tailles sont données selon R_{100} car les croix sont allongées dans ces directions. Les résultats sont obtenus pour 72 formes tronquées, 71 formes non tronquées et 36 formes de croix en axe de zone $z=[100]$.

1. Les conditions pour chaque irradiation sont reportées dans la partie Matériau et méthodes.

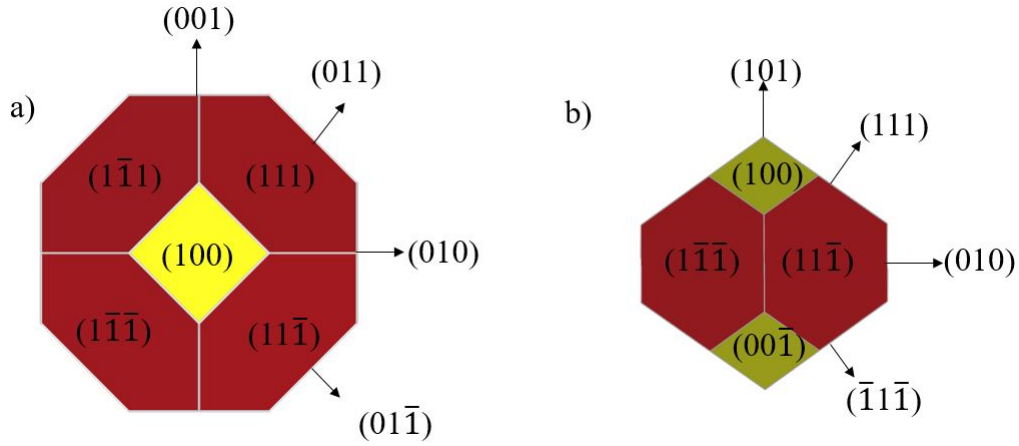


FIGURE 4.2 – Représentation d’une cavité dans deux axes de zone a) $z=[100]$ et b) $z=[110]$. Pour $z=[100]$, quatre surfaces $\{100\}$ et quatre bords $\{110\}$ coupent le plan équatorial; Pour $z=[110]$, deux surfaces $\{100\}$ et quatre surfaces $\{111\}$ coupent le plan équatorial.

Un **effet de taille** est observé. Les formes de croix et d’octaèdres non tronqués apparaissent préférentiellement pour $R_{100} < 2$ nm tandis que les formes d’octaèdres tronqués apparaissent préférentiellement pour $R_{100} > 2$ nm.

Forme de croix

Le nom de cette forme est lié à sa projection bidimensionnelle, donnée selon les axes de zone $[100]$ et $[110]$ respectivement sur les figures 4.4 b) et c). Ces projections donnent une forme complexe en 3D représentée sur la figure 4.4 d). Elles sont bordées par des plans $\{100\}$ uniquement. Ces formes de croix apparaissent pour de faibles tailles ($R_{100} < 1,8$ nm). Elles ont été observées expérimentalement 36 fois, dont 21 fois durant la même expérience. Les 36 croix sont présentées en annexe G. Notons que ces formes n’ont jamais été observées dans la littérature.

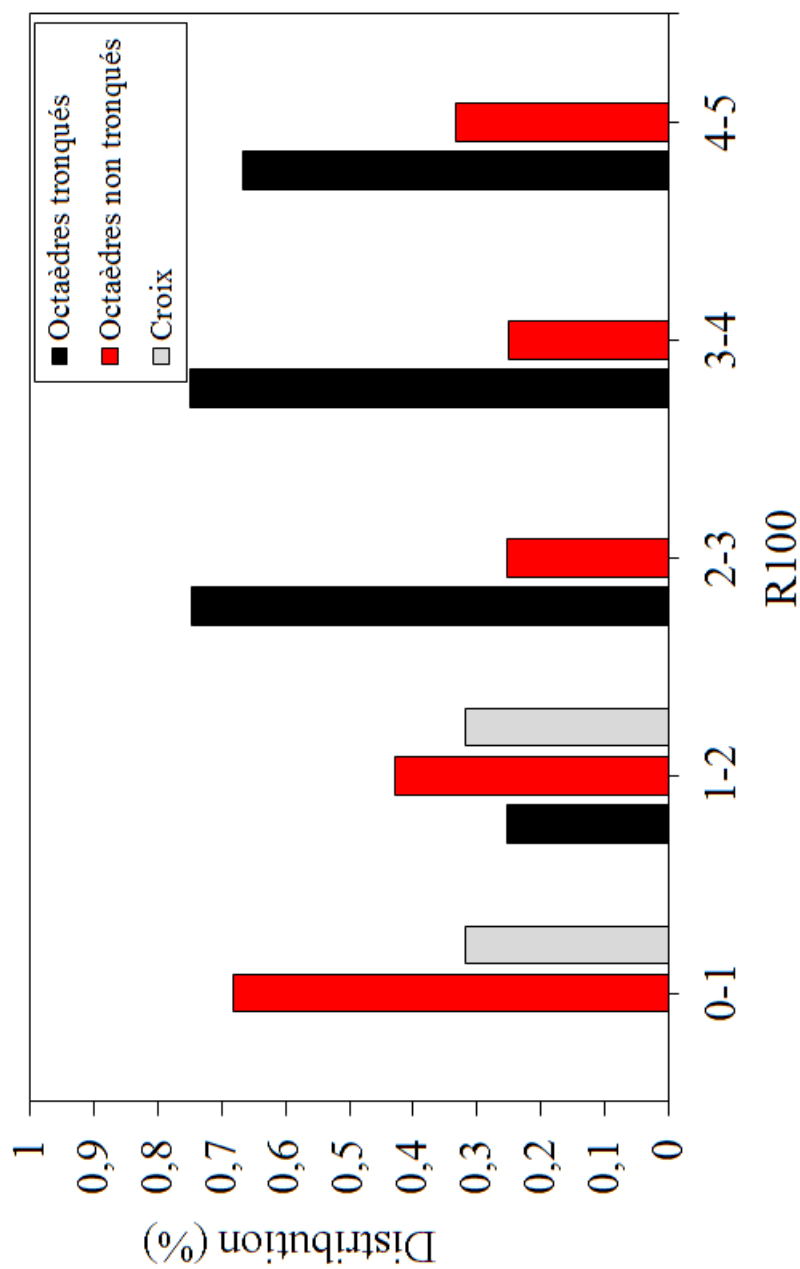
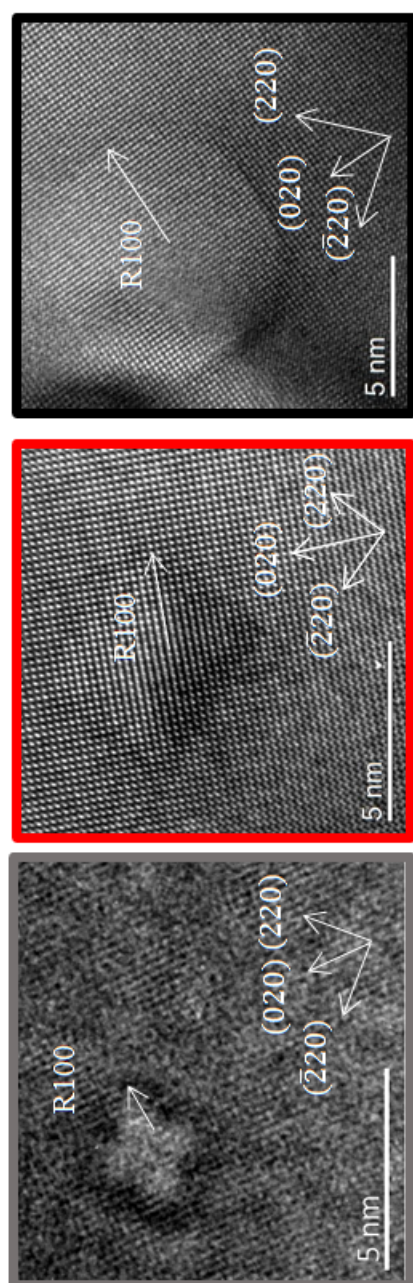


FIGURE 4.3 – Distribution des formes tronquées, non tronquées et de croix selon la taille de la cavité en axe de zone $z=[100]$ (irradiations (1) et (2)).

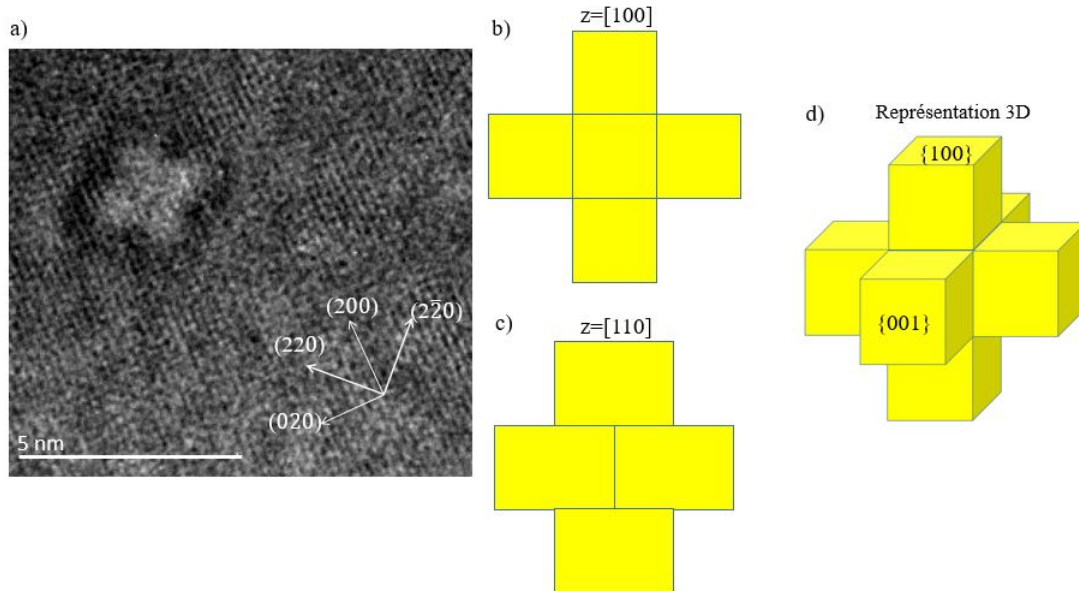


FIGURE 4.4 – a) Forme de croix observée selon $z = [100]$, MET Titan 300 keV, température ambiante, taux de dommage : $3,04 \cdot 10^{-3}$ dpa/s ; b) et c) Représentation de la projection bidimensionnelle de la forme de croix respectivement selon les axes de zone $z=[100]$ et $z=[110]$; d) Forme de croix en représentation 3D. Cette forme est bordée uniquement par les surfaces $\{100\}$ représentées en jaune (irradiations (1)).

Forme d'octaèdre non tronqué

La cavité peut également adopter en projection bidimensionnelle une forme carrée en axe de zone $[100]$ et une forme de losange en axe de zone $[110]$. Des observations de ces formes dans les deux axes de zone $[100]$ et $[110]$ sont données sur la figure 4.5 a) et b). En 3D, il s'agit d'un octaèdre non tronqué bordé uniquement par des surfaces $\{111\}$. Ces amas sont observés aux faibles tailles comme aux fortes tailles ($0,59 \text{ nm} < R_{100} < 4,32 \text{ nm}$), mais sont majoritairement observés pour de faibles tailles ($R_{100} < 2 \text{ nm}$ pour 85 des 116 formes non tronquées). Pour ces formes, R_{100} correspond à la distance entre le centre de l'octaèdre et la pointe de l'octaèdre dans une direction $\langle 100 \rangle$.

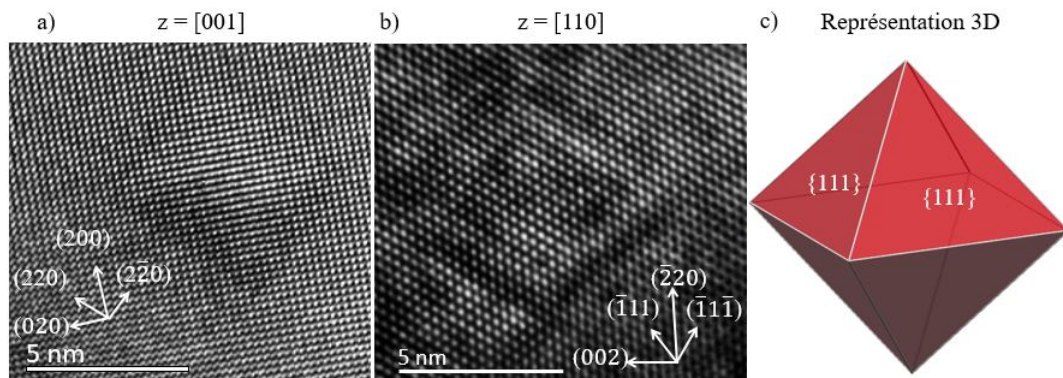


FIGURE 4.5 – a) et b) Cavité octaédrique non tronquée représentée respectivement en $z = [001]$ et $z = [110]$; c) Cavité 3D reconstruite d'après les images expérimentales (irradiations (1)).

Ces observations sont en bon accord avec les observations de Kiritani *et al.* [63] sur des échantillons trempés et les observations de Packan [2] après irradiations aux neutrons. Ils ont également déterminé des octaèdres non tronqués bordés uniquement par des surfaces $\{111\}$.

Forme d'octaèdre tronqué

Les octaèdres tronqués adoptent une forme octogonale dans un axe de zone $[100]$ et une forme hexagonale dans un axe de zone $[110]$. Ils sont représentés sur la figure 4.6. Il s'agit en 3D d'un octaèdre entouré de surfaces $\{111\}$, tronquées par des surfaces $\{100\}$. En axe de zone $z=[100]$, ces octaèdres présentent deux distances dans les directions $\langle 100 \rangle$ notées D_{100} et deux distances dans les directions $\langle 110 \rangle$ notées D_{110} (figure 4.6 a)). Les quatre rapports D_{100}/D_{110} du polygone 2D projeté selon l'axe de zone $[100]$ peuvent être déterminés. Dans le cas d'un axe de zone $[110]$, les deux rapports D_{100}/D_{111} peuvent être déterminés. **Dans ces deux axes de zone, les cavités sont considérées comme régulières si la différence entre les rapports est inférieure à 0,1.** Ces formes ont été observées 71 fois en axe de zone $z = [100]$ et 79 fois en axe de zone $z = [110]$. Leur rayon R_{100} est compris entre 0,96 nm et 4,2 nm, mais ces formes ont été majoritairement observées à fortes tailles ($R_{100} > 2$ nm pour 49 des 71 formes caractérisées en axe de zone $z = [100]$).

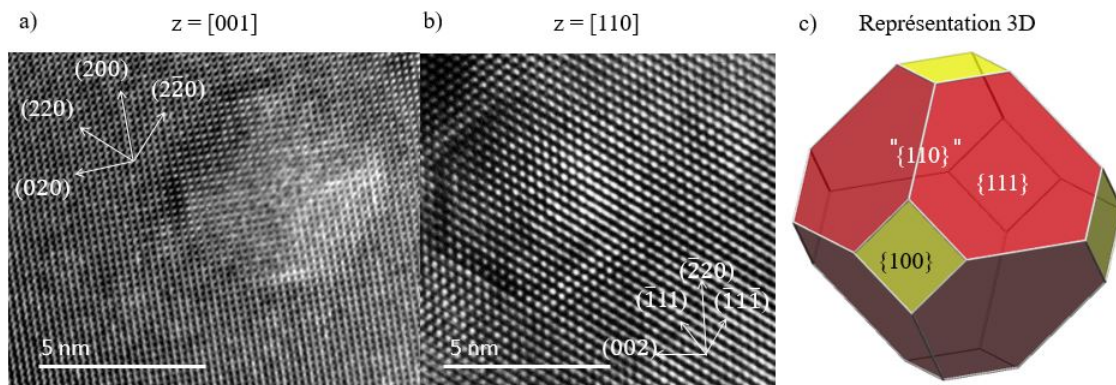


FIGURE 4.6 – a) et b) Cavité octaédrique tronquée représentée respectivement en $z = [001]$ et $z = [110]$; c) Cavité 3D reconstruite d'après les images expérimentales.

Cette forme est également en accord avec les observations de Packan après irradiation aux neutrons [2]. En effet, il observe des octaèdres entourés de surfaces $\{111\}$ parfois tronqués par des surfaces $\{100\}$.

Les formes octaédriques non tronquées et/ou tronquées ont été observées également sous irradiation aux ions aluminium de McLaurin [50]. Les rapports des énergies de surface peuvent être directement mesurés expérimentalement. Le rapport étudié ici est le rapport des énergies de surface $\gamma_{100}/\gamma_{111}$, c'est-à-dire le rapport des rayons R_{100}/R_{111} et donc des distances D_{100}/D_{111} . Ce rapport peut être déterminé en axe de zone $[110]$ et $[100]$. En axe de zone $[110]$, la détermination du rapport est directe, car certaines des surfaces de type $\{111\}$ et $\{100\}$ sont dans le plan équatorial de la cavité (figure 4.6 b)). En axe de zone $[100]$, les surfaces $\{111\}$ ne sont pas dans le plan équatorial. L'axe de zone $[100]$ permet cependant de déterminer directement le rapport $R_{100}/R_{110''}$. $R_{110''}$ est la distance qui joint le centre de l'octaèdre à une arête séparant deux surfaces $\{111\}$ (figure 4.6 c)).

Les rayons $R_{110''}$ et R_{111} sont alors reliés géométriquement par la relation :

$$R_{110''} = \sqrt{\frac{3}{2}} \times R_{111}. \quad (4.1)$$

La relation entre R_{100}/R_{110} et R_{100}/R_{111} peut alors s'écrire :

$$\frac{R_{100}}{R_{110}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \times \frac{R_{100}}{R_{111}}. \quad (4.2)$$

Ainsi, pour des cavités régulières et qui ne sont bordées que par les familles de surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$, à chaque valeur " R_{100}/R_{110} " correspond une valeur R_{100}/R_{111} . Les résultats des valeurs R_{100}/R_{111} obtenues dans les deux axes de zone sont répertoriés dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Rapports R_{100}/R_{111} mesurés pour $z=[100]$ et $z=[110]$ à fort flux, MET-HR Titan 300 keV, température ambiante.

Axe de zone	Nombre d'octaèdres tronqués	$\frac{R_{100}}{R_{111}}$		
		Minimum	Maximum	Moyenne
[100]	71	1,05	1,45	$1,26 \pm 0,08$
[110]	79	0,86	1,35	$1,13 \pm 0,11$

Les rapports selon les deux axes de zone sont différents. Cela tient à plusieurs raisons. Tout d'abord, les cavités évoluent sous le faisceau et prennent des formes tronquées avec un rapport R_{100}/R_{111} qui varie. En effet, dans l'axe de zone [100], les valeurs de R_{100}/R_{111} varient entre 1,05 et 1,45 tandis que dans l'axe de zone [110], ces valeurs varient entre 0,86 et 1,35. Ainsi, les cavités n'adoptent pas une forme tronquée fixe, pourtant attendue par la construction de Wulff du paragraphe 3.1. D'après la construction de Wulff, plus R_{100}/R_{111} est grand, et moins la cavité est tronquée. Ainsi, la population des octaèdres tronqués dans l'axe de zone [100] est en moyenne "moins tronquée" que celle observée selon l'axe de zone [110] car le rapport R_{100}/R_{111} est plus important. Ce phénomène est représenté sur la figure 4.7.

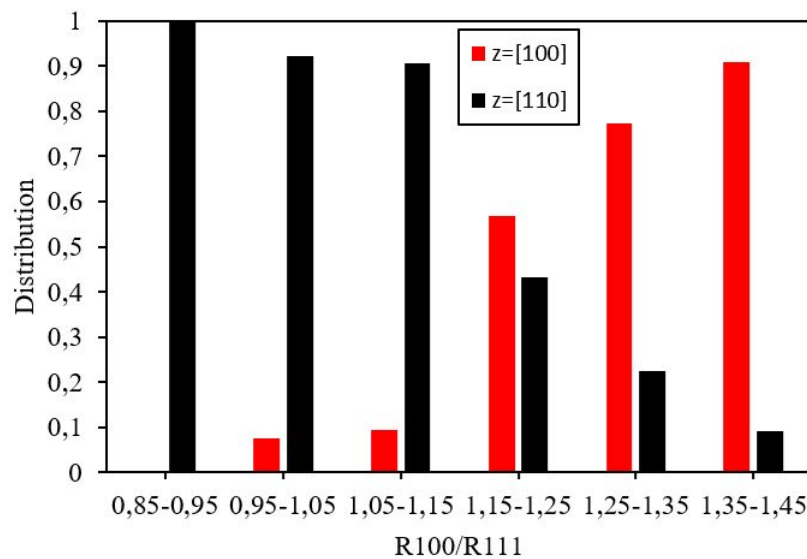


FIGURE 4.7 – Distribution des ratios R_{100}/R_{111} obtenus dans les deux axes de zone [100] et [110] (irradiations (1) et (2)).

Un effet d'orientation de l'échantillon est à exclure. En effet, l'énergie de seuil de déplacement est très peu différente (14 à 17 eV) si l'on se place dans l'axe de zone $z=[100]$ ou $z=[110]$, comme cela est montré d'après Tanaka et Shimomura [15] sur la figure 4.8. Le taux de création des défauts sera donc équivalent. Une perspective intéressante serait de réaliser de nouvelles irradiations, avec une statistique plus importante, afin de confirmer ce phénomène. De plus, il n'est pas possible de stopper l'évolution des cavités sous faisceau pour se placer dans un autre axe de zone pour les observer à nouveau car les cavités évoluent rapidement sous irradiation comme nous le verrons dans la partie suivante. Les populations de cavités créées dans les deux axes de zones ne sont pas comparables. Enfin, l'axe de zone $[100]$ comprend quatre des six surfaces $\{100\}$ dans le plan équatorial, tandis que l'axe de zone $[110]$ n'en comprend que deux (figure 4.2). Ainsi, le rapport R_{100}/R_{111} de la cavité ne peut pas être déterminé aussi précisément dans l'axe de zone $[110]$ que dans l'axe de zone $[100]$.

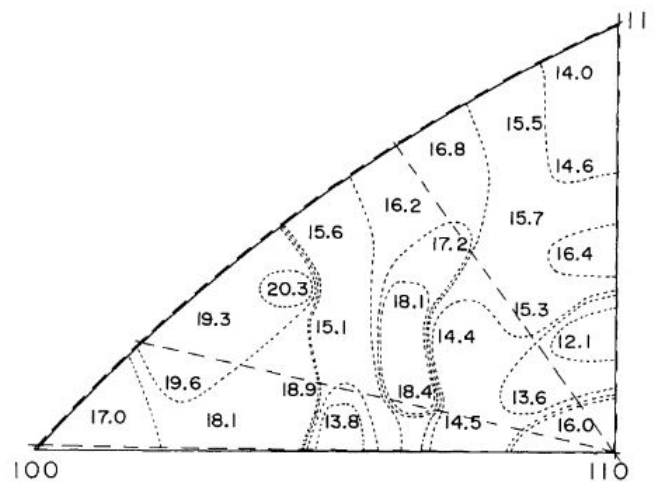


FIGURE 4.8 – Energie seuil de déplacement en fonction de l'orientation cristallographique. Les valeurs indiquées sont en eV [15].

4.2.2 Effet du taux de dommage, de l'hydrogène et de la température sur les cavités formées sous irradiation aux électrons

Effet du taux de dommage

L'effet du taux de dommage a été étudié sur la taille et la densité maximale des cavités. Les résultats sont donnés dans la figure 4.9.

Le taux de dommage a un effet sur la densité maximale des cavités formées (figure 4.9) : pour de forts taux de dommage, la densité maximale de cavité augmente. En revanche, il n'a pas d'effet sur :

- la taille maximale des cavités (figure 4.9).
- l'apparition des formes de croix, d'octaèdre tronqué et d'octaèdre non tronqué. En particulier, notons qu'il n'y a pas d'effet du taux de dommage sur l'apparition des formes qui ne suivent pas la forme de Wulff (figure 4.10).
- la troncature des cavités, c'est-à-dire le rapport R_{100}/R_{111} . Ce dernier est représenté sur les figures 4.11 et 4.12 respectivement en fonction du nombre de lacunes et du rayon R_{100} des cavités tronquées régulières.

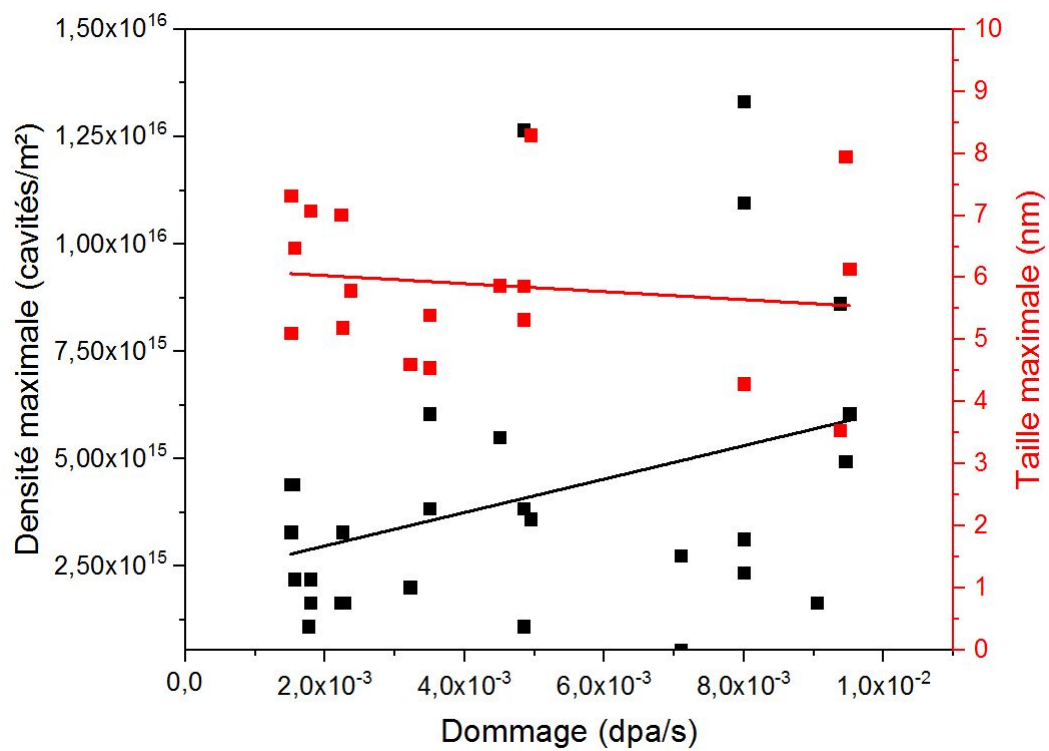


FIGURE 4.9 – Taille et densité maximale surfacique de cavités en fonction du taux de domage, $z=[100]$, MET Titan 300 keV et MET ETEM 300 keV (irradiations (1) et (2)). Les courbes rouges et noires représentent respectivement les régréssions linéaires de la taille maximale et de la densité maximale.

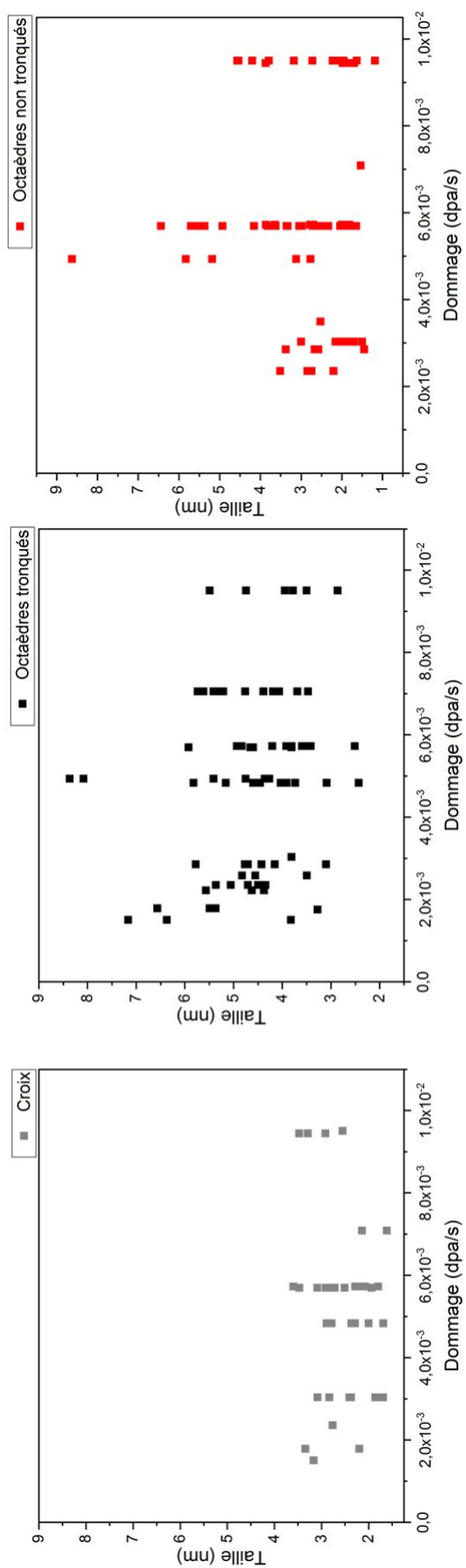


FIGURE 4.10 – Tailles des formes en fonction du taux de dommage, $z=[100]$, MET Titan 300 keV et MET ETEM 300 keV (irradiations (1) et (2)).

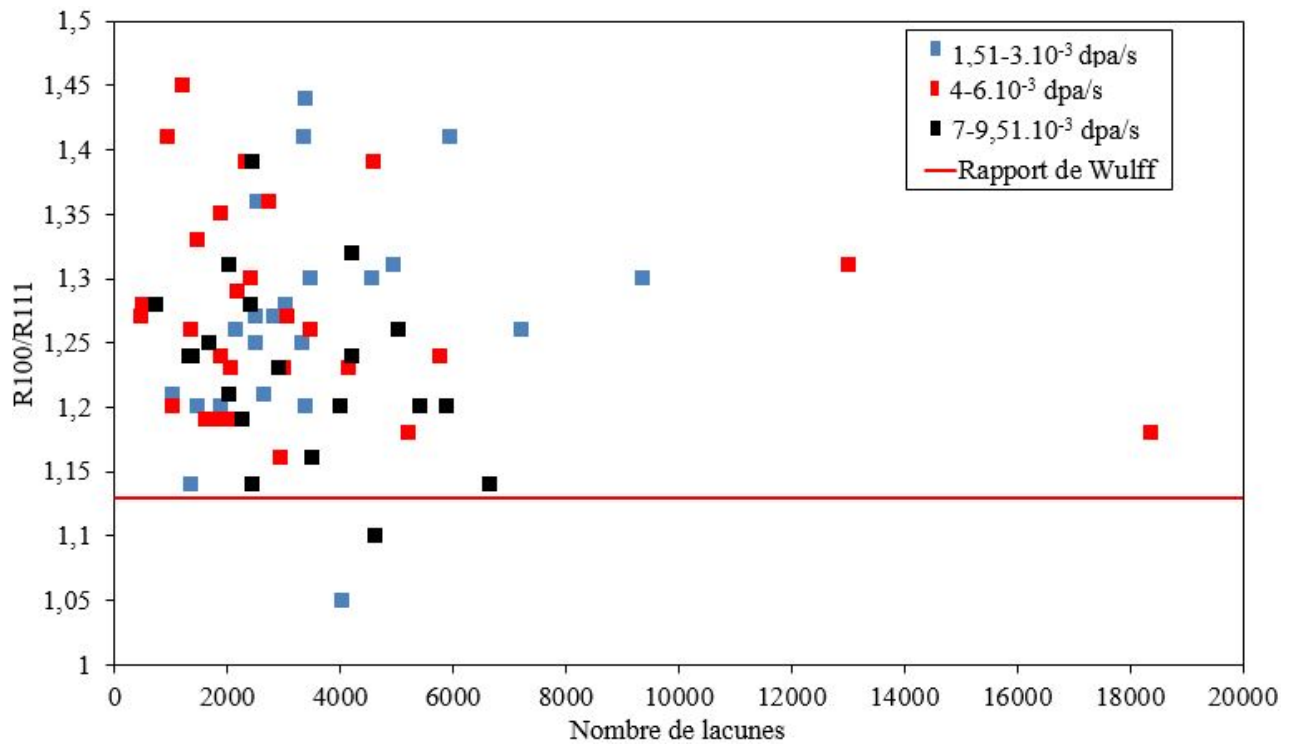


FIGURE 4.11 – Rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres réguliers tronqués en fonction du nombre de lacunes et du taux de dommage, $z=[100]$, MET Titan 300 keV et MET ETEM 300 keV (irradiations (1) et (2)).

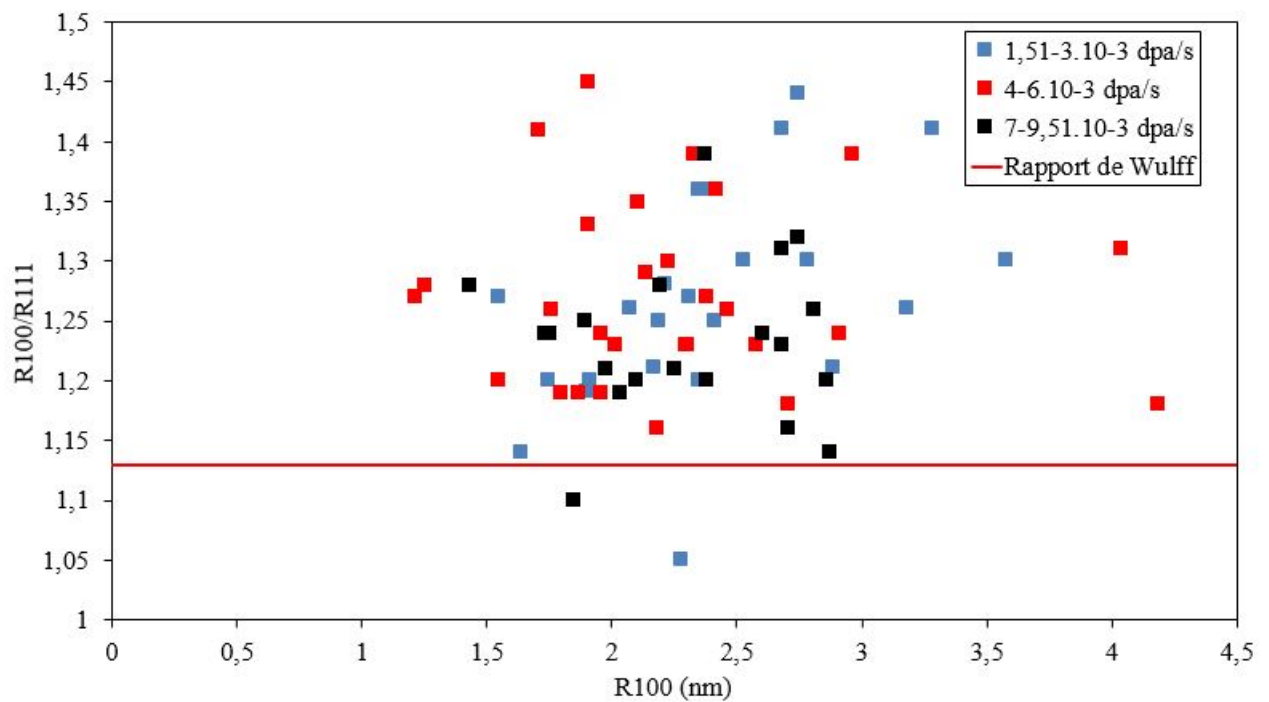


FIGURE 4.12 – Rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres réguliers tronqués en fonction du rayon R_{100} et du taux de dommage, $z=[100]$, MET Titan 300 keV et MET ETEM 300 keV (irradiations (1) et (2)).

Cela pourrait être dû au fait que la variation du taux de dommage entre les expériences est faible. En effet, le canon FEG utilisé pour les forts flux permet au maximum de passer de $1,25.10^{-3}$ dpa/s à $9,51.10^{-3}$ dpa/s soit une variation inférieure à un facteur 10. Par contre, les rapports R_{100}/R_{111} sont d'autant moins dispersés que la taille de la cavité augmente. Une perspective intéressante serait de réaliser de nouvelles expériences pour des différences de taux de dommage plus importantes.

Effet de l'hydrogène

D'après Shimomura *et al.* [99], l'hydrogène favorise la germination des cavités. En effet, l'hydrogène est toujours présent car les trempes sont réalisées à l'air et/ou le liquide de trempe est un bain d'eau. Dans le cas des irradiations aux électrons, bien que le microscope soit sous un vide de l'ordre de 1.10^{-7} mbars, il reste toujours de la vapeur d'eau résiduelle dans la colonne du microscope. L'effet de l'hydrogène sur la formation des cavités doit donc être pris en compte. Notons que d'autres impuretés sont présumées impliquées dans la formation des cavités dans l'aluminium, notamment l'hélium, l'azote et le carbone. Les trempes réalisées par Shimomura *et al.* sous azote et hélium montrent que les cavités ne se forment pas ou peu avec ces impuretés [100]. L'effet du carbone sur la germination des cavités est observé par Shimomura *et al.* [101]. Cependant, l'énergie de mise en solution du carbone dans l'aluminium et son énergie de liaison sont respectivement deux fois plus importante et deux fois plus faible que celle de l'hydrogène [12, 104]. De plus, Connetable et David prédisent que le carbone devrait générer des précipités sans interagir avec les complexes lacune-hydrogène [12]. Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, seul l'effet de l'hydrogène sur les cavités a été étudié.

Les irradiations sous hydrogène ont été menées à fort flux dans un microscope environnemental (ETEM) (irradiations (3)). Différentes pressions partielles ont été utilisées : $2,7.10^{-7}$ mbar (vide), 0,0137 mbar, 0,57 mbar et 12 mbars (irradiations (3) et (4)). Le taux de dommage était constant et égal à $4,94.10^{-3}$ dpa/s et les irradiations ont été réalisées dans un premier temps à température ambiante (25 °C) dans un axe de zone $z=[100]$. Toutes les irradiations ont été menées dans le même grain, pour s'affranchir d'un éventuel effet de l'orientation du cristal. La densité et la taille maximale des cavités sont données sur la figure 4.13. En présence d'hydrogène, le contraste des objets sur les images devient difficile à interpréter. Ainsi, le contraste des cavités n'est pas suffisant pour déterminer leur facettage pour la pression partielle de 0,0137 mbar et 0,57 mbar, mais l'est pour 12 mbars. De plus, la densité de cavités est faible à 0,0137 mbar. Nous avons donc choisi de ne pas étudier la microstructure à cette pression partielle. La résolution des objets est toutefois suffisante à 0,57 mbar pour déterminer la densité des objets. La densité et la taille maximale des cavités aux trois pressions ($2,7.10^{-7}$, 0,57 et 12 mbars) sont reportées sur la figure 4.13. **Un très net effet de l'hydrogène sur la densité maximale et la taille maximale des cavités est observé dès 0,57 mbar.** La taille maximale des cavités diminue et la densité de cavités augmente très fortement en présence d'hydrogène, en accord avec les expériences de trempe de Shimomura *et al.* [99]. Cela est représenté sur la figure 4.14.

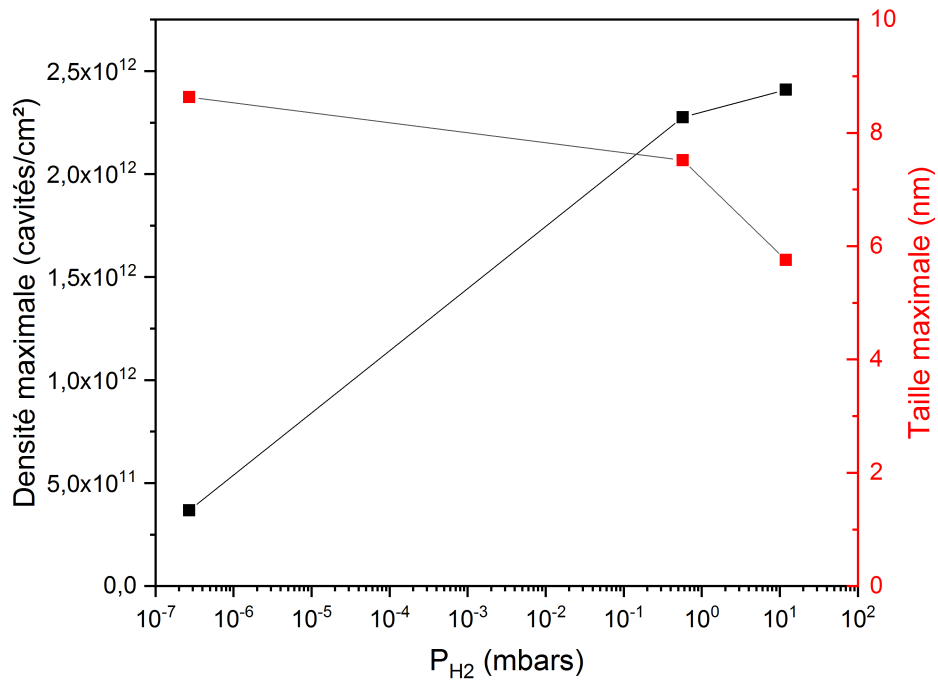


FIGURE 4.13 – Densités et tailles maximales de cavités observées sous différentes pressions d’hydrogène, $z=[100]$, température ambiante, temps d’irradiation : 1h, taux de dommage : $4,94.10^{-3}$ dpa/s (irradiations (2) et (3)).

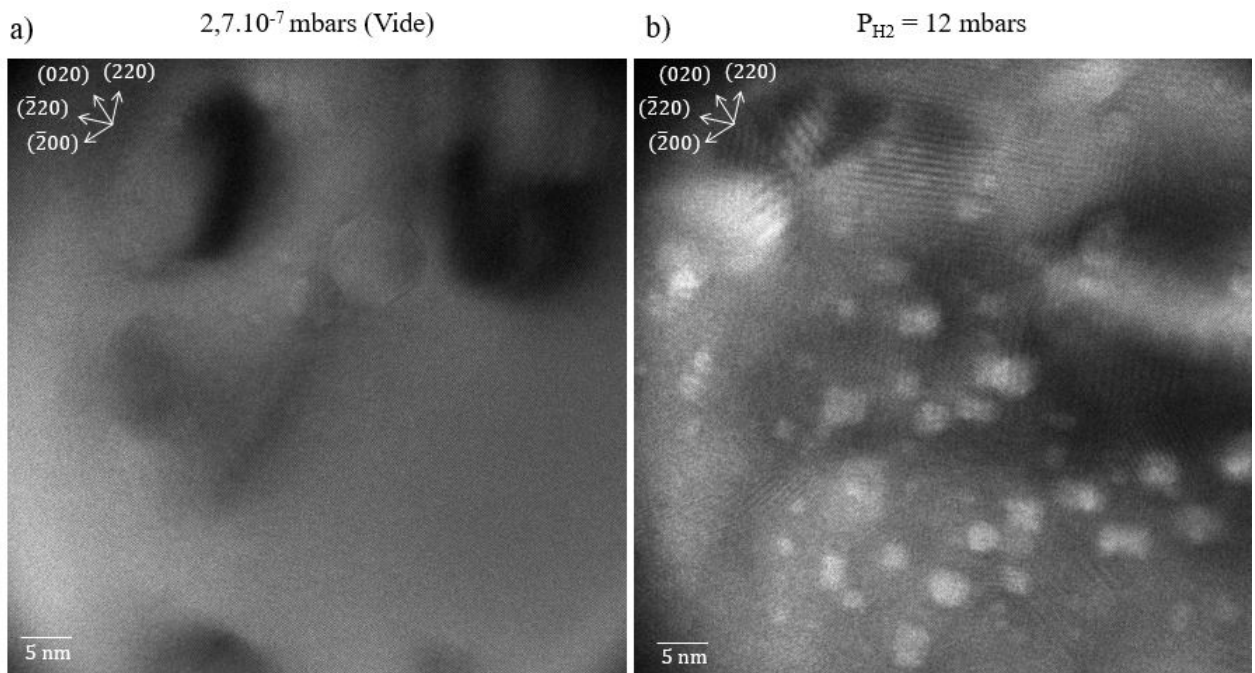


FIGURE 4.14 – Microstructure observée a) sous vide ; b) sous pression d’hydrogène (12mbars), $z= [100]$, $4,94.10^{-3}$ dpa/s, température ambiante (irradiations (2) et (3)).

Les deux formes octaédriques tronquées et non tronquées sont présentes. Le rapport moyen R_{100}/R_{111} est présenté dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Rapport moyen R_{100}/R_{111} des octaèdres tronqués observés sous vide et sous 12 mbars de pression, $z=[100]$, température ambiante, $4,94.10^{-3}$ dpa/s (irradiations (2) et (3)).

p_{H_2} (mbars)	$\frac{R_{100}}{R_{111}}$		
	Minimum	Maximum	Moyenne
$2,7.10^{-7}$	1,16	1,31	$1,23 \pm 0,07$
12	1,06	1,26	$1,16 \pm 0,08$

L'hydrogène ne semble pas avoir d'effet sur la forme des cavités. Dans tous les cas, les surfaces $\{100\}$ sont moins stables que les surfaces $\{111\}$. De plus, **l'effet de taille observé sous vide est toujours présent sous hydrogène**. Les résultats sont présentés dans les graphiques de la figure 4.15. Sous vide, les cavités adoptent préférentiellement la forme d'octaèdre non tronqué pour R_{100} inférieur à 2 nm. Pour une pression partielle de 12 mbars, la forme tronquée n'est pas adoptée majoritairement pour des R_{100} supérieurs à 2 nm, comme lors des irradiations sous vide. Cela peut être dû à la forte densité de cavités présentes sous hydrogène, qui ne permet pas aux cavités d'atteindre de fortes tailles. Les octaèdres tronqués sont cependant observés pour $R_{100} > 3$ nm. La forme non tronquée est observée majoritairement pour de faibles tailles de cavités ($R_{100} < 2$ nm). **La distribution est moins large sous hydrogène**. Cela pourrait être dû pour les faibles tailles à la résolution de l'image et pour les fortes tailles à la densité plus forte de cavités.

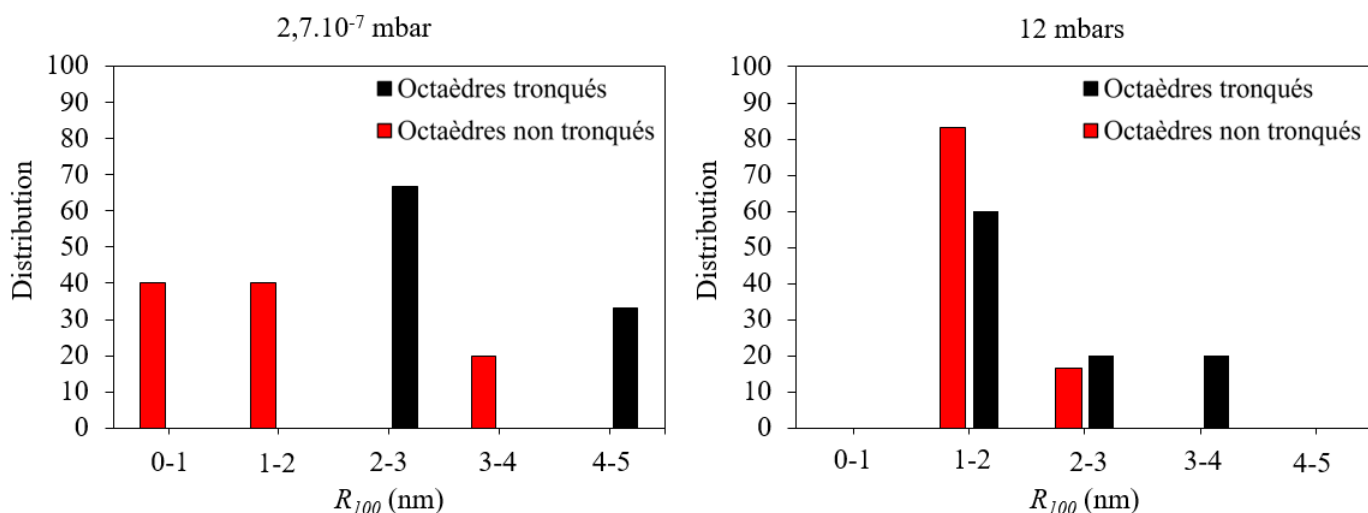


FIGURE 4.15 – Distribution des formes octaédriques tronquées et non tronquées selon la pression partielle en hydrogène selon $z=[100]$, $4,94.10^{-3}$ dpa/s, température ambiante (irradiations (1), (2) et (3)).

Par ailleurs, lors des irradiations sous hydrogène, des contrastes de précipités sont présents. Il pourrait s'agir d'hydrures, plus particulièrement l'hydrure AlH_3 [178, 179] déjà reporté dans la littérature. Ces précipités n'ont pas fait l'objet d'études plus poussées. En effet, pour aller plus loin et déterminer leur structure cristallographique par exemple, il aurait été nécessaire de

les imager suivant différentes orientations.

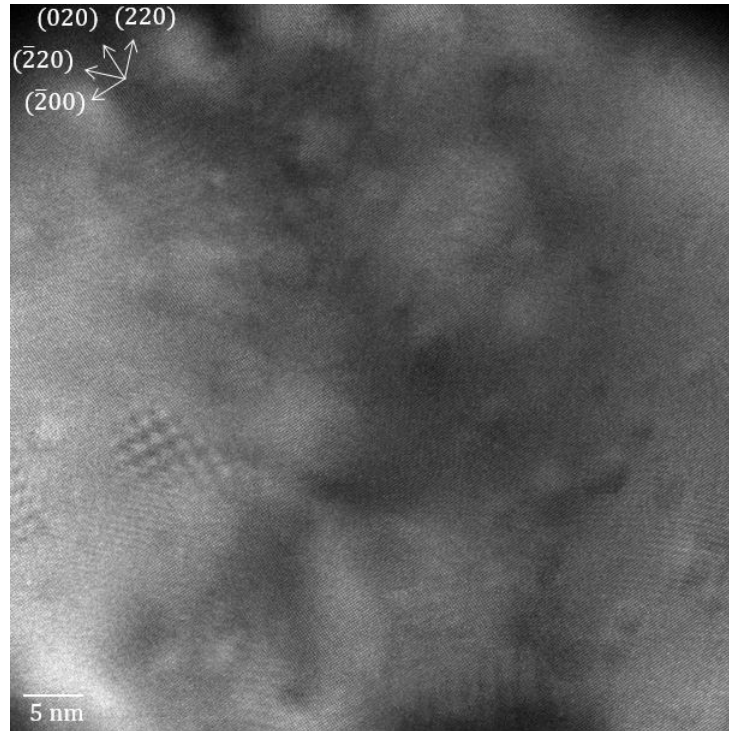


FIGURE 4.16 – Microstructure observée sous une pression partielle d’hydrogène égale à $p_{H_2}=0,57\text{mbars}$, $z= [100]$, $4,94.10^{-3}$ dpa/s, température ambiante. Les conditions d’imagerie permettent la détermination de la densité de cavités mais ne permettent pas de distinguer leur facettage (irradiations (3)).

Effet de la température

La quasi-totalité des essais ont été menés sur une lame FIB à l’aide d’un porte-objet chauffant de type Aduro développé par Protochips. Quelques essais ont également été réalisés sur une lame mince à l’aide d’un porte-objet chauffant développé par Gatan. Deux types d’expérience ont été réalisés : une expérience de recuit de cavités qui ont préalablement germées sous irradiation à la température ambiante et une expérience d’irradiation en température. Dans ce dernier cas, les cavités germent en température et ne sont pas présentes initialement. Le recuit a été mené à un taux de dommage faible (entre 6.10^{-5} à $1,8.10^{-4}$ dpa/s) pour ne pas faire évoluer la microstructure de cavité tandis que les irradiations ont été réalisées à un taux de dommage élevé, compris entre $1,12.10^{-3}$ et $3,92.10^{-3}$ dpa/s (irradiations (2)). La lame FIB utilisée présente une épaisseur de 100 nm (déterminée en EELS) et est orientée selon l’axe de zone $[110]$.

Expérience de recuit

La lame FIB a été irradiée à la température ambiante à un taux de dommage de $3,44.10^{-3}$ dpa/s (irradiations (5)). Le dommage total reçu par le matériau est de 3,32 dpa. La caractérisation des défauts est ensuite menée à faible flux. Des cavités facettées et des boucles de vecteur de Burgers $b = a/3\langle 111 \rangle$ (notées boucles $\langle 111 \rangle$ par la suite) sur champ ont été créées par l’irradiation, comme cela est montré sur la figure 4.17.

Les cavités sont facettées et bordées par les surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$. La densité de cavités présente sur la figure 4.17 est de $3,87.10^{22}/\text{m}^3$. Pour rappel, dans la lame mince, les densités

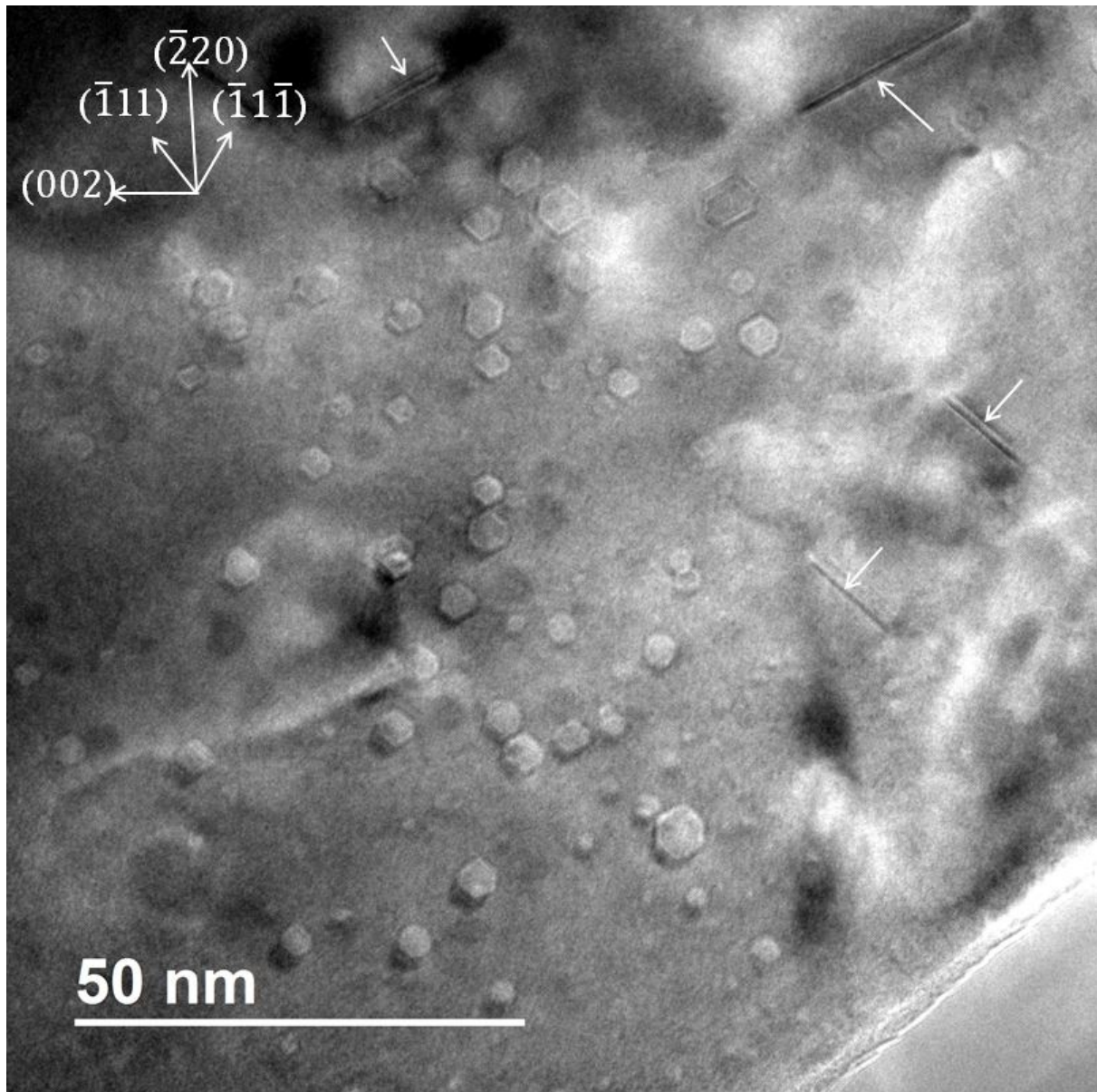


FIGURE 4.17 – Cavités obtenues à température ambiante après irradiation à $3,44 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, MET Tecnai Osiris 200 keV, $z=[110]$. Les flèches blanches pointent les boucles de dislocation de vecteur de Burgers $b = a/3\langle 111 \rangle$ (irradiations (5)).

de cavités obtenues sur lame mince étaient comprises entre $2,90 \cdot 10^{22}/\text{m}^3$ et $15,08 \cdot 10^{22}/\text{m}^3$. La géométrie de l'échantillon a donc peu d'influence sur la densité de cavités.

Sur les 57 cavités formées, 32 cavités ont des facettes bien définies qui permettent leur caractérisation. Parmi ces objets, 28 adoptent des formes tronquées bordées par des plans $\{100\}$ et $\{111\}$ et 4 adoptent des formes non tronquées bordées par des surfaces $\{111\}$ uniquement. Par ailleurs, ces dernières ont une distance R_{100} inférieure à 1,85 nm. Les rayons des 32 cavités mesurées selon la direction $\{100\}$ vont jusqu'à $2,84 \pm 0,23$ nm ce qui va dans le sens de l'effet de taille finie observé sur lame mince. **Les cavités adoptent une forme d'octaèdre non tronqué pour les faibles tailles et une forme d'octaèdre tronqué pour les grandes tailles.** L'échantillon a ensuite été chauffé à des températures comprises entre 25°C et 200°C. Des étapes successives de recuits isothermes et de recuits isochrones ont été effectuées, comme cela est représenté sur la figure 4.18.

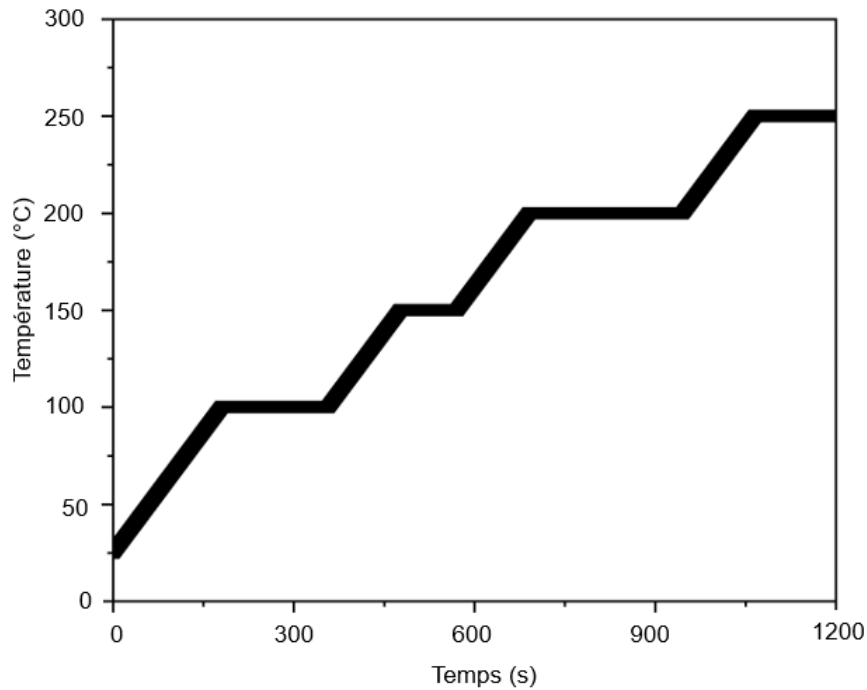


FIGURE 4.18 – Série de recuits isothermes et isochrones effectuées dans la lame mince irradiée. Le recuit isochrone a été effectué avec une vitesse de $0,4^{\circ}\text{C/s}$. Des images de la microstructure au cours des recuits sont données sur la figure 4.19.

Lors de l'isochrone entre 25°C et 100°C , de l'isotherme à 100°C et de l'isochrone entre 100°C et 200°C , les cavités n'évoluent pas. Par contre, lors de l'isotherme à 200°C de quatre minutes, la densité de cavités décroît, et seules les plus grosses cavités restent présentes après la période de recuit, comme cela est visible sur la figure 4.19. Lors de l'isochrone entre 200°C et 250°C , la totalité des cavités disparaissent.

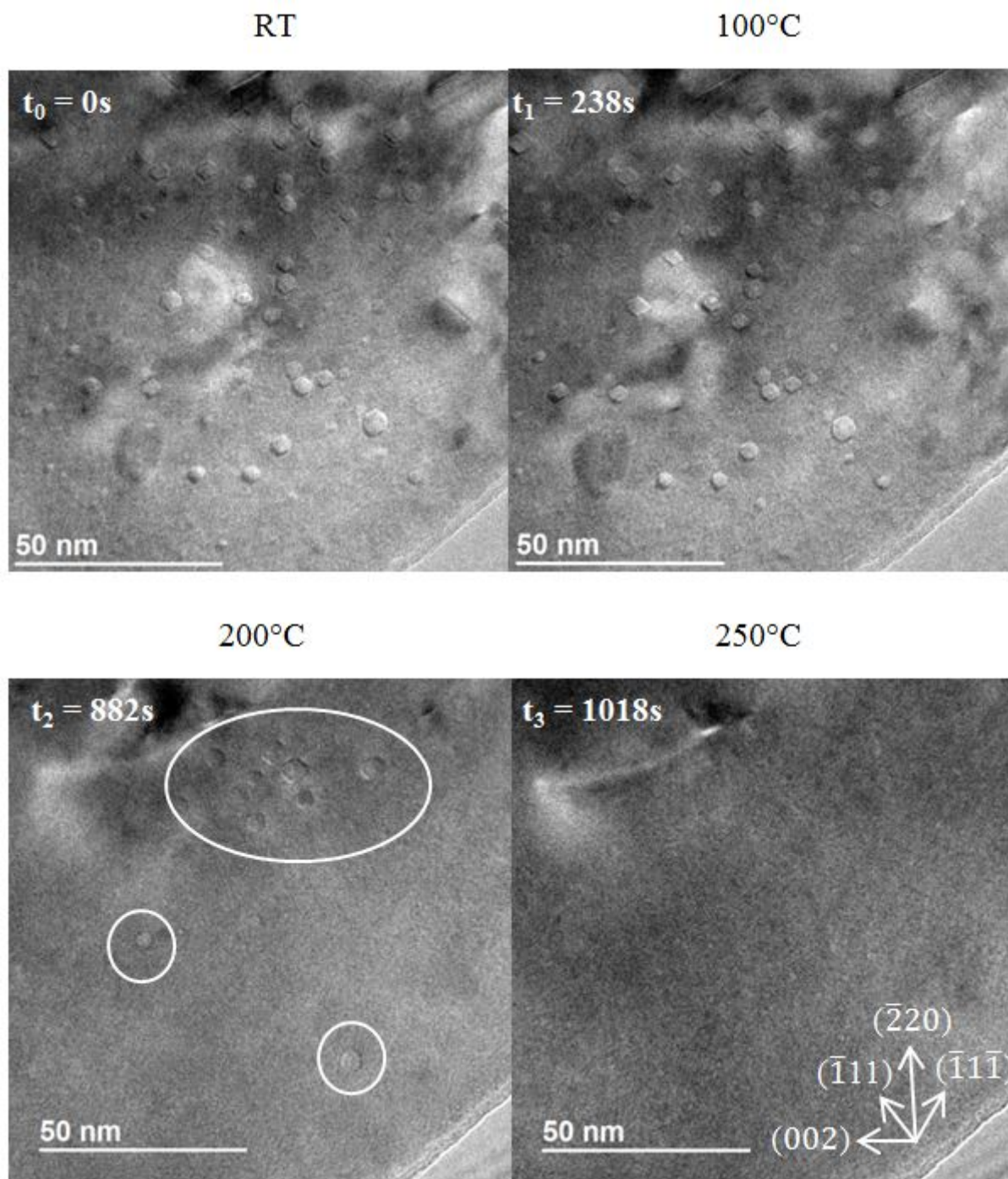


FIGURE 4.19 – Effet de la température sur la densité de cavités, $z=[110]$, 6.10^{-5} dpa/s, MET Tecnai Osiris 200 keV. Les cavités toujours présentes après l'isotherme à 200°C sont entourées en blanc. Les temps indiqués sur les images sont reportés sur la figure 4.18.

Une zone vierge de l'échantillon a ensuite été irradiée à fort flux lors de recuits isothermes à 100°C et 200°C, de 4 minutes et de 19 minutes respectivement (irradiations (6)). Les cavités ne peuvent pas germer à 200°C mais germent à 100°C, comme cela est montré sur la figure 4.20. Par ailleurs, les cavités formées à 100°C disparaissent à 200°C. Dans cette étude, les cavités germent entre 25°C (température ambiante) et 100°C, soit entre $0,3T_f$ et $0,4T_f$, où T_f est la température de fusion. La température de transition à partir de laquelle les cavités ne peuvent plus germer se situe entre 100 et 200°C. Ces observations sont en bon accord avec le pic de gonflement observé entre $0,3T_f$ et $0,5T_f$ dans la littérature pour des irradiations sur d'autres matériaux CFC tels que le cuivre, les aciers austénitiques et le nickel [180-183]. Afin de vérifier ce pic de gonflement, il faudrait réaliser des expériences à plus basse température (inférieures à $0,3T_f$, soit des températures inférieures à 0°C) à l'aide d'un porte-objet refroidissant.

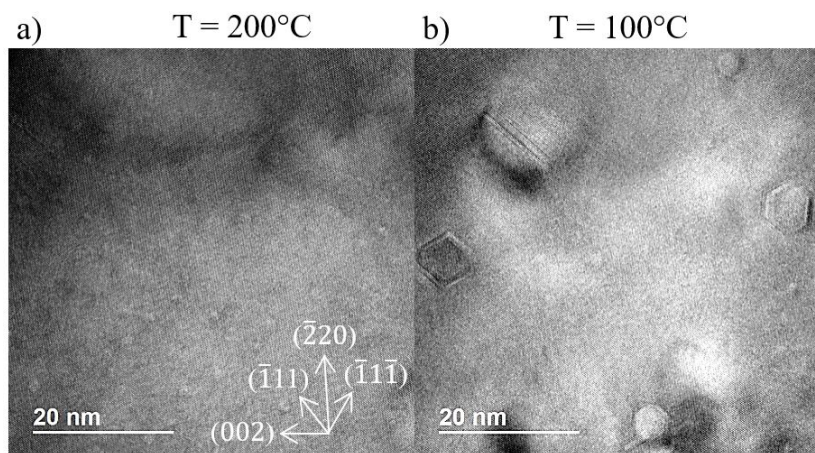


FIGURE 4.20 – Microstructures obtenues pour a) $T = 200^\circ\text{C}$ et b) $T = 100^\circ\text{C}$ à fort flux, MET Osiris 200 keV, $3,69 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $z = [110]$ (irradiations (6)).

De nouvelles expériences d'irradiation en température ont été menées sur un échantillon sous forme de lame mince à 100°C et 200°C. Les irradiations ont été réalisées sous vide, puis sous une pression partielle d'hydrogène de 10 mbars (irradiations (4)). Aucune cavité ne germe à ces températures, que l'on soit ou non en présence d'hydrogène. La germination de cavités obtenues à 100°C sous vide sur lame FIB n'a donc pas été reproduite sur lame mince. Il est fort probable que ce ne soit pas la géométrie de l'échantillon qui soit en cause mais plutôt le type de porte-échantillon utilisé. La précision sur la température de l'échantillon sous forme de lame FIB est meilleure. En effet, dans le cas du porte-échantillon Protochips Aduro, l'échantillon FIB est collé avec du platine à la membrane céramique SiC ou SiN. Cette dernière est chauffée par effet Joule et le contact entre la membrane et l'échantillon est parfait (figure 4.21 à gauche). Dans le cas du porte-échantillon Gatan, l'échantillon est posé et non collé au centre du four en tantale (figure 4.21 à droite) dans lequel sont placées des résistances chauffantes. Le thermocouple de régulation est en contact avec le four. Le contact n'étant pas parfait entre le four et l'échantillon, il est possible qu'il existe une résistance de contact importante à ce niveau et que la température de l'échantillon soit différente de celle du four. Lorsque les irradiations ont été menées à 100°C sous vide avec ce système, il est fort probable que la température ait été sous-estimée.

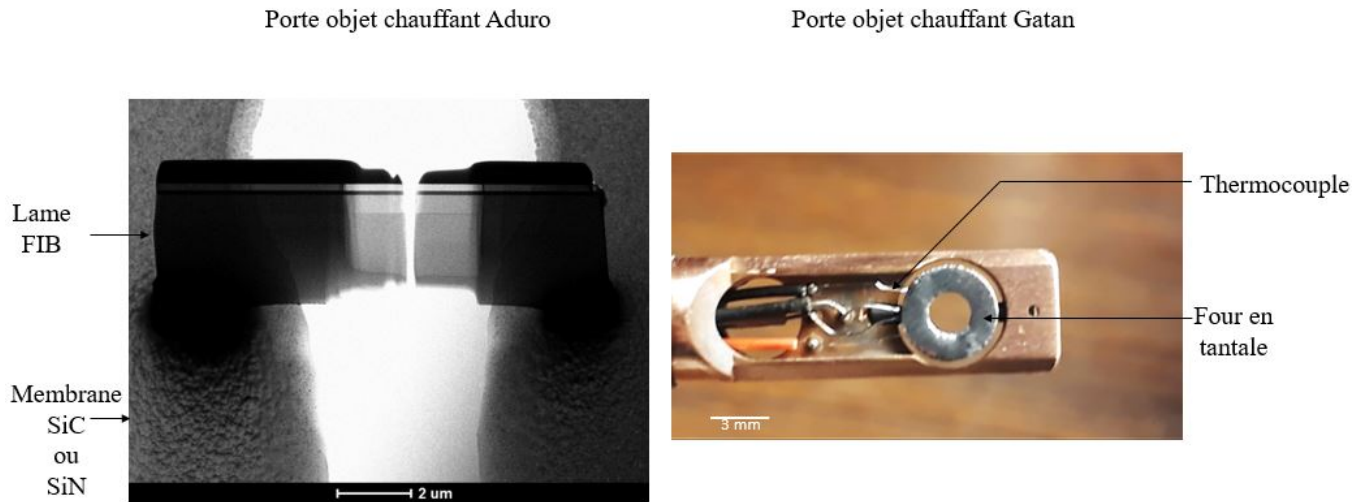


FIGURE 4.21 – Porte objet chauffant Aduro (gauche) et Gatan (droite) utilisés respectivement pour les irradiations de lame FIB et de lame mince.

4.2.3 Etude des formes des cavités adoptées sous trempe

Le principal intérêt des trempes est de s'affranchir de l'effet des interstitiels. En effet, comme l'énergie de formation des interstitiels est très élevée ($E^f(I_n)=3,0$ eV), leur concentration peut être considérée comme nulle en condition thermique. En revanche, de forts gradients de température et de champ de contrainte sont produits lors de la trempe et peuvent modifier la microstructure initiale de l'échantillon (formation de lignes de dislocation d'écrouissage).

Une microstructure typique obtenue après trempe est représentée sur la figure 4.22. Les cavités sont observées pour des conditions d'imagerie à flux faible et sont supposées ne pas évoluer sous le faisceau. Par conséquent, les cavités peuvent être observées pour les deux axes de zone [100] et [110]. Le nombre total de cavités observées dans l'échantillon est de 55 cavités. La répartition des cavités dans l'échantillon est fortement anisotrope, ce qui ne permet pas une estimation de la densité volumique. De plus, la plupart des cavités sont liées à une ou plusieurs dislocations. Une hypothèse serait que les cavités se forment puis les dislocations s'ancrent aux cavités. Ces dislocations peuvent ensuite servir à accélérer la diffusion des lacunes par pipe-diffusion. Les cavités obtenues dans différentes zones de l'échantillon trempé ont une longueur D_{100} comprise entre 14 ± 2 nm et 957 ± 27 nm. Elles sont alignées et s'arrêtent au niveau d'un joint de grain. Elles sont toutes facettées et sont pour certaines allongées selon les directions $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. Leur longueur et leur largeur sont mesurées selon l'axe de zone [100] et sont respectivement comprises entre 31 ± 2 nm et 957 ± 27 nm et entre 27 ± 2 nm et 373 ± 27 nm. Un exemple de cavité allongée est représenté sur la figure 4.23 (c,d). Les cavités allongées observées dans ce travail sont en accord avec celles observées par Westmacott *et al.* dans un échantillon d'aluminium pur trempé de 650°C à 100°C dans une solution de CaCl_2 [88]. L'observation de cavités allongées de taille importante est en accord avec les cavités allongées observées sous irradiation [2, 70] ou lors de recuits [68, 71].

Sur la figure 4.23, les cavités n'ont pas toutes la même forme. Parmi les cavités créées, seules **les cavités les moins allongées, et donc les plus régulières**, peuvent être comparées aux cavités formées sous irradiation. Une cavité régulière est donnée sur la figure 4.23 a) et b) respectivement en axe de zone [100] et [110].

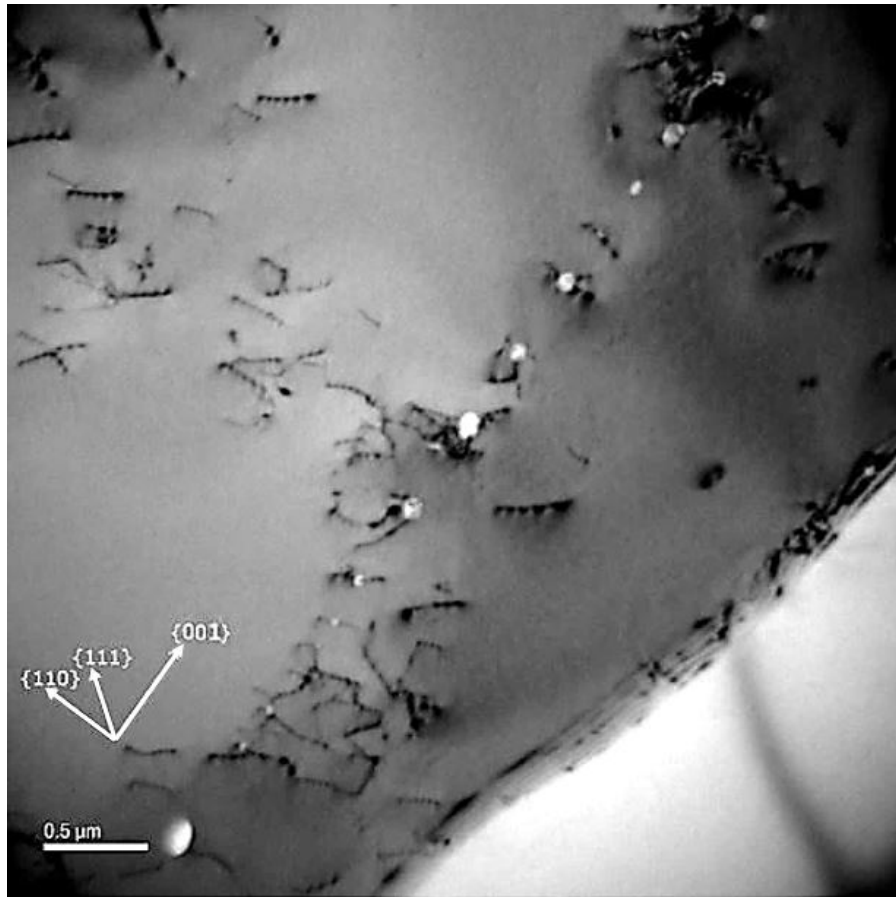


FIGURE 4.22 – Cavités alignées formées lors d'une trempe entre 600 °C et 5 °C, $z = [110]$, MET Tecnai LaB₆.

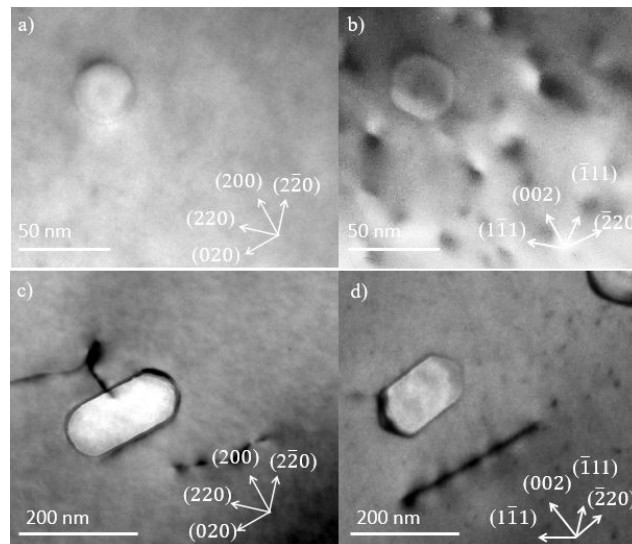


FIGURE 4.23 – Cavités observées après trempe pour a) et c) $z = [100]$, b) et d) $z = [110]$, trempé de 600 °C à 5 °C.

Ces cavités sont facettées selon les surfaces $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$. Les deux rapports R_{100}/R_{111} et R_{110}/R_{111} pour les 9 cavités régulières présentes dans le grain sont données dans le tableau 4.3. Ces 9 cavités ont un rayon R_{100} compris entre 17 ± 1 nm et 50 ± 1 nm.

TABLEAU 4.3 – Rapports R_{100}/R_{111} et R_{110}/R_{111} de cavités formées par trempe mesurés pour $z=[110]$, Température de chauffe = 600 °C, Température du bain = 5°C .

Axe de zone	$\frac{R_{100}}{R_{111}}$			$\frac{R_{110}}{R_{111}}$		
	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne
[110]	1,05	1,13	$1,08\pm 0,03$	1,02	1,09	$1,05\pm 0,02$

Pour les cavités régulières, les rayons R_{100} , R_{110} et R_{111} sont proches. Notons que le rapport R_{100}/R_{111} des cavités est proche même si inférieur, au rapport de la forme de Wulff par rapport aux cavités sous irradiation. Le fait d'avoir des rapports inférieurs aux cavités formées sous irradiation aux électrons est attendu car les cavités sont bien plus grandes sous trempe que sous irradiation aux électrons. La forme de Wulff pour ces cavités basée sur les rapports d'énergie de surface est représentée sur la figure 4.24. L'observation de surfaces $\{110\}$ n'est pas en accord avec la littérature [17, 63, 88]. Cela pourrait être expliqué par un effet de température et/ou un effet du champ de contrainte généré par la trempe, ou encore par un effet cinétique. En effet, à température finie, les surfaces $\{110\}$ sont toujours présentes.

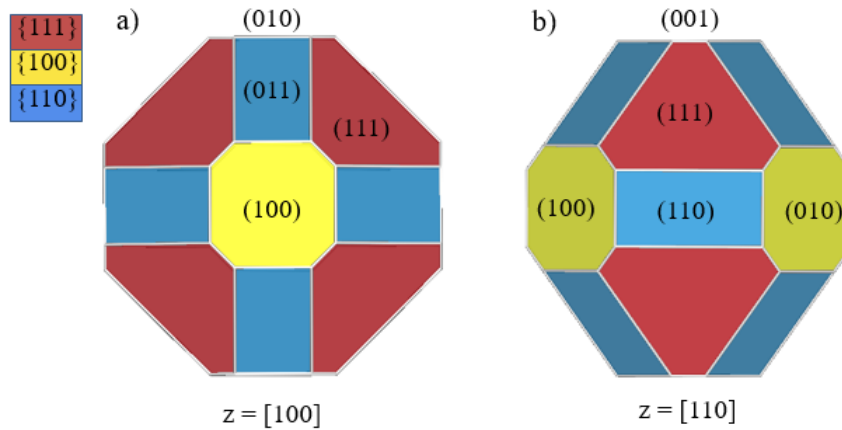


FIGURE 4.24 – Forme de Wulff basée sur les rapports des rayons mesurés sur les cavités régulières formées par trempe selon deux axes de zone : a) $z=[100]$ et b) $z=[110]$.

Les cavités allongées pourraient correspondre au produit de la coalescence de deux cavités plus petites selon une direction $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ comme lors des irradiations aux électrons (paragraphe 4.4.3). Ces cavités n'auraient pas eu le temps de se mettre à l'équilibre, stoppées brutalement dans leur évolution par la trempe. Toutefois, les cavités obtenues par Kiritani [63] sont de tailles bien plus faibles, donc leur probabilité de coalescence devient moins importante. Cet allongement pourrait aussi être expliqué par la précipitation hétérogène des cavités sur les dislocations ou les impuretés comme observé par Westmacott *et al.* [88].

4.3 Caractérisation des boucles de dislocation

Le chapitre précédent s'est focalisé sur l'agglomération de la population de lacunes sous forme de cavités. L'analyse du facettage des cavités a nécessité des conditions d'imagerie de MET particulières, notamment l'utilisation d'un haut flux en axe de zone [100] en conditions défocalisées. Dans ces conditions, le contraste des boucles de dislocation n'est pas optimal (figure 4.25). Par ailleurs, elles évoluent sous le faisceau. Elles sont mobiles et s'éliminent sur les surfaces de la lame mince. La densité et la taille maximale des objets peuvent donc être obtenues mais les conditions d'imagerie des boucles ne permettent pas de déterminer leur vecteur de Burgers et leur nature. Des irradiations spécifiques sont donc menées pour obtenir ces informations. Elles sont réalisées à faible flux (de l'ordre de 10^{-5} dpa/s) (irradiations (7)). Cela permet de travailler avec un grossissement plus faible et d'accroître la statistique des résultats. La caractérisation du dommage est effectuée pour un taux de dommage de l'ordre de 10^{-6} dpa/s. Dans ces conditions, les boucles de dislocation formées à 10^{-5} dpa/s n'évoluent pas. Il est ainsi possible d'imager les boucles sous différentes conditions d'orientation pour les caractériser.

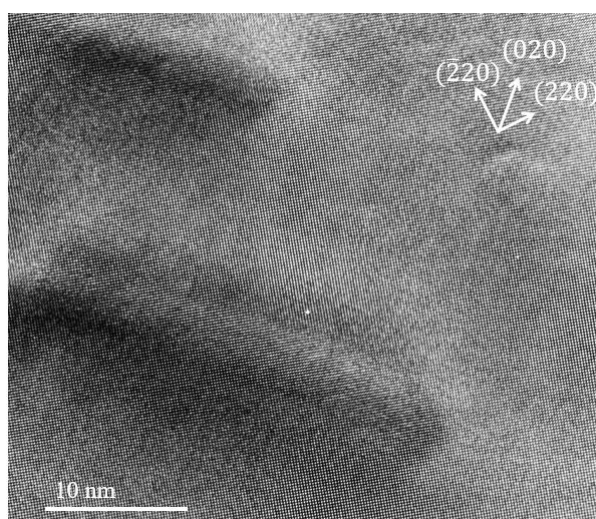


FIGURE 4.25 – Boucles de dislocation obtenues sous irradiation aux électrons 300 keV, $z=[100]$ MET HR Titan ECP, température ambiante, $2,23 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (irradiations (1)).

4.3.1 Densité et taille des boucles de dislocation formées sous irradiation aux électrons à fort flux

Lors des irradiations à fort flux (irradiations (1) et (2)), les densités surfaciques maximales des boucles obtenues sont comprises entre 10^{15} et $2 \cdot 10^{15}$ /cm². Nous utiliserons ces données expérimentales pour déterminer rigoureusement les efficacités d'absorption Z (paragraphe 5.2 et tableau 5.2). Ces dernières ont dans un premier temps été définies comme constantes (tableau 3.11). Nous avons donc besoin des densités et des tailles des boucles et des cavités. Au taux de dommage de $1,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, la densité maximale et la taille maximale des cavités sont respectivement de $9,42 \cdot 10^{22}$ cavités/m³ et de $7,32 \pm 0,30$ nm ($R_{100} = 3,66$ nm). La densité maximale des boucles est de $3,53 \cdot 10^{22}$ boucles/m³ pour une épaisseur de 47 nm déterminée par EELS.

Pour la zone à 17 kX (image 4.26), la moyenne de taille des 31 boucles visibles est de 24 ± 4 nm et leur taille maximale est de 62 ± 1 nm. Cette valeur semble cohérente, compte tenu de l'épaisseur de la lame mince, inférieure à 100 nm. Les autres boucles autour de la zone irradiée (au-delà de $r=240$ nm) ne sont pas prises en compte car sont dues à des irradiations ponctuelles lors d'observations autour de la zone irradiée.

TABLEAU 4.4 – Densités maximales de boucles observées sous faisceau 300 keV pour différentes zones et différents grossissements (irradiations (1) et (2)).

Nb zones analysées	Grossissement	Nb boucles max	Taux de dommage (dpa/s)	Densité max (boucles/m ²)
1	230 kX	7	$5,73.10^{-3}$	$1,42.10^{15}$
2	295 kX	6	$4,27-5,67.10^{-3}$	$2,01.10^{15}$
18	380 kX	5	$1,25-7,03.10^{-3}$	$2,29.10^{15}$

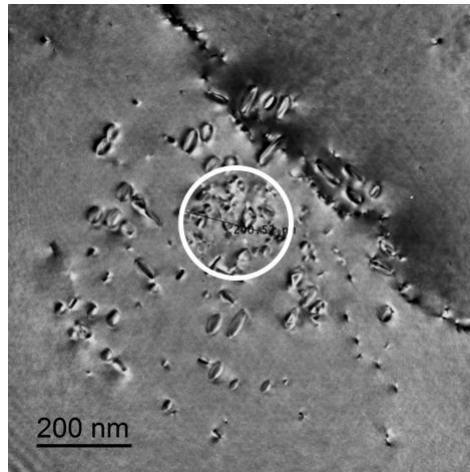


FIGURE 4.26 – Boucles de dislocation obtenues sous irradiation aux électrons 300 keV, MET HR, température ambiante. La zone d'intérêt de rayon $r=240$ nm est entourée par un cercle blanc.

Pour aller plus loin, la détermination rigoureuse du vecteur de Burgers et de la nature des boucles est menée par microscopie conventionnelle à faible flux.

4.3.2 Détermination du vecteur de Burgers et de la nature des boucles à faible flux.

La création des boucles de dislocation a été effectuée à taux de dommage constant de $1,62.10^{-5}$ dpa/s (irradiations (7)), à l'aide du MET Tecnai du SRMP équipé d'un canon à électrons de type LaB₆. Les caractérisations des boucles ont été effectuées en faisceau faible, à un taux de dommage de $3,29.10^{-6}$ dpa/s. D'après les travaux de Yang *et al.* [61], les boucles formées dans l'aluminium pur sont de type $a/3\langle 111 \rangle$ fautées ou de type $a/2\langle 110 \rangle$ non fautées. **Lors des irradiations que nous avons réalisées, la totalité des boucles présentent une faute d'empilement visible lorsqu'elles sont ouvertes, par exemple en axe de zone de type [111] ou [001] (figure 4.28). Il s'agit donc de boucles de type $\langle 111 \rangle$.** Le fait qu'aucune boucle de type $\langle 110 \rangle$ ne se soit formée peut provenir d'un effet de lame mince. En effet, les boucles s'éliminent sur les surfaces de la lame mince lorsqu'elles atteignent une taille importante (de l'ordre de 40 nm). Dans l'hypothèse où les boucles se défont lorsqu'elles atteignent une taille importante, il est possible que les boucles se soient éliminées avant d'atteindre une taille suffisante pour qu'elles se défont. Par ailleurs, lors des irradiations à fort flux, nous avons observé que les boucles étaient sur-champ dans l'axe de zone de type $z=[110]$ (figure 4.27). Leur vecteur de Burgers est donc de type $\langle 111 \rangle$, en accord avec ce que l'on observe à faible flux. Notons que Furuya *et al.* [62] ont également observé des boucles de type $\langle 111 \rangle$ dans Al pur.

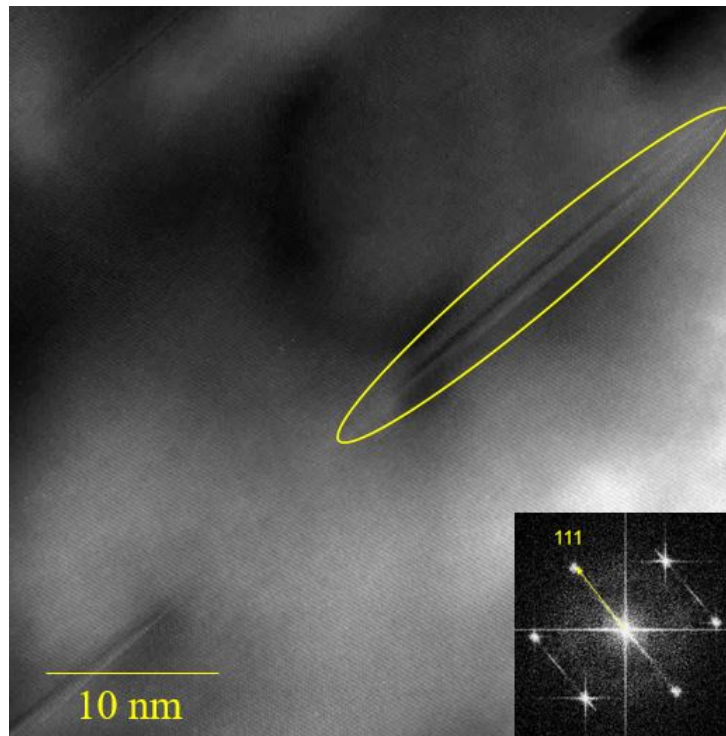


FIGURE 4.27 – Boucles de dislocation obtenues sous irradiation aux électrons 300 keV, MET HR, $z=[110]$, température ambiante (irradiations (1)).

Les boucles de type $\langle 111 \rangle$ formées peuvent appartenir à 4 familles : $[111]$, $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (ou leurs opposés). Pour les discriminer, nous avons utilisé le critère d'invisibilité. En effet, la dislocation est invisible si l'on forme une image en mettant en condition de diffraction des plans qui ne voient pas le champ de déplacement de la boucle de dislocation. Il faut alors que les produits $g.b$ et $g.b \wedge u$ où u est la direction de la ligne de dislocation s'annulent. La contribution de u est d'intensité plus faible que le premier terme, et il est le plus souvent négligé. Des images d'une même population de boucles ont été prises selon différentes orientations dans les deux axes de zone $[001]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$, indiqués sur la projection stéréographique du grain analysé (figure 4.29). L'utilisation des trois vecteurs de diffraction $(\bar{2}20)$, (020) et $(02\bar{2})$ permet de discriminer les quatre familles, comme cela est montré sur le tableau 4.5. Les images correspondantes sont données sur la figure 4.28. Les boucles entourées en rouge sur cette figure sont visibles lorsqu'elles sont imagées selon les trois vecteurs de diffraction $(\bar{2}20)$, (020) et $(02\bar{2})$, elles sont donc de type $a/3[1\bar{1}\bar{1}]$ ou $a/3[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Le même raisonnement permet de montrer que les boucles entourées en bleu et en violet présentent respectivement un vecteur de Burgers $a/3[111]$ et $a/3[11\bar{1}]$ ou leurs opposés.

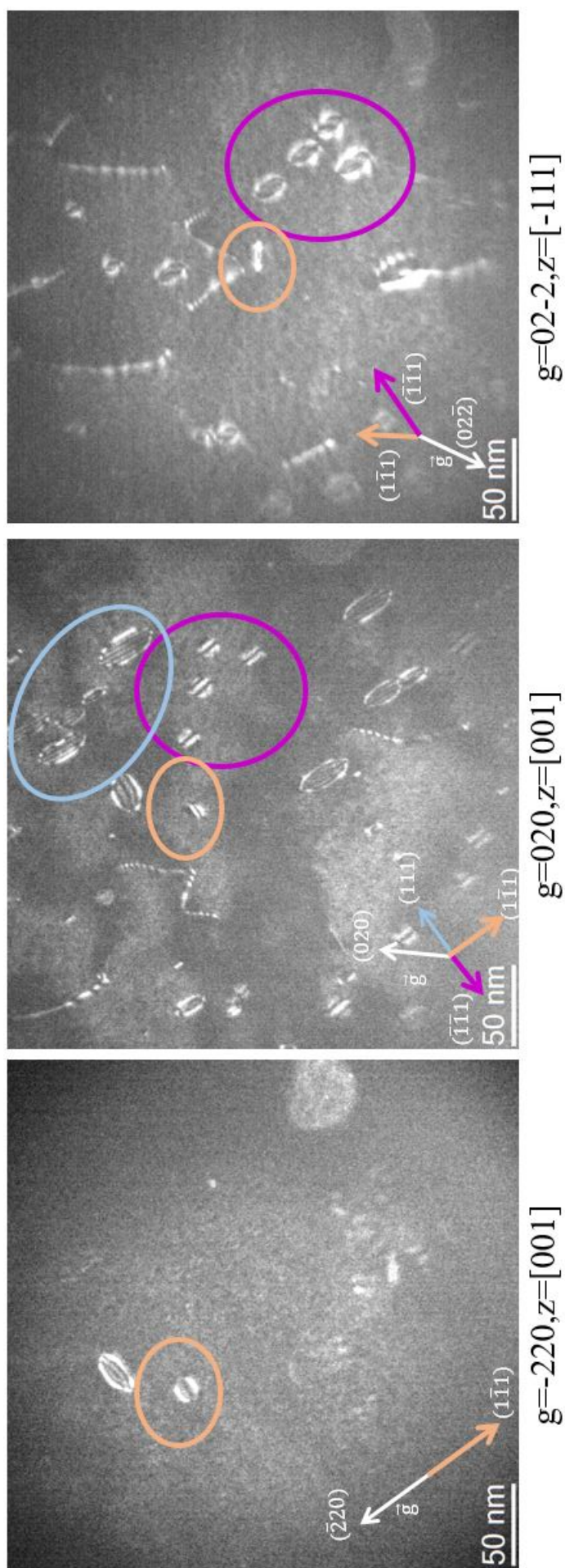


FIGURE 4.28 – Contrastes de boucles de dislocation en fonction des différents vecteurs de diffraction qui appartiennent aux axes de zone $z = [001]$ et $z = [\bar{1}11]$.

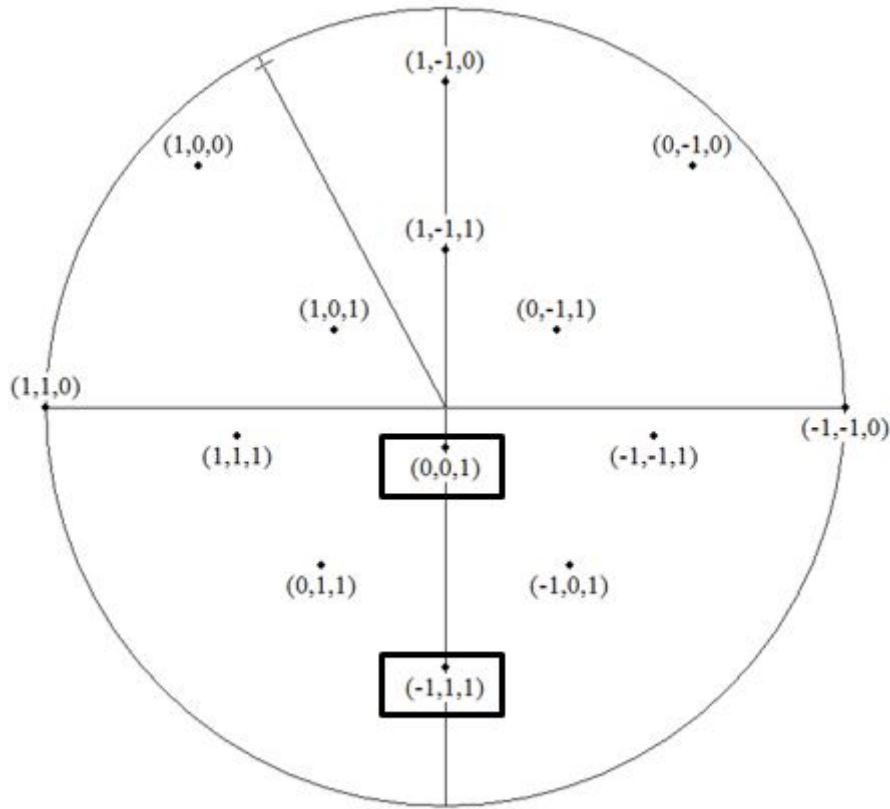
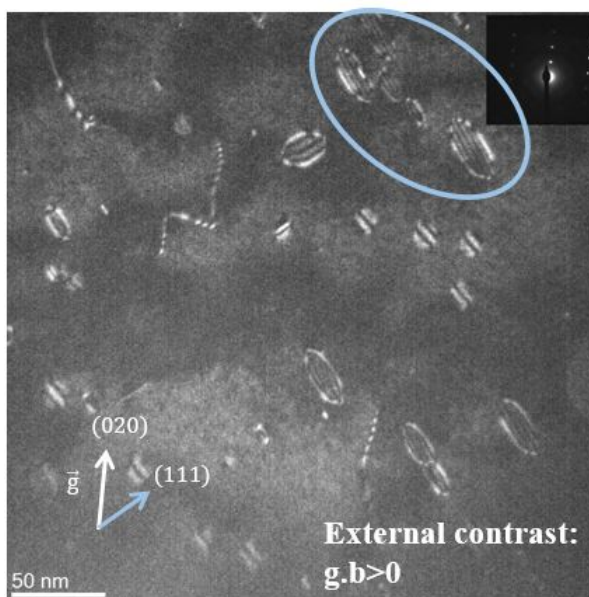
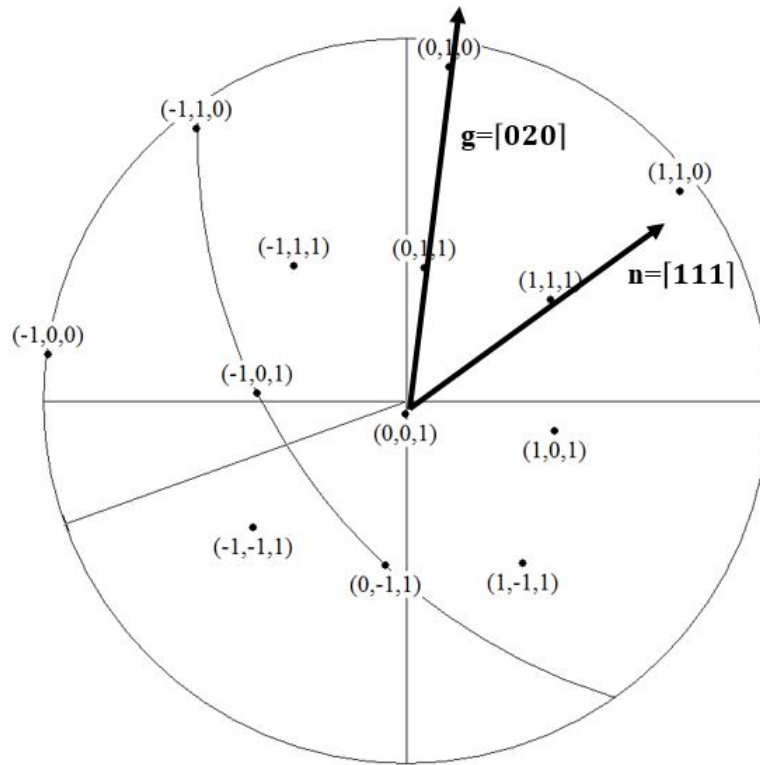


FIGURE 4.29 – Projection stéréographique du grain observé en axe de zone $z=[001]$.

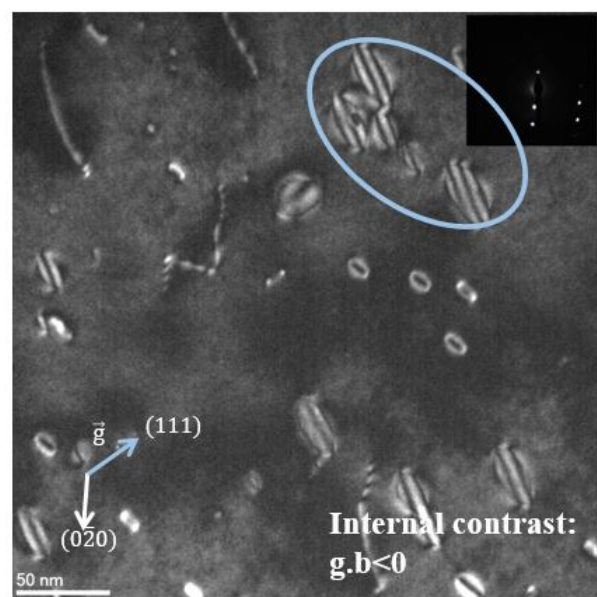
TABLEAU 4.5 – Tableau d’invisibilité des boucles de dislocation.

$b \setminus g$	$\bar{2}20$	020	$02\bar{2}$
111	I	V	I
$\bar{1}\bar{1}1$	V	V	V
$\bar{1}1\bar{1}$	V	V	I
$11\bar{1}$	I	V	V

Pour aller plus loin, la nature des boucles a été déterminée. Pour cela, il faut connaître le sens du vecteur de Burgers. Celui-ci est défini selon la règle FS/RH dans le cristal parfait [54]. Cette convention implique que la boucle est interstitielle si $b.n > 0$ et lacunaire si $b.n < 0$, n étant la normale à la boucle dans la direction opposée à celle des électrons, c’est-à-dire qui pointe vers le haut. D’après la projection stéréographique de la figure 4.29, les normales aux boucles analysées sont $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[\bar{1}1\bar{1}]$. Les vecteurs de Burgers des boucles analysées sur la figure 4.28 sont donc $a/3[111]$, $a/3[\bar{1}\bar{1}1]$ et $a/3[\bar{1}1\bar{1}]$. Sur la figure 4.30, les boucles entourées en bleu de vecteur de Burgers $a/3[111]$ présentent un contraste externe lorsque le produit $b.n$ est positif et interne lorsque le produit $b.n$ est négatif. Elles sont donc de nature interstitielle. Le même raisonnement est appliqué aux autres familles. **Toutes les boucles sont de nature interstitielle.** Ces résultats sont en accord avec les résultats de Furuya *et al.* [62].



$$\mathbf{g} = [020]$$



$$\mathbf{g} = [0\bar{2}0]$$

FIGURE 4.30 – Contrastes de boucles de dislocation selon $\vec{g} = [020]$ et $[0\bar{2}0]$, en axe de zone $[001]$ et projection stéréographique associée.

Etude du défautage des boucles

Les expériences d'irradiation aux électrons ont été menées dans un MET-G2 Tecnai 200 keV à quatre températures : température ambiante (notée 24°C), 50 °C, 100 °C et 150 °C pour un flux de $1,62 \cdot 10^{-5}$ dpa/s (irradiations (8)). Les images ont été prises en faisceau faible, de façon à obtenir un contraste fin pour les boucles de dislocation. Les boucles observées à différentes températures sont montrées sur la figure 4.31. Les boucles de dislocation obtenues expérimentalement présentent toute une faute à température ambiante et sont de type $\langle 111 \rangle$. La figure 4.31 montre que le nombre de franges présentes à l'intérieur des boucles diminue avec la température.

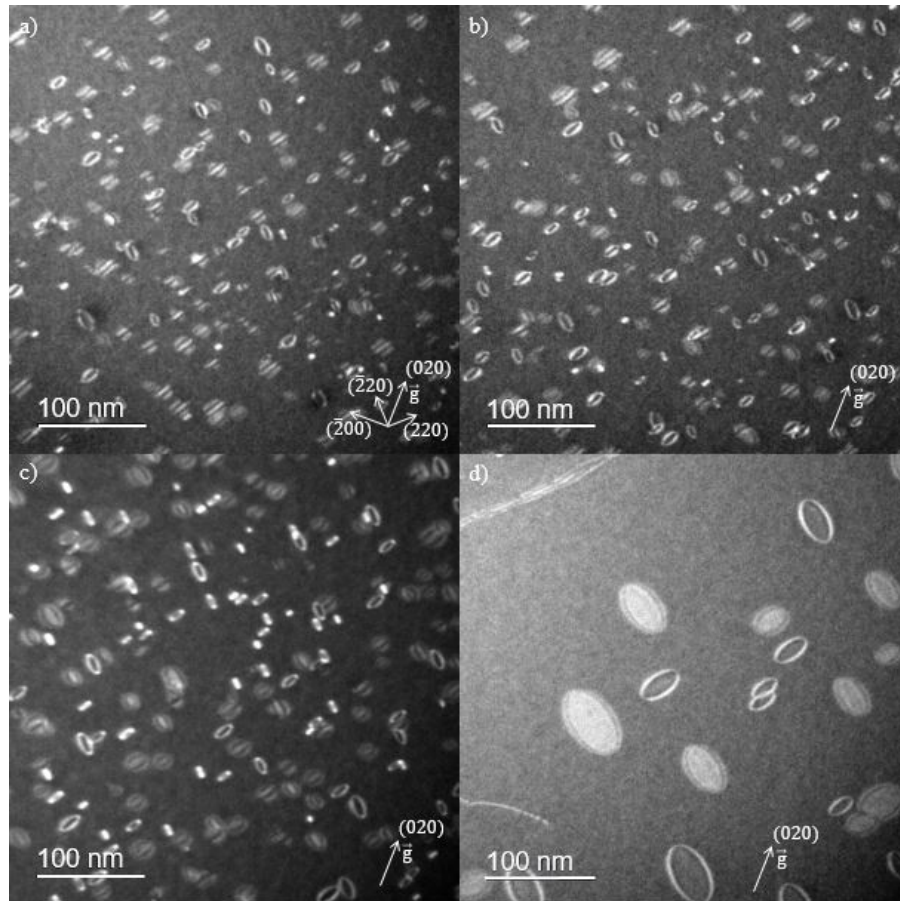


FIGURE 4.31 – Boucles interstitielles fautées de type $\langle 111 \rangle$ formées à différentes températures : a) $T=24^\circ\text{C}$; b) $T=50^\circ\text{C}$; c) $T=100^\circ\text{C}$ et d) $T=150^\circ\text{C}$, $z=[100]$, $1,62 \cdot 10^{-5}$ dpa/s (irradiations (8)).

Une étude *ab initio* sur les amas d'interstitiels I_n , réalisée par Marinica et Goryaeva, est présentée en annexe B. Les résultats de cette étude montrent que les amas $a\langle 100 \rangle$ sont les plus stables jusqu'à $n=7$. Au-delà, les amas les plus stables sont les boucles de vecteur de Burgers $a/3\langle 111 \rangle$. En effet, l'énergie de formation d'une boucle est liée au module du vecteur de Burgers. Les boucles $a/3\langle 111 \rangle$ sont donc plus stables que les boucles $a/2\langle 110 \rangle$, qui sont plus stables que les boucles $\langle 100 \rangle$ (sauf à faible taille). Les boucles $\langle 111 \rangle$ se forment et sont fautées (annexe A). L'énergie due à cette faute augmente avec le nombre d'interstitiels. Pour une certaine taille et à cause de cette énergie de faute d'empilement, l'énergie de formation de la boucle $\langle 111 \rangle$ devient plus importante que l'énergie de formation de la boucle $\langle 110 \rangle$. Si l'énergie apportée est suffisante, la boucle se défault et devient alors une boucle parfaite de type $\langle 110 \rangle$ [86]. Ces boucles n'ont pas été étudiées par calculs *ab initio* dans l'aluminium, mais ce phénomène a été démontré dans le cuivre pur par calculs de dynamique moléculaire et calculs hybrides DM/*ab initio* [169, 184].

Pour se défaire, l'énergie de la boucle doit dépasser la barrière de Peierls. Une perspective intéressante à ce travail serait d'observer les boucles dans les mêmes conditions, et faire varier la température ou le taux de dommage jusqu'au défautage des boucles. Cela permettrait également d'expliquer les observations de Yang *et al.* sous irradiation aux électrons [61]. Ces auteurs ont observé pour des irradiations avec des électrons de 1 MeV et des températures entre 20°C et 200°C des boucles défectées. La température et le taux de dommage étaient certainement suffisants pour faire croître et se défaire les boucles défectées.

4.4 Propriétés cinétiques des nanodéfauts sous irradiation *in situ*

Cette partie traite principalement des propriétés cinétiques des nanodéfauts qui sont observés *in situ*. Les irradiations ont été menées à fort flux avec un taux de dommage compris entre $1,25$ et $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (irradiations (1) et (2)) à température ambiante. Dans cette étude, les intervalles de temps (notés Δt) entre chaque image sont donnés dans les légendes des figures ou directement sur les figures. Par ailleurs, le nombre d'occurrence des phénomènes observés sont systématiquement reportés pour donner une indication sur leur fréquence.

4.4.1 Evolution de la microstructure

La plupart des irradiations ont été menées à fort flux à un grossissement de 380 kX. La taille de faisceau est ainsi de 45 nm x 45 nm. L'épaisseur est comprise entre 30 et 50 nm. La taille moyenne pondérée des grains est de 41 μm et les puits prépondérants sont les surfaces libres. La microstructure de l'aluminium évolue sous irradiation aux électrons au cours du temps. Dans un premier temps, le matériau n'est pas irradié (figure 4.32 a)). Dès le début de l'irradiation, les boucles germent, croissent, et s'éliminent sur les surfaces libres, comme cela est illustré sur les figures 4.32 b) et 4.33. Des cavités apparaissent après un temps d'irradiation de 4 à 25 minutes selon les conditions d'irradiation (figure 4.32 c)). Elles n'apparaissent qu'après la formation des boucles de dislocation. Les cavités sont immobiles, croissent et décroissent puis disparaissent sous irradiation. A la fin de l'irradiation, il ne reste plus aucun défaut étendu et la zone irradiée est dégradée (figure 4.32 d)).

Sous irradiation, les défauts ponctuels ont des interactions plus ou moins fortes avec les puits (dislocations, germes, joints de grains...) selon leur nature. Les interstitiels sont créés et migrent rapidement en raison de leur faible énergie de migration ($E^m(I) = 0,115$ eV [41]). Ils s'éliminent sur les puits dont le biais est le plus important, les dislocations, et forment des boucles de dislocation interstitielles qui migrent le long de leur cylindre de glissement et s'éliminent sur les surfaces libres. Les lacunes sont en sursaturation sous irradiation et ont une énergie de migration plus importante ($E^m(V) = 0,66$ eV [185]) que les interstitiels. Elles migrent plus lentement dans le matériau mais leur force motrice est plus grande ($\nabla C_V > \nabla C_I$) et s'éliminent sur les puits les plus proches, qui sont des germes de cavités déjà existants. En présence d'un biais d'absorption préférentielle des interstitiels par les boucles, les cavités germent et se mettent à croître.

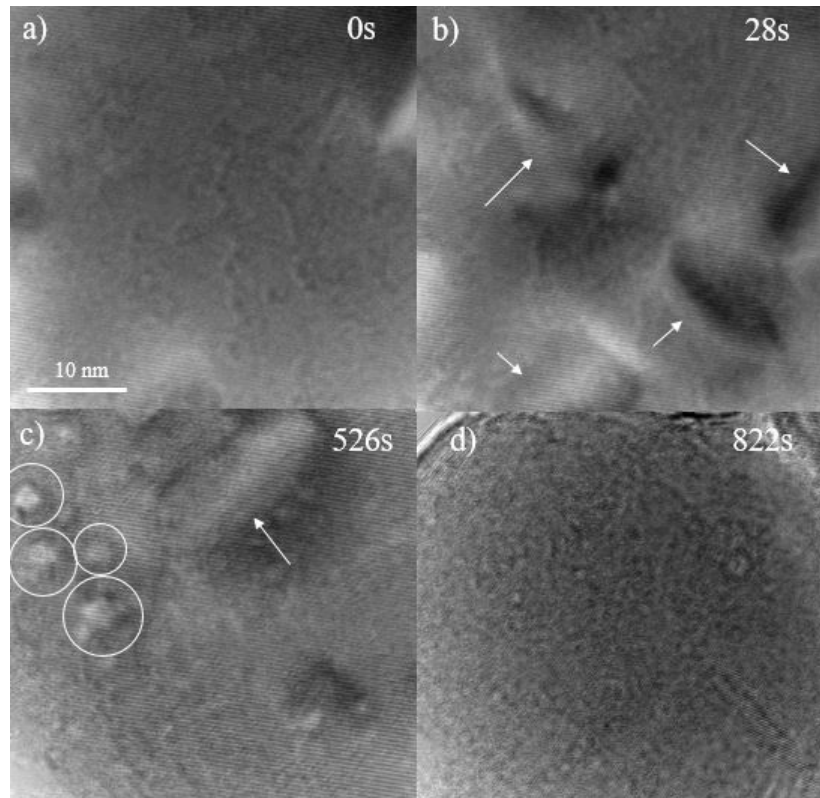


FIGURE 4.32 – Evolution de la microstructure sous irradiation, dommage : $9,37.10^{-3}$ dpa/s, température ambiante, MET Titan ECP (irradiations (1)). Les flèches blanches pointent des boucles de dislocation. Les cavités sont entourées par des cercles blancs.

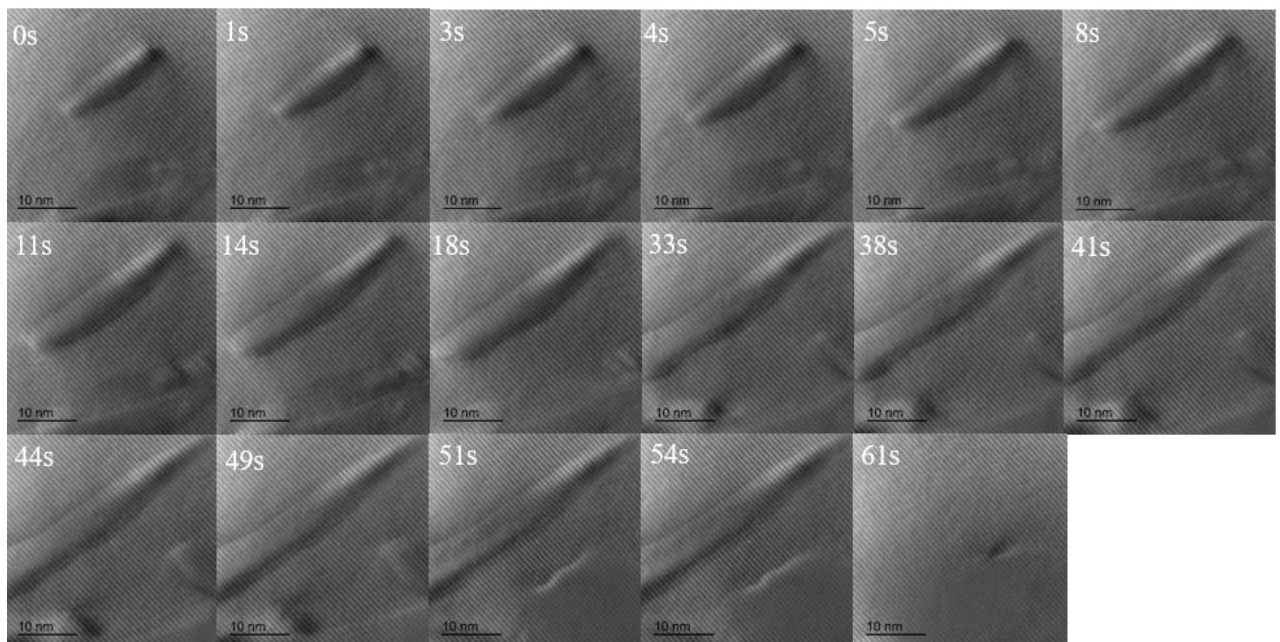


FIGURE 4.33 – Evolution d'une boucle de dislocation sous irradiation aux électrons au cours du temps, dommage : $8,00.10^{-3}$ dpa/s, température ambiante, MET Titan ECP (irradiations (1)).

4.4.2 Effet de la dégradation de l'échantillon

Les irradiations ont été menées sur les zones minces proches du trou de l'échantillon. Cela permet d'avoir une épaisseur suffisamment faible pour qu'une partie des électrons puissent être transmise au travers du matériau pour imager la microstructure. Dans de nombreux cas, l'épaisseur de l'aluminium décroît sous l'effet de l'irradiation. Nous émettons alors l'hypothèse qu'une couche d'alumine se forme en surface du métal. La population des cavités va alors disparaître au fur et à mesure que le matériau se dégrade, comme cela est montré sur la figure 4.34.

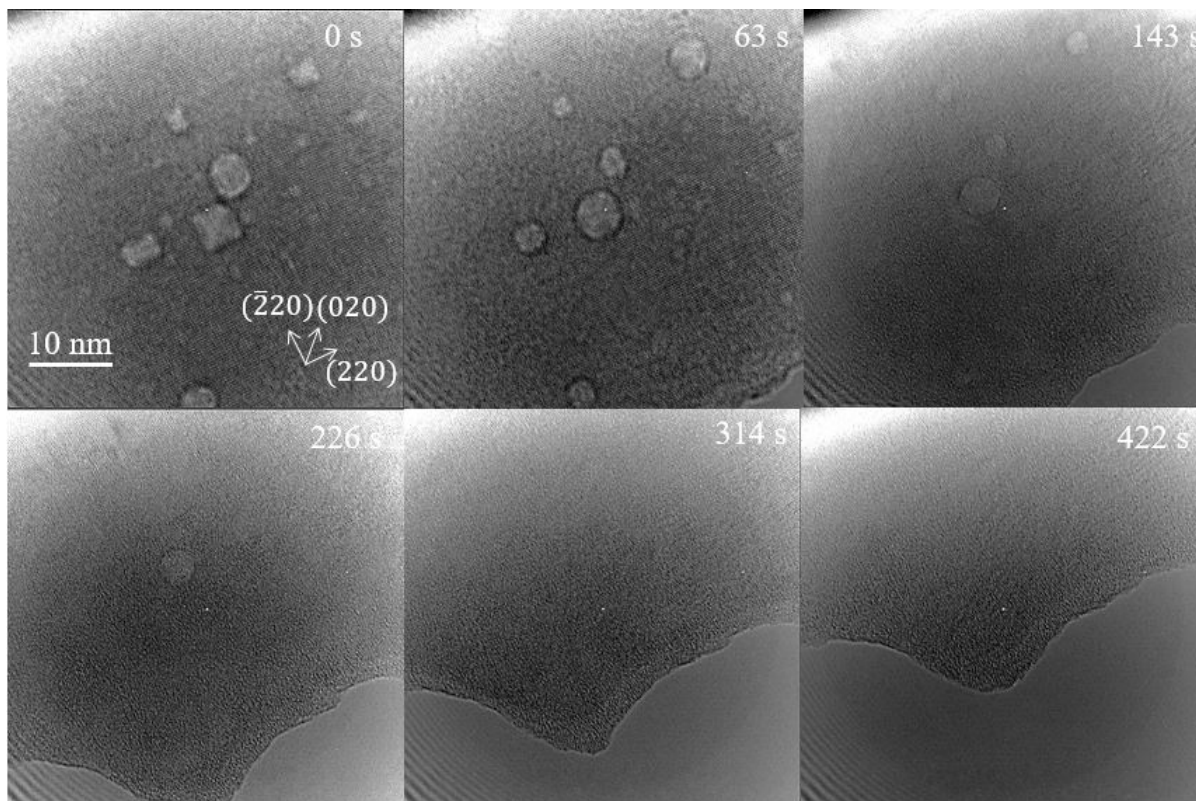


FIGURE 4.34 – Evolution de la dégradation du matériau, dommage : $4,84.10^{-3}$ dpa/s, température ambiante, MET Titan ECP (irradiations (1)).

Dans le cadre de nos expériences, nous faisons l'hypothèse que cette réduction d'épaisseur n'a pas d'effet sur les défauts générés si elle ne se manifeste par aucun effet visible sur l'image. Il est fort probable dans ce cas que l'épaisseur de l'échantillon se réduise mais que celui-ci reste suffisamment épais pour que cela n'ait pas d'influence sur l'évolution des défauts. Une étude du temps de vie des cavités a été menée pour deux irradiations pour un taux de dommage constant de $3,04.10^{-3}$ dpa/s. Le temps de vie des cavités varie entre 30 secondes et plus de 574 secondes pour la première irradiation et entre 32 et 623 secondes pour la seconde irradiation. Le temps de vie des cavités dépend notamment de sa distance par rapport aux surfaces libres. Ce temps de vie est suffisant pour permettre d'étudier la cinétique de leur évolution.

4.4.3 Propriétés cinétiques des cavités

Taux de germination des cavités

Le taux de germination est également étudié. Douze irradiations ont été menées pour trois gammes de taux de dommage variant entre $1,51.10^{-3}$ et $9,37.10^{-3}$ dpa/s (irradiations (1)). Pour chaque taux de dommage, nous avons obtenu une estimation grossière du taux de germination en comptant le nombre de cavités qui apparaissent puis en divisant par le temps total d'irradiation². Avec cette approche, nous occultons le régime cinétique de croissance qui suit l'étape de germination et qui, en général, dure plus longtemps. Par conséquent, nous surestimons le temps associé à l'étape de germination et sous-estimons le taux de germination. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.6. L'épaisseur de la zone irradiée a été déterminée pour 5 des 12 irradiations. Le taux de germination en cavités.m⁻³.s⁻¹ est indiqué en fonction du taux de dommage dans le tableau 4.6.

TABLEAU 4.6 – Estimation basse du taux de germination de cavités pour différents taux de dommage, z=[100], température ambiante, MET Titan ECP (irradiations (1)).

Taux de dommage (.10 ⁻³ dpa/s)	Taux de germination (.10 ⁻³ cavité/s)	Taux de germination (.10 ²⁰ cavités.m ⁻³ .s ⁻¹)
1,51-3,04	3,62	0,4
4,84-5,73	5,32	1,24
8,00-9,37	2,93	

Le taux de germination n'évolue pas avec le taux de dommage. Néanmoins, dans le cas de deux irradiations menées pour $3,04.10^{-3}$ dpa/s et $4,84.10^{-3}$ dpa/s, des taux de germination plus importants, de l'ordre de $15,50.10^{-3}$ cavité/s, ont été obtenus. Ces taux de germination pourraient être expliqués par la présence de dislocations, non observables dans nos conditions d'imagerie, qui agiraient comme des puits pour les lacunes et faciliteraient la germination des cavités.

Germination hétérogène des cavités

Lors de l'évolution de la population de cavités, certaines cavités se forment, disparaissent (ou ne sont plus visibles par MET) puis réapparaissent au même endroit. Il est fort probable qu'à cet endroit un germe stable (probablement une impureté) soit présent. Cela est illustré par les figures 4.35 et 4.36. D'après les calculs de Wang *et al.* [10] que nous avons également reproduit dans ce travail, il est possible que ce germe soit une pentalacune, immobile sous irradiation en raison de sa forte énergie de migration $E_m(V_5) = 1,22$ eV ou une impureté peu mobile qui ne change pas de nature lorsqu'elle interagit avec des défauts ponctuels.

2. Le temps total d'irradiation est ici la différence de temps entre l'apparition de la première cavité et la disparition de la dernière cavité.

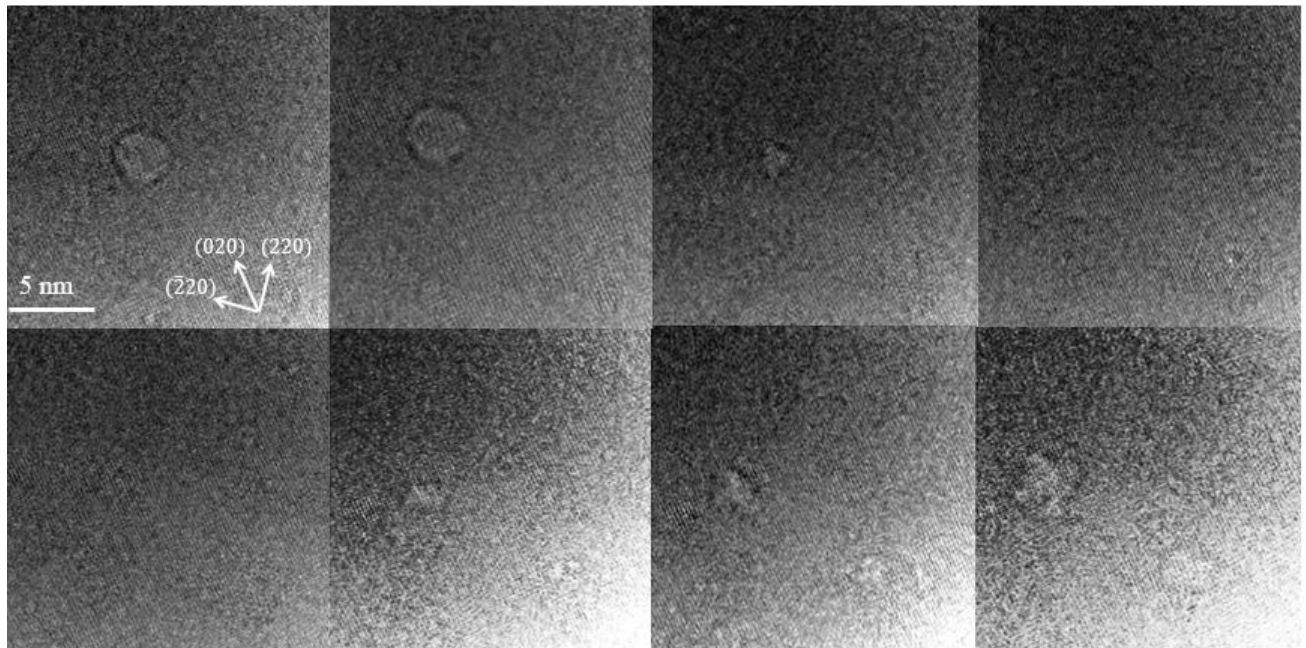


FIGURE 4.35 – Germination préférentielle d’une cavité, $z=[100]$, $\Delta t = 4$ secondes, taux de dommage : $3,04 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, MET Titan 300 keV (irradiations (1)).

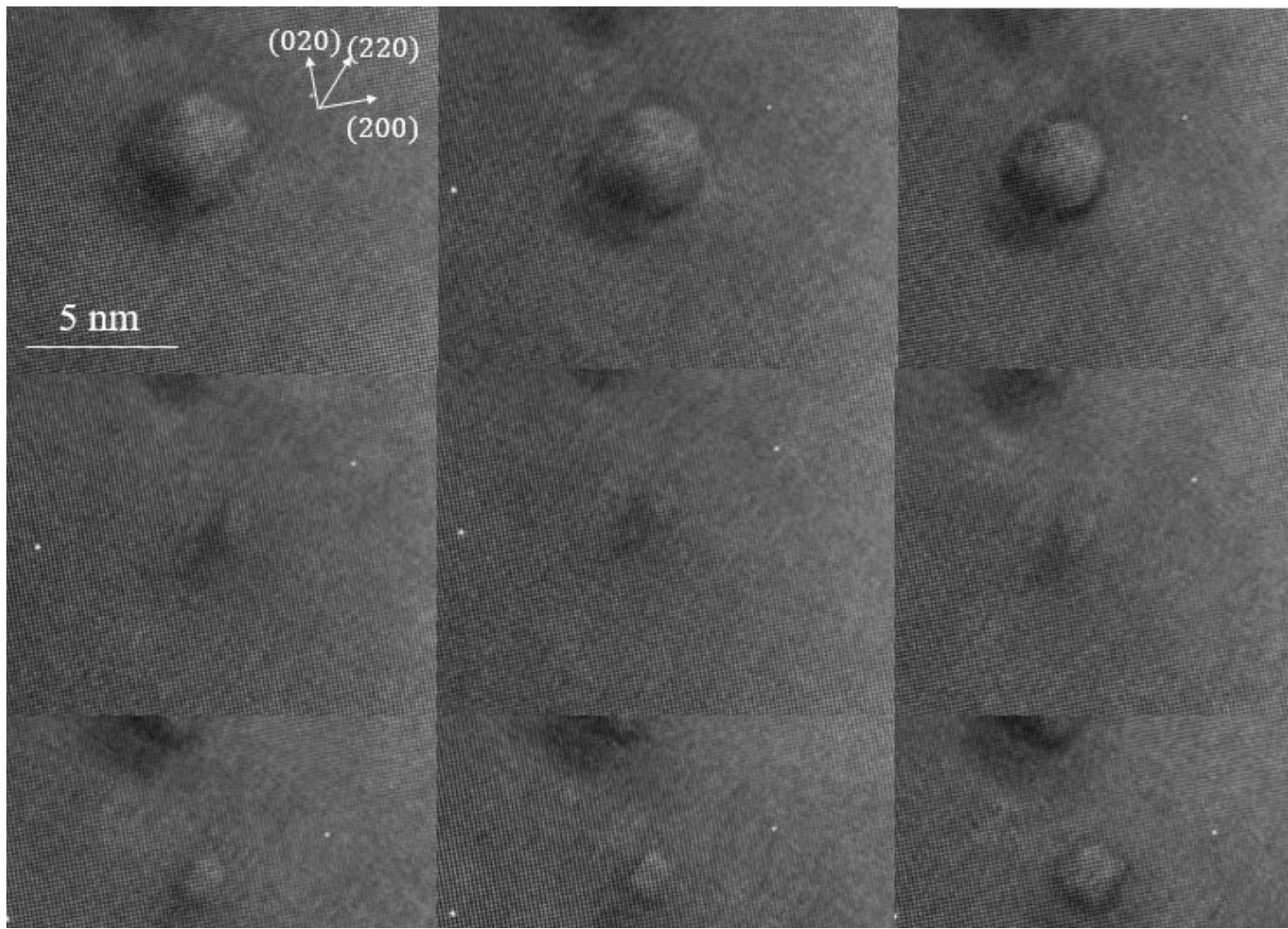


FIGURE 4.36 – Germination préférentielle d’une cavité, $z=[100]$, $\Delta t = 4$ secondes, taux de dommage : $1,79.10^{-3}$ dpa/s, MET Titan 300 keV (irradiations (1)).

Analyse des formes métastables en fonction de l’évolution de la cavité

Les cavités peuvent adopter des formes de croix ou d’octaèdre non tronqué durant leur croissance et leur décroissance.

Ainsi, sur les 55 octaèdres non tronqués dénombrés en axe de zone $z = [100]$, 39 apparaissent ponctuellement durant la croissance et 16 durant la décroissance des cavités. Sur les 36 formes de croix analysées, 15 apparaissent durant la croissance et 21 durant la décroissance de la cavité. Un exemple est donné sur la figure 4.37.

Deux effets peuvent expliquer ces résultats, un effet de flux de défauts ponctuels et/ou un effet de taille fini :

- Dans le premier cas, Carpentier *et al.* [167] ont montré dans l’aluminium que les lacunes sont absorbées préférentiellement dans les directions $\langle 100 \rangle$ pour de faibles tailles de cavités, tandis que l’absorption est quasi-isotrope pour de grandes tailles de cavités. Les interstitiels sont absorbés de façon quasi-isotrope, mais sont absorbés légèrement préférentiellement selon les directions $\langle 111 \rangle$ pour de faibles tailles de cavités. Durant la croissance de la cavité, les lacunes sont absorbées préférentiellement selon les directions $\langle 100 \rangle$ et les interstitiels sont absorbés selon les directions $\langle 111 \rangle$. La cavité n’a pas le temps de s’équilibrer et peut adopter une

forme de croix ponctuellement.

- Dans le second cas, il s'agit d'un effet intrinsèque à la cavité, qui adopte selon son nombre de lacunes différentes formes à différentes tailles. Les surfaces $\{111\}$ sont les plus stables pour les structures CFC. La cavité préfèrerait à faible taille stabiliser ces surfaces $\{111\}$. A plus forte taille, la forme d'octaèdre non tronqué demande trop d'énergie si l'on considère le rapport surface sur volume et des surfaces $\{100\}$ sont générées pour minimiser l'énergie de surface de la cavité.

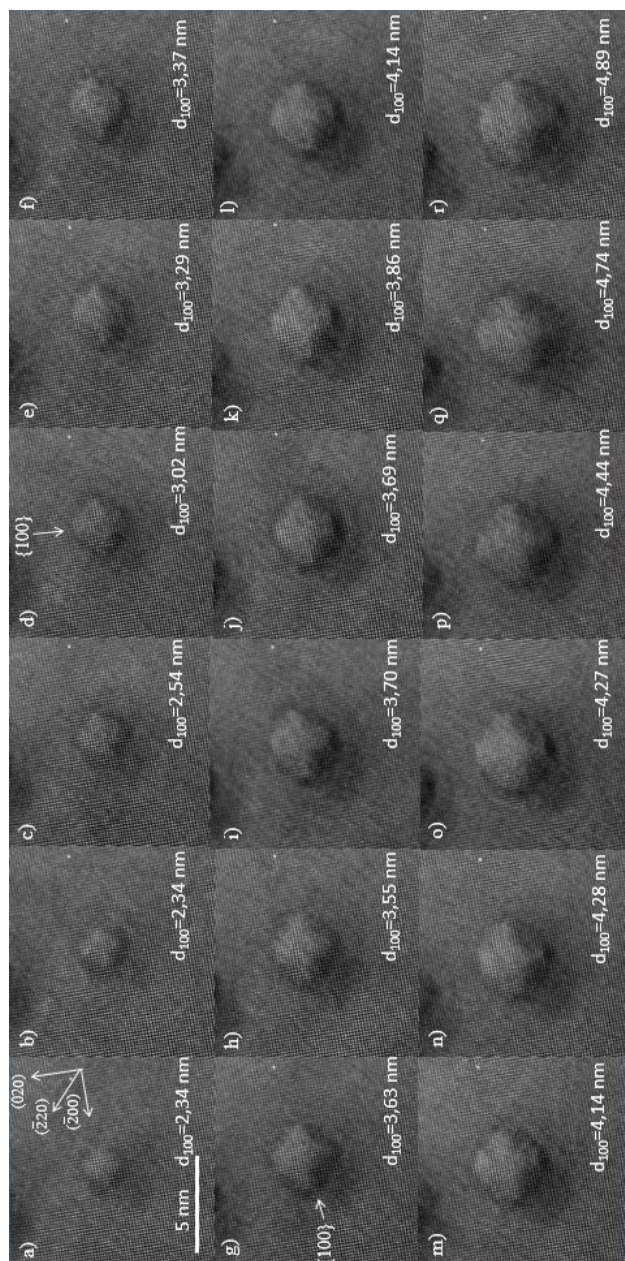


FIGURE 4.37 – Croissance de cavité, taux de dommage = $1,79 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (irradiations (1)), $\Delta t = 8$ secondes, $z=[100]$, MET Titan 300 keV. La taille de la cavité est donnée sur chaque image par D_{100} moyenne des deux distances dans les directions $\langle 100 \rangle$ (figure 2.9).

Sur les images a), b) et c) de la figure 4.37, les surfaces $\{111\}$ sont favorisées et la cavité adopte une forme d'octaèdre non tronqué de rayon $R_{100} = 1,23 \pm 0,15$ nm. Les premières surfaces $\{100\}$ apparaissent sur la figure 4.37 d) pour une cavité de rayon $R_{100} = 1,65 \pm 0,15$ nm. La cavité adopte alors une forme d'octaèdre tronqué. Nous voyons qu'elle croît et adopte plusieurs formes au cours du temps.

Evolution de la taille des cavités dans le temps

Les tailles des cavités augmentent ou diminuent avec la durée de l'irradiation. De plus, leur vitesse de croissance et de décroissance dépend du taux de dommage induit par l'irradiation. Ainsi, les vitesses de croissance déterminées pour deux cavités isolées sont de 0,021 nm/s et 0,057 nm/s respectivement pour des taux de dommage de $1,79 \cdot 10^{-3}$ dpa/s et de $5,70 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (irradiations (1)). La vitesse de croissance augmente donc avec le taux de dommage. Toutefois, dans le cas d'une forte densité de cavités, on observe une grande disparité entre les vitesses de croissance, qui semble-t-il, est reliée à la distribution spatiale des cavités. Par exemple, la vitesse de croissance d'une cavité dans une zone contenant 12 cavités est de 0,038 nm/s pour un taux de dommage de $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Elle est plus lente que pour la cavité isolée sous un taux de dommage de $5,70 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Ce phénomène provient de la distribution de lacunes sur les cavités. Dans le cas d'une cavité isolée, les lacunes localement générées par irradiation migrent et s'éliminent en grande partie sur la cavité isolée. Dans le cas d'une densité forte de cavités, les lacunes ne s'éliminent pas sur une cavité particulière mais sont réparties sur l'ensemble des cavités. Les tailles et les vitesses instantanées³ de deux cavités en fonction du temps pour les taux de dommage de $1,79 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (= taux de dommage faible) et de $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (= taux de dommage maximal) sont représentées sur les figures 4.38 et 4.39. Dans chaque cas, les deux courbes représentent les variations des deux distances D_{100} (figure 2.9) en fonction du temps, pour un Δt indiqué dans la légende.

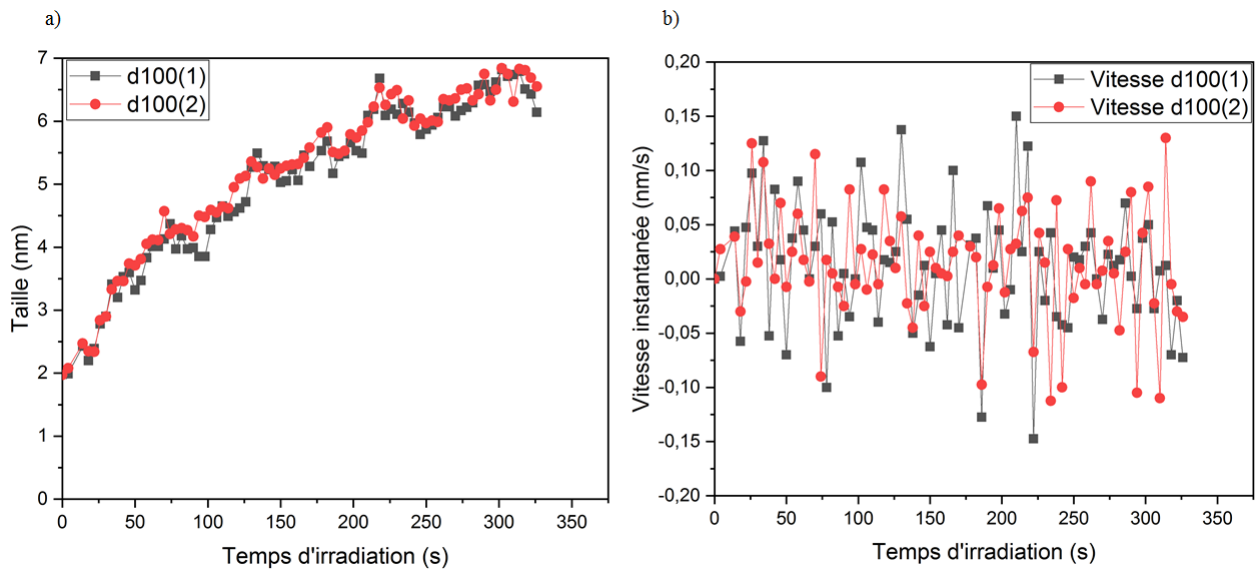


FIGURE 4.38 – a) Taille et b) vitesse instantanée d'une cavité en fonction du temps d'irradiation, taux de dommage : $1,79 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $\Delta t = 3$ secondes, $z=[100]$, température ambiante, MET Titan 300 keV (irradiations (1)).

3. La vitesse instantanée est ici définie comme la variation de la taille de la cavité entre deux images séparées d'un intervalle de temps Δt indiquée sous l'image.

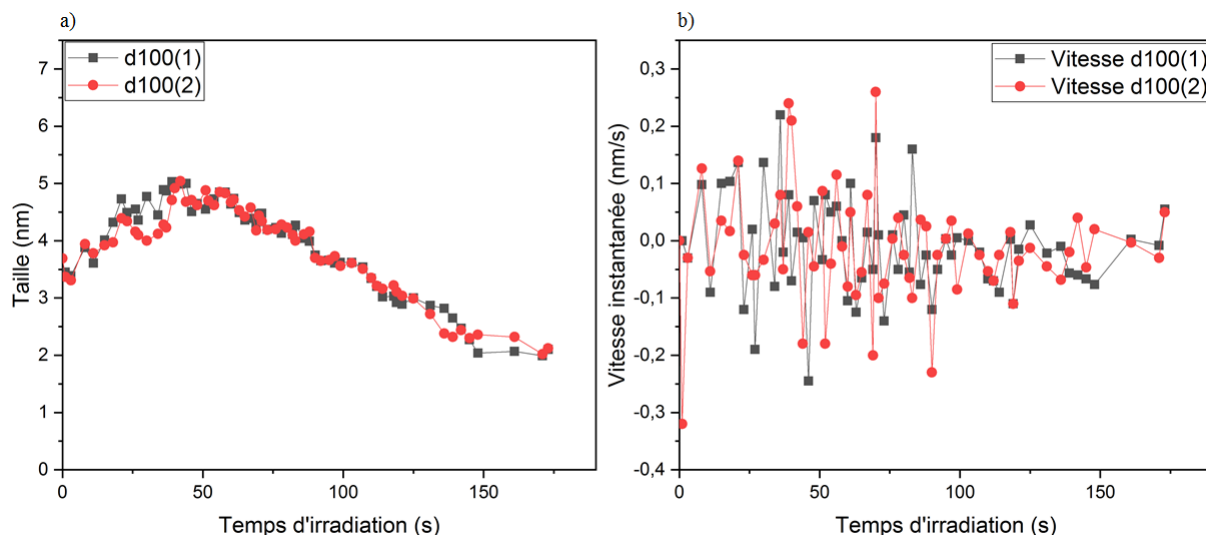


FIGURE 4.39 – a) Taille et b) vitesse instantanée d'une cavité en fonction du temps d'irradiation, taux de dommage : $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $\Delta t = 4$ secondes, $z=[100]$, température ambiante, MET Titan 300 keV (irradiations (1)).

Indépendamment du taux de dommage utilisé, la vitesse instantanée oscille au cours du temps d'irradiation. Cela pourrait être dû à un chemin cinétique contraint par le passage d'un nombre magique⁴ à l'autre associé à des formes octaédriques régulières de la cavité. En effet, les cavités ne sont pas symétriques en permanence, comme cela est montré sur la figure 4.37. Les *ad*atomes et *ad*lacunes migrent et s'adsorbent sur les surfaces de la cavité. Des surfaces supplémentaires sont alors créées et la cavité va ainsi tenter d'atteindre les formes stables, *i.e.* des formes correspondantes aux nombres magiques. D'autre part, la figure 4.39 b) montre que la vitesse instantanée est plus lente lors de la décroissance de la cavité (à partir de $t \approx 75$ secondes), ce qui semble indiquer que la cavité a plus de temps pour se mettre à l'équilibre. Cela serait dû à un nouveau mécanisme qui contrôle la décroissance de la cavité, comme par exemple une évaporation isotrope des lacunes [17].

Notons que les vitesses de croissance et de décroissance de la cavité semblent équivalentes sur la figure 4.39 a). Pour vérifier ce résultat, une étude a été menée sur 7 cavités en croissance et 5 cavités en décroissance pour des taux de dommage compris entre $1,79 \cdot 10^{-3}$ et $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Les vitesses de croissance sont comprises entre 0,0064 nm/s et 0,0284 nm/s. Les vitesses de décroissance sont comprises entre 0,0065 nm/s et 0,0407 nm/s. Le fait que les vitesses de croissance et de décroissance soient dans le même intervalle de valeurs tend à montrer que les cinétiques de croissance et de décroissance sont contrôlées plutôt par les flux de défauts ponctuels que par l'évaporation des lacunes.

Rapports des rayons R_{100}/R_{111}

L'évolution du rapport R_{100}/R_{111} moyen en fonction de la taille de deux cavités en croissance pour deux taux de dommage respectivement de $9,51 \cdot 10^{-3}$ et de $2,23 \cdot 10^{-3}$ dpa/s est représentée sur la figure 4.40 a) et sur la figure 4.41 a).

4. Un nombre magique est une taille particulière qui permet de construire une cavité facettée parfaitement symétrique sur le réseau CFC.

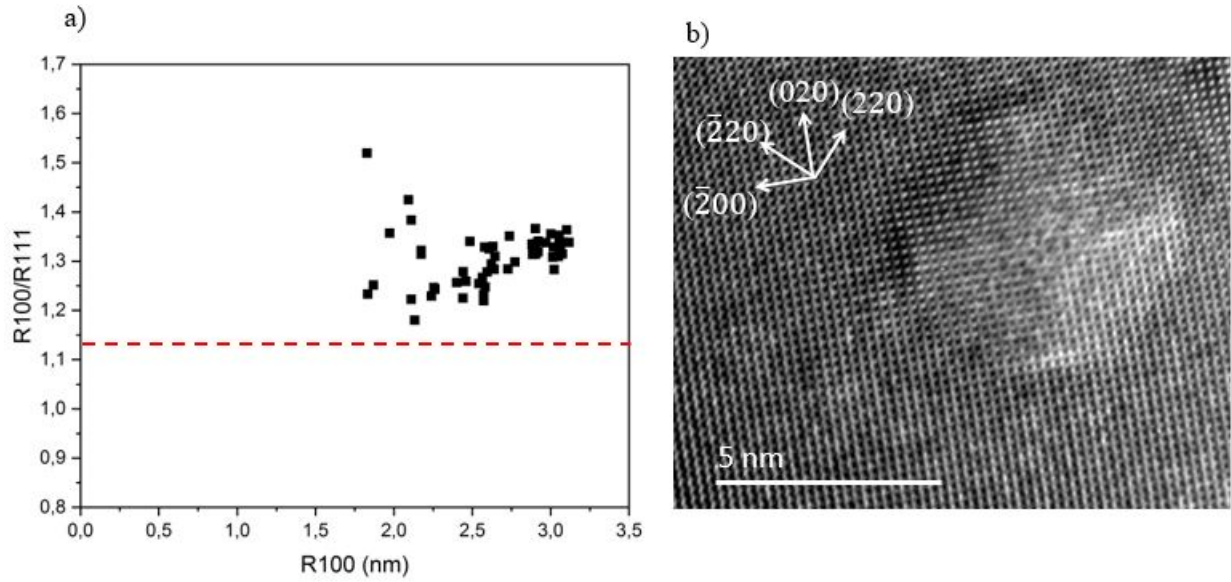


FIGURE 4.40 – a) Rapport moyen R_{100}/R_{111} en fonction de R_{100} déterminé pour la cavité b), $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $\Delta t = 1$ seconde, MET Titan 300 keV. Le rapport théorique R_{100}/R_{111} basé sur les calculs *ab initio* est représenté par la courbe rouge en pointillés (irradiations (1)).

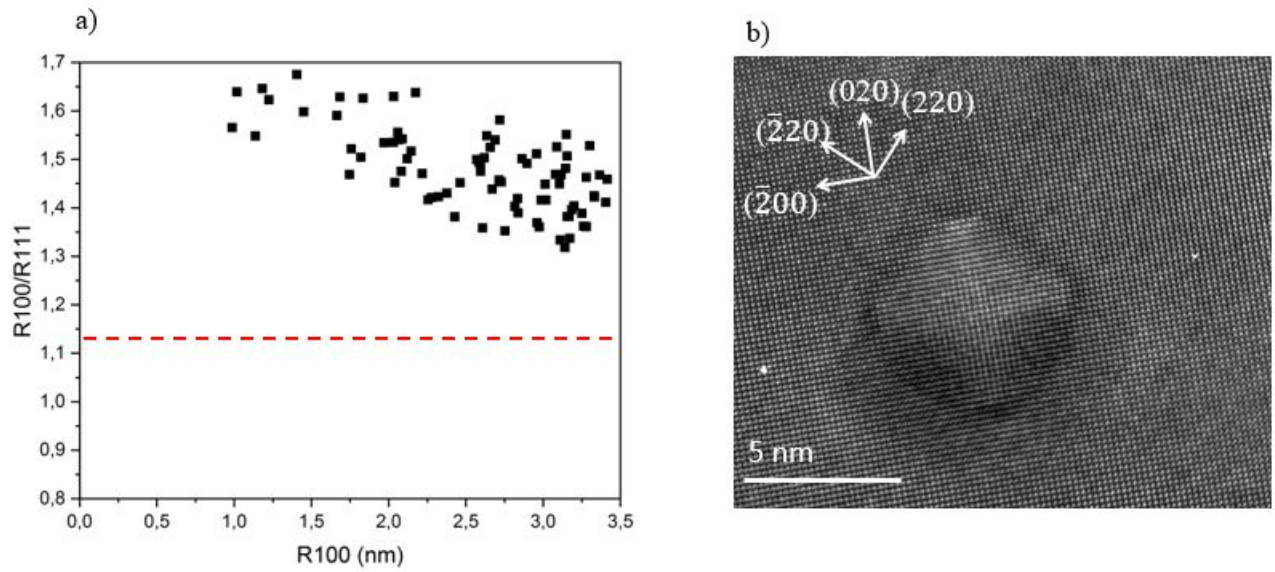


FIGURE 4.41 – a) Rapport moyen R_{100}/R_{111} en fonction de R_{100} déterminé pour la cavité b), $1,79 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $\Delta t = 4$ secondes, MET Titan 300 keV. Le rapport théorique R_{100}/R_{111} basé sur les calculs *ab initio* est représenté par la courbe rouge en pointillés (irradiations (1)).

Le rapport R_{100}/R_{111} est toujours supérieur au rapport attendu par la forme de Wulff ($R_{100}/R_{111} = 1,13$, représenté en ligne pointillée rouge sur les deux graphes). Afin de vérifier si cet effet est présent à la fois lors de la décroissance de la cavité et de la croissance de la cavité, l'évolution du rapport R_{100}/R_{111} moyen en fonction de la taille d'une cavité en croissance puis décroissance pour un taux de dommage de $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s est représenté sur la figure 4.42. Le rapport R_{100}/R_{111} est toujours supérieur au rapport de Wulff que la cavité soit en croissance ou en décroissance pour $R_{100} < 3,5$ nm. De plus, 69 octaèdres réguliers tronqués sur les 71 déterminés dans le paragraphe 4.2.1 ont un rapport $R_{100}/R_{111} > 1,13$ (figures 4.11 et 4.12). **Les rapports sont plus élevés lors de la croissance que lors de la décroissance de la cavité.** Ces résultats

seront expliqués et comparés au modèle du paragraphe 3.2.2 dans le paragraphe 5.1.2.

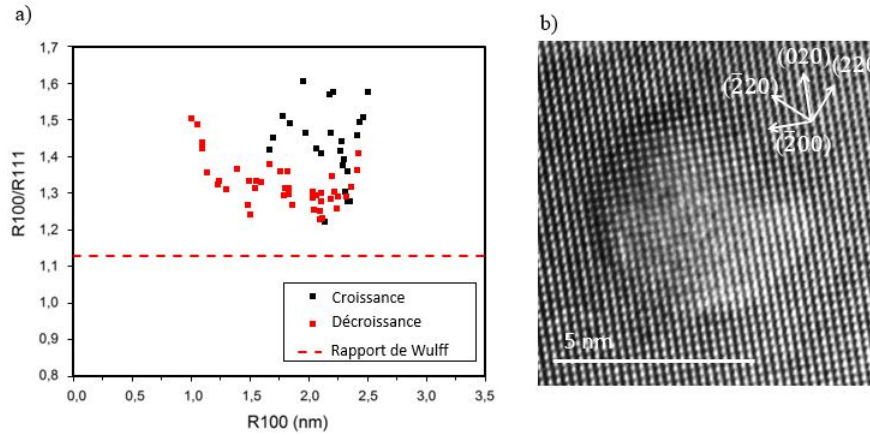


FIGURE 4.42 – a) Rapport moyen R_{100}/R_{111} en fonction de R_{100} déterminé pour la cavité b), $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $\Delta t = 3$ secondes, MET Titan 300 keV. Le rapport théorique R_{100}/R_{111} basé sur les calculs *ab initio* est représenté par la courbe rouge en pointillés (irradiations (1)).

Coagulation de cavités

Les défauts étendus peuvent interagir entre eux. La coagulation de cavités est observée à 8 reprises lors des irradiations. Les cavités coagulent selon les directions $\langle 100 \rangle$ (figure 4.43) ou dans les directions $\langle 110 \rangle$ (non représenté ici) dans l'axe de zone $[100]$. Elles peuvent également coaguler dans les directions $\langle 111 \rangle$ dans l'axe de zone $[110]$ (figure 4.44).

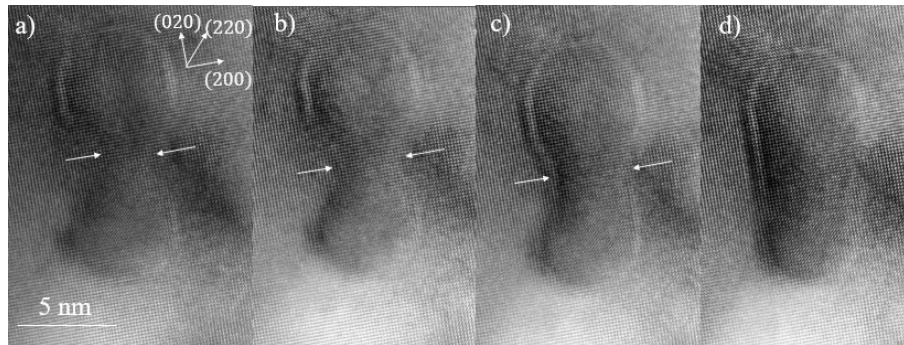


FIGURE 4.43 – Coagulation de cavités sous irradiation aux électrons, $z=[100]$, dommage : $5,70 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $\Delta t=4$ secondes, température ambiante, MET Titan ECP (irradiations (1)). Le canal est indiqué par les flèches blanches.

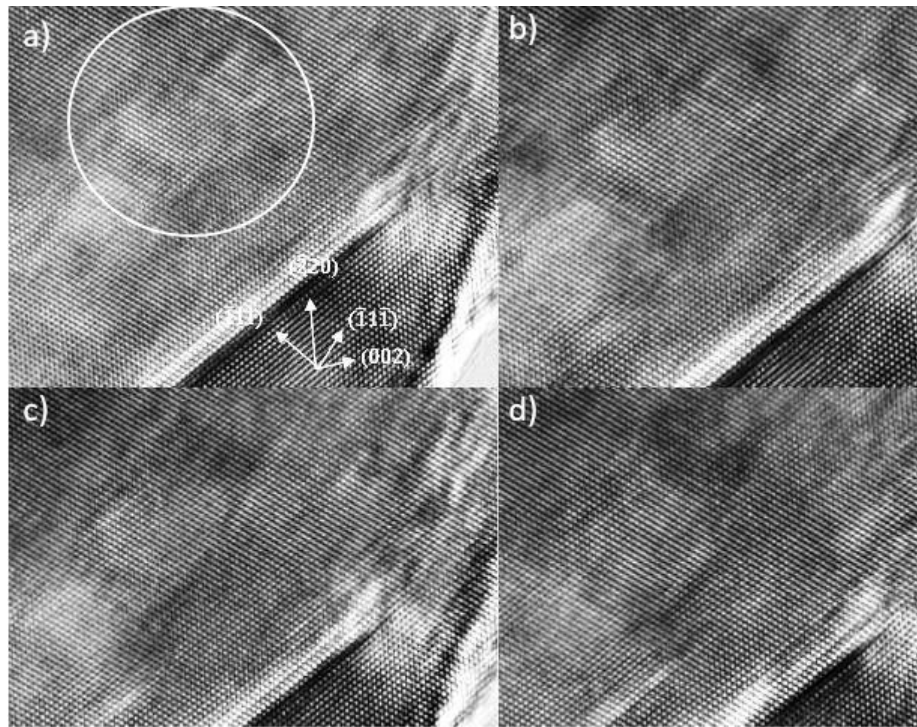


FIGURE 4.44 – Coagulation de cavités sous irradiation aux électrons, $z=[110]$, dommage : $7,04 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, $\Delta t = 4$ secondes, température ambiante, MET Titan ECP (irradiations (1)).

Dans un premier temps, un "canal" se crée entre les deux cavités selon les surfaces $\{100\}$ (figure 4.43 a)) ou $\{111\}$ (figure 4.44 c)). Ce canal est moins large que les cavités (figure 4.43 b)) puis le diamètre du canal augmente au cours du temps et se facette selon les surfaces $\{100\}$ (figure 4.43 c)). La cavité résultante se réarrange pour éliminer les bords et les coins du canal et minimiser ainsi son énergie de surface (figure 4.43 d)). Cela est en bon accord qualitatif avec les simulations AKMC réalisées par T. Schuler pendant son doctorat qui montrait les mêmes phénomènes mais dans une structure cristallographique différente, le fer de réseau cubique centré (CC) [150] (figure 4.45).

Interaction boucles-cavités

Dans la plupart des cas, aucune interaction entre les boucles et les cavités n'est observée. Les contrastes des boucles se superposent aux contrastes des cavités sans interaction. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat : soit les objets ne sont pas dans le même plan, soit il n'y a pas d'interaction entre les objets. Cependant, certains phénomènes ont pu être observés lors du passage des boucles de dislocation au niveau des cavités : soit la forme de la cavité initialement facettée s'arrondit (figure 4.46) soit la cavité diminue en taille et disparaît (figure 4.47). Dans ce cas, la boucle s'ancre sur la cavité jusqu'à la disparition de cette dernière. La boucle diminue ensuite en taille et disparaît. La décroissance de la boucle peut être due à la recombinaison des interstitiels avec les lacunes de la cavité, ce qui provoquerait à la fois la décroissance de la boucle et de la cavité.

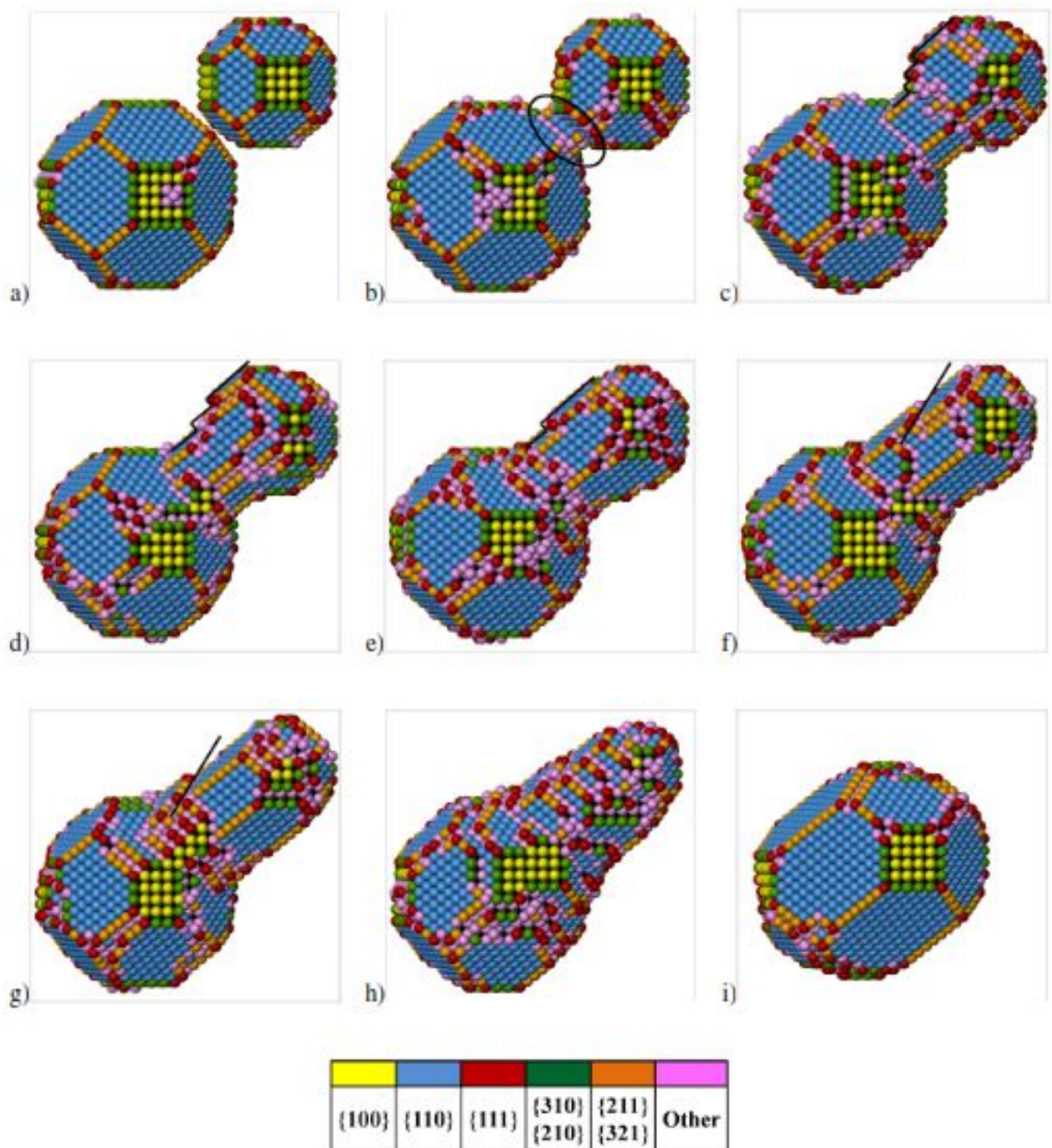


FIGURE 4.45 – Extrait d’une simulation AKMC de la coagulation entre deux cavités de 3,2 nm et 4,6 nm de diamètre équivalent à $T=700\text{K}$ dans le fer de réseau cubique centré d’après Schuler [150].

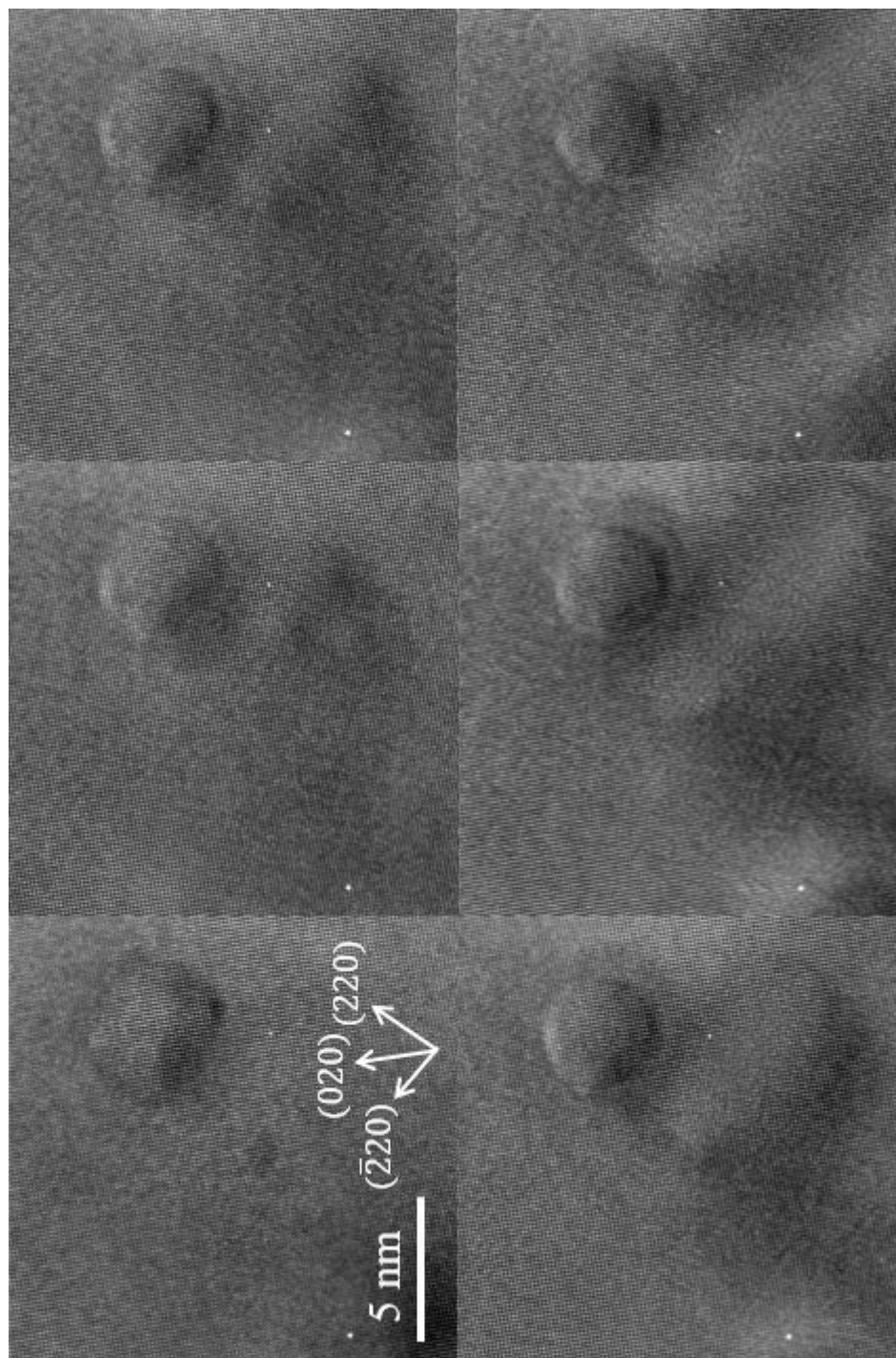


FIGURE 4.46 – Interaction entre une boucle et une cavité, $z=[100]$, dommage : $2,23 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, température ambiante, MET Titan 300 keV. La cavité est de forme non tronquée puis devient plus sphérique au passage de la boucle (irradiations (1)).

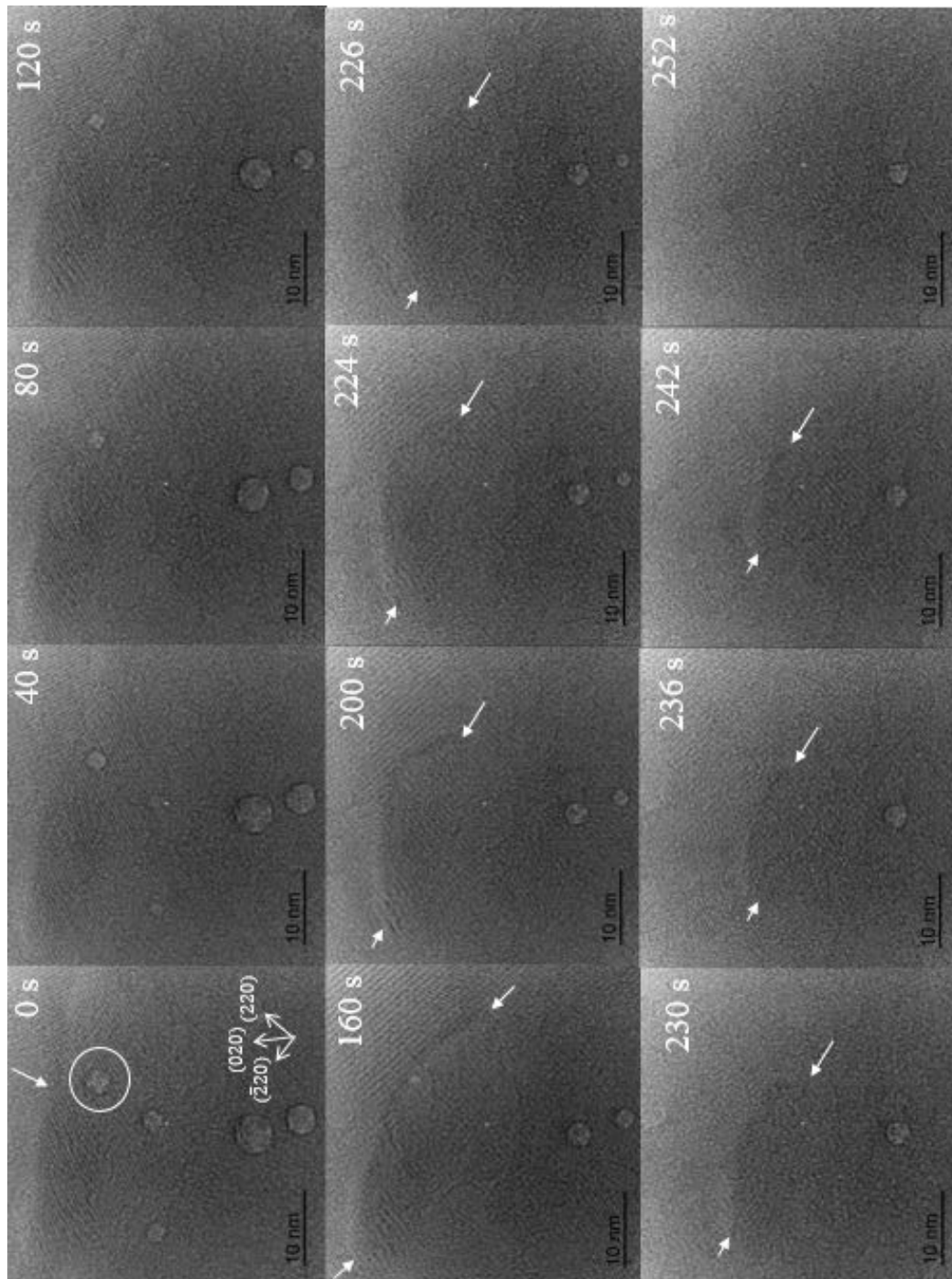


FIGURE 4.47 – Disparition d'une cavité (entourée par un cercle blanc) au passage d'une boucle (pointée par la flèche blanche sur la première image), la taille de la boucle est délimitée par les flèches blanches à partir de $t = 160\text{s}$, $z=[100]$, dommage : $5,73 \cdot 10^{-3} \text{ dpa/s}$, température ambiante, MET Titan 300 keV. La cavité dans la partie supérieure de l'image décroît et disparaît au passage de la boucle (irradiations (1)).

Dans de rares cas, les cavités associées à une boucle n'évoluent pas pendant des durées de plusieurs centaines de secondes, même pour de forts taux de dommage (figure 4.48).

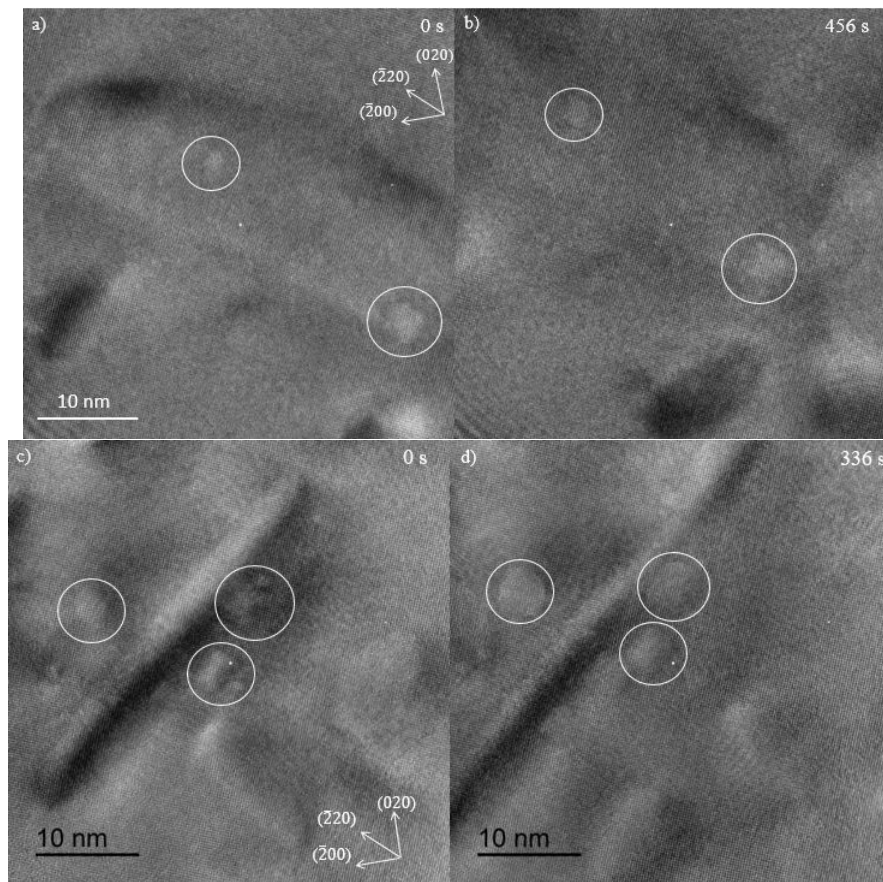


FIGURE 4.48 – Stabilité de : a) et b) deux cavités (entourées par des cercles blancs) en présence d'une boucle de dislocation, $z=[100]$, dommage : $9,04 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, MET Titan 300 keV ; c) et d) trois cavités (entourées par des cercles blancs) en présence d'une boucle de dislocation, $z=[100]$, dommage : $2,25 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, MET Titan 300 keV (irradiations (1)).

Après cette période, la boucle diminue en taille comme dans l'irradiation précédente (figures 4.47 et 4.49) ou s'élimine à la surface (figure 4.50).

La figure 4.50 montre une boucle de dislocation qui semble se scinder en deux parties. L'une des parties reste stable tandis que la seconde disparaît après 40 secondes supplémentaires d'irradiation. Cette observation est contre-intuitive, en raison de la forte énergie de liaison des interstitiels dans la boucle de dislocation. Ces résultats peuvent être expliqués par la cinétique des défauts ponctuels sous irradiation. Lorsque le matériau est irradié, des flux de défauts ponctuels sont générés. Le biais des dislocations et des boucles de dislocation est bien plus favorable aux interstitiels qu'aux lacunes.

Une étude conjointe du temps de vie des boucles de dislocation et des cavités a été menée respectivement sur 30 boucles et 45 cavités pour des taux de dommage entre $1,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s et $9,37 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (irradiations (1)). Le pourcentage de boucles ou de cavités est représenté en fonction du temps de vie en secondes sur la figure 4.51.

Les boucles de dislocation ont un temps de vie majoritairement inférieur à $t=100$ secondes (64 % des boucles) tandis que les cavités ont un temps de vie majoritairement supérieur à $t=100$ secondes (71 % des cavités). Nous savons que les boucles ont un biais d'absorption préférentiel

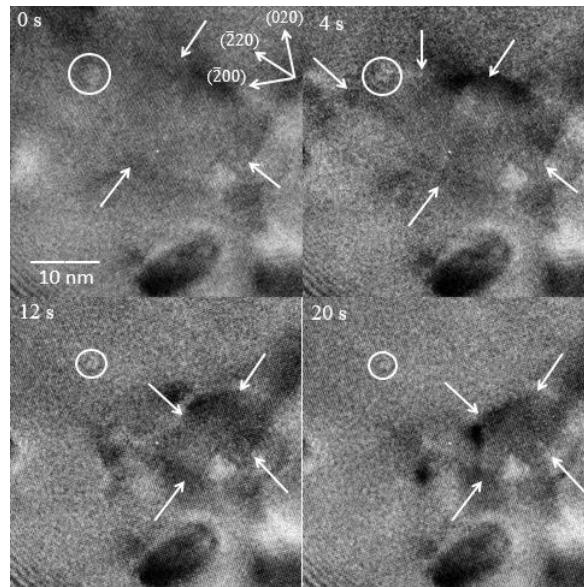


FIGURE 4.49 – Effet de la diminution en taille d’une boucle de dislocation sur des cavités (entourées par des cercles blancs), $z=[100]$, dommage : $9,04 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, MET Titan 300 keV. Pour chaque image, la boucle est délimitée par les flèches blanches (irradiations (1)).

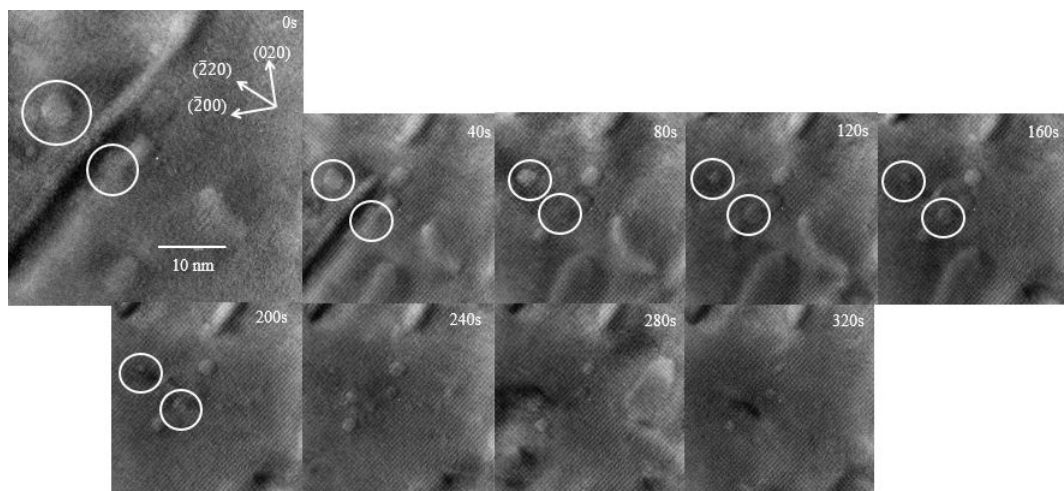


FIGURE 4.50 – Effet de la stabilité et de l’élimination sur la surface d’une boucle de dislocation sur deux cavités (entourées par des cercles blancs), $z=[100]$, dommage : $2,25 \cdot 10^{-3}$ dpa/s, MET Titan 300 keV (irradiations (1)).

des interstitiels par rapport aux lacunes. Si ces boucles de dislocation sont au voisinage d’une cavité, la cavité absorbe plus de lacunes que d’interstitiels et se met à croître. Quand les boucles de dislocation disparaissent, la cavité absorbe plus d’interstitiels que de lacunes et se met à décroître. Ce mécanisme simpliste que nous proposons est évidemment plus compliqué dans la réalité. Cependant, il est intéressant d’avoir mis en évidence une corrélation entre les temps de vie des boucles et des cavités. La disparition des cavités sous irradiation serait donc reliée à l’évolution des boucles de dislocation.

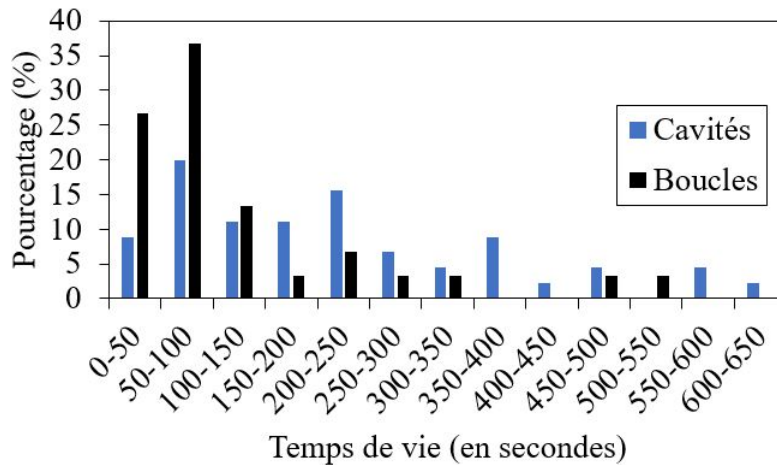


FIGURE 4.51 – Pourcentages du temps de vie des boucles ou des cavités, $z=[100]$, dommage : $1,51-9,37.10^{-3}$ dpa/s, MET Titan 300 keV (irradiations (1)).

4.4.4 Propriétés cinétiques des boucles de dislocation

Effet du taux de dommage sur la vitesse de croissance des boucles de dislocation

Deux expériences en axe de zone $[100]$, sous vide et à température ambiante sont réalisées :

-Les boucles de dislocation sont créées pour un faible taux de dommage de $1,62.10^{-5}$ dpa/s à l'aide du MET Tecnai du SRMP équipé d'un canon à électrons de type LaB_6 (irradiations (7)).

-Les boucles de dislocation sont créées pour un fort taux de dommage de $4,94.10^{-3}$ dpa/s à l'aide de l'ETEM Titan du laboratoire CLYM équipé d'un canon à électrons de type FEG (irradiations (2)).

Dans la première étude, les mesures sont effectuées toutes les minutes, en raison du temps nécessaire aux boucles pour croître. Dans le second cas, les boucles sont bien plus rapides, et les boucles sont mesurées toutes les secondes. Le nombre de boucles analysées est respectivement de 16 et 15 boucles afin d'avoir une bonne statistique. L'effet du taux de dommage sur la vitesse de croissance des boucles de dislocation est étudié. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.7.

TABLEAU 4.7 – Vitesse de croissance de boucles de dislocation pour différents taux de dommage, $z=[100]$, température ambiante (irradiations (2) et (7)).

Taux de dommage (dpa/s)	Vitesse de croissance (nm/s)		
	Minimum	Maximum	Moyenne
$1,62.10^{-5}$	0,003	0,007	0,005
$4,94.10^{-3}$	1,02	2,98	1,90

D'après le tableau 4.7, **la vitesse de croissance des boucles de dislocation augmente fortement avec le taux de dommage**. En effet, plus le taux de dommage augmente et plus le nombre d'interstitiels générés est important. Notons que ces valeurs sont en excellent accord avec la figure 4.33 qui montre une boucle de dislocation qui s'élimine en 60 secondes, la taille maximale des boucles de dislocation avant élimination étant de 62 ± 1 nm.

Effet de l'hydrogène sur les boucles de dislocation

Les vitesses de croissance des boucles sont déterminées pour un taux de dommage constant de $4,94.10^{-3}$ dpa/s à température ambiante et en axe de zone [100] (irradiations (2)). Les pressions partielles utilisées sont $p_{H_2} = 2,7.10^{-7}$ mbar (vide), 0,57 mbar et 12 mbars (irradiations (3)). L'étude est menée pour un minimum de 10 boucles dans chaque condition. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.8.

TABLEAU 4.8 – Vitesse de croissance de boucles de dislocation sous différentes pressions d'hydrogène, $z=[100]$, température ambiante, taux de dommage : $4,94.10^{-3}$ dpa/s (irradiations (2) et (3)).

p_{H_2} (mbars)	Vitesse de croissance (nm)		
	Minimum	Maximum	Moyenne
$2,7.10^{-7}$	1,02	2,98	1,90
0,57	0,39	2,14	1,06
12	0,57	1,46	0,96

Le tableau 4.8 montre que **la vitesse de croissance des boucles diminue en moyenne d'un facteur deux en présence d'hydrogène**. Cet effet est également observé sur les valeurs minimales et maximales des vitesses de croissance de boucles. La densité de boucles en présence d'hydrogène n'est pas déterminée car nous nous sommes placé dans des conditions permettant l'observation des cavités et non des boucles de dislocation. D'après Ono *et al.* [96], la densité de boucles de dislocation dans l'aluminium augmente fortement sous irradiation aux électrons si le matériau est implanté en hydrogène. Il montre également que cette densité est peu dépendante du flux d'électrons et émet l'hypothèse que de petits amas H-V piègent des interstitiels pour permettre la germination des boucles en grande densité.

La diminution de la vitesse de croissance des boucles sous hydrogène pourrait être reliée à la forte densité de boucles sous irradiation. Sous vide et sous hydrogène, pour un même flux, les défauts ponctuels sont produits en même concentration. La densité de boucles étant plus importante sous hydrogène, le nombre d'interstitiels absorbés par chaque boucle est plus faible et la vitesse de croissance moyenne des boucles diminue. Une perspective intéressante à ce travail serait de réaliser de nouvelles irradiations à plus faible grossissement, afin de déterminer à la fois la densité et la vitesse de croissance des boucles en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

Conclusion

Le but de ce chapitre était de caractériser les nanodéfauts formés dans l'aluminium. Les résultats peuvent être résumés comme suit :

- La microscopie électronique à transmission *in-situ* a permis de caractériser finement les cavités formées sous irradiation aux électrons. Lors de leur évolution, elles peuvent adopter une forme octaédrique non tronquée bordée par des surfaces $\{111\}$, une forme octaédrique bordée par des surfaces $\{111\}$ tronquées par des surfaces $\{100\}$ et/ou une forme de croix bordée par des surfaces $\{100\}$. Tandis que les deux premières formes sont en accord avec la littérature [2, 19, 44, 63-66, 70, 99], la forme de croix est pour la première fois observée dans l'aluminium. Un effet de taille entre ces trois formes est observé. Les croix et les formes octaédriques non tronquées sont favorisées à faible taille tandis que la forme octaédrique tronquée est favorisée à forte taille (figure 4.3).

- Afin de s'affranchir de l'effet des interstitiels sur les cavités, un protocole "maison" de trempe a été mis en place. Les cavités créées par trempe présentent des surfaces $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$, *a contrario* des cavités créées par irradiation, qui présentent seulement des surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$ (figure 4.23).

- La présence d'hydrogène augmente fortement la densité et diminue la taille des cavités sous irradiation aux électrons. Les deux formes octaédriques tronquées et non tronquées sont observées. L'effet de taille mis en évidence sous vide est également observé en présence d'hydrogène (figure 4.13 et 4.14).

- La température de recuit des cavités formées sous irradiation est de l'ordre de 200°C (figure 4.19). De plus, les cavités peuvent germer sous irradiation en température. Les cavités germent à 100°C mais ne germent pas à 200°C, en bon accord avec le pic de gonflement observé sur d'autres métaux CFC (figure 4.20). Pourtant, les régimes de température et de flux sont différents.

- Les boucles de dislocation sont mobiles et s'éliminent sur les surfaces de la lame mince. Elles sont interstitielles et fautées, de vecteur de Burgers de type $a/3\langle 111 \rangle$ (figure 4.30).

- Le taux de germination des cavités n'évolue pas avec le taux de dommage (tableau 4.6) dans le domaine $[1,51.10^{-3} \text{ dpa/s}; 9,51.10^{-3} \text{ dpa/s}]$.

- Une étude du temps de vie des boucles et des cavités a montré que le temps de vie des cavités est supérieur au temps de vie des boucles de dislocation. Les boucles ont un biais préférentiel pour les interstitiels. La disparition des boucles (et donc d'un puits favorable pour les interstitiels) induit un flux d'interstitiels vers la cavité qui peut ainsi tendre à la faire décroître.

- La vitesse de croissance des boucles de dislocation augmente avec le taux de dommage (figure 4.7) et la température (tableau H.1) et diminue avec la pression partielle en hydrogène (figure 4.8).

- Les formes métastables de croix et d'octaèdre non tronqué sont observées en croissance et en décroissance des cavités.

- La vitesse instantanée de croissance des cavités semble liée à la présence de nombres magiques pour les formes octaédriques régulières (figure 4.38 et 4.39).

- Le rapport R_{100}/R_{111} est toujours supérieur à celui attendu par la forme de Wulff (figures 4.40, 4.41 et 4.42).
- Des phénomènes de coagulation de cavités ont été mis en évidence (figure 4.43).

Chapitre 5

Confrontation expérience/modélisation Discussion des résultats

L'objectif principal de ce chapitre est de comparer directement les résultats de modélisation (calculs *ab initio* et modèles énergétiques et statistique) aux caractérisations expérimentales d'irradiation aux électrons et aux trempes. Dans une première partie, nous comparons les formes des cavités expérimentales aux résultats du modèle présentés dans le paragraphe 3.4.1 par une approche thermodynamique (formes régulières tronquées et non tronquées adoptées par les cavités) et une approche cinétique (évolution en croissance et décroissance des cavités). Dans une seconde partie, nous étudions la germination des cavités. En particulier, nous appliquons le modèle d'énergie des premiers amas de lacunes développé dans le paragraphe 3.6.1 à nos données expérimentales obtenues dans le paragraphe 4.3.1.

5.1 Analyse des formes des cavités

Les cavités germent puis adoptent différentes formes sous irradiation. La forme d'équilibre théorique et les octaèdres tronqués et non tronqués réguliers présentés dans le chapitre 3 sont comparés dans ce paragraphe aux formes des cavités observées dans le paragraphe 4.2.

5.1.1 Comparaison des formes expérimentales avec la forme de Wulff

L'observation d'octaèdres délimités par des surfaces $\{111\}$ tronquées par des surfaces $\{100\}$ sous irradiation aux électrons est en accord qualitatif avec la forme de Wulff. En particulier, la figure 4.7 du chapitre 4.2 montre que 100% et 89%¹ des octaèdres tronqués réguliers recensés respectivement dans l'axe de zone $z=[100]$ et $z=[110]$ ont un rapport $R_{100}/R_{111} > 1$. Les surfaces $\{100\}$ sont donc majoritairement défavorisées par rapport aux surfaces $\{111\}$. Les autres types de surfaces ne sont pas observées et sont négligées. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les résultats obtenus sous irradiation aux neutrons [19, 44, 64-66, 70] et aux ions [20, 73-76] qui montrent des octaèdres entourés de surfaces $\{111\}$ parfois tronquées par des surfaces $\{100\}$.

1. Pourcentage réalisé sur les 71 et 79 octaèdres tronqués respectivement en axe de zone $[100]$ et $[110]$.

Cavités sous irradiation.

Sur les 71 octaèdres tronqués répertoriés dans ce travail en axe [100], 69 cavités présentent un rapport $R_{100}/R_{111} > r_{th}$, r_{th} étant le rapport de la forme théorique d'équilibre déterminée par calculs *ab initio* ($r_{th}=1,13$). Les formes observées dans cette étude ne sont donc pas en très bon accord avec la forme de Wulff. Les rapports R_{100}/R_{111} obtenus dans les deux axes de zones sont compris entre 0,8 et 1,5, ce qui montre une grande variation dans la stabilité relative des surfaces {100} et {111}. Notons cependant que les cavités régulières obtenues par trempe (tableau 4.3) ont un rapport R_{100}/R_{111} compris entre 1,02 et 1,13. Ces cavités sont plus grandes que les cavités sous irradiation et sont donc en meilleur accord avec la forme de Wulff. Notons que le rapport moyen des cavités régulières obtenu par trempe est égal à $R_{100}/R_{111} = 1,08 \pm 0,03$, en très bon accord avec les expériences de Zhang *et al.* qui trouvent comme rapport pour la forme d'équilibre de la cavité $R_{100}/R_{111} = 1,06 \pm 0,04$ ($293\text{K} < T < 423\text{K}$) [17].

L'observation d'octaèdres non tronqués entourés uniquement par des surfaces {111} ne correspond pas non plus à la forme de Wulff. Ces octaèdres non tronqués sont observés dans cette étude, mais également dans la littérature [2, 63]. Enfin, la forme de croix observée dans nos expériences n'a pas été reportée dans la littérature.

Les écarts à la forme de Wulff peuvent être expliqués de plusieurs façons :

- Le modèle et la forme de Wulff sont basés sur des calculs à 0K électronique, tandis que les expériences sont réalisées à température ambiante ou à plus haute température. Il est connu que les énergies de surface varient avec la température [186]. En particulier, les cavités deviennent sphériques proche du point de fusion du système. Cela est dû à la contribution entropique de configuration à l'énergie de surface qui devient très importante et qui surpasse la contribution énergétique. Il n'y a pas, à notre connaissance, d'études portant sur la dépendance en température des énergies de surface dans le cas de cavités formées par irradiation dans l'aluminium. Une perspective intéressante serait d'utiliser un porte objet refroidissant, afin d'observer si les formes des cavités s'approchent de la forme de Wulff qui s'appuie sur les énergies de surface DFT à $T=0\text{K}$. Notons que dans notre étude, un effet de température ne peut pas expliquer la variabilité des formes. En effet, s'il s'agissait uniquement d'un effet de température, toutes les cavités auraient la même forme qui seraient différentes de la forme de Wulff à $T=0\text{K}$. De plus, les propriétés cinétiques, notamment les flux de défauts sous irradiation, ne sont pas pris en compte dans la forme de Wulff.

- Les formes des cavités peuvent être altérées par les impuretés. Ces effets ont été montrés dans le silicium [187] mais très peu étudiés dans l'aluminium. Les impuretés viennent interagir avec les différents composants de surface de la cavité, comme les bords, les surfaces et les coins. Il n'y a *a priori* pas de raison pour que les impuretés se comportent de la même manière selon leur position autour de la cavité. Certains composants de la surface de la cavité peuvent alors être stabilisés, au détriment des autres composants. Un tel effet n'a pas pu être déterminé, en raison de la baisse de résolution provoquée par l'insertion de la pression d'hydrogène au niveau de l'échantillon. En revanche, les formes tronquées et non tronquées sont présentes sous hydrogène et sous vide. De plus, le rapport R_{100}/R_{111} ne varie pas avec la pression d'hydrogène imposée (paragraphe 3.6.2). Ces résultats sont en accord avec notre modèle et les résultats de Ducéré *et al.* [159] qui montrent que l'hydrogène reste préférentiellement dans la phase vapeur plutôt que de s'agréger à la surface de la cavité dans le cas d'une surface idéale.

- L'observation de formes non tronquées peut être expliquée par le piégeage des *adlacunes* par les surfaces {100} pour des petites tailles de cavités [82, 83]. Les *adlacunes* diffuseraient rapidement sur les surfaces {111} et s'échangeraient avec les atomes de bords {100}/{111}, amenant à la formation d'octaèdres non tronqués.

- L'apparition de formes non tronquées et l'écart des rapport R_{100}/R_{111} au rapport de la forme de Wulff peuvent être expliqués par une plus faible (plus forte) densité atomique des surfaces {111}({100}) pour les cavités de petite taille comparée à des surfaces {111}({100}) infinies, amenant à un rapport $\gamma_{\{100\}}/\gamma_{\{111\}}$ plus élevé que la forme de Wulff [125].

- Les cavités observées expérimentalement sont de faible taille et les effets de bords et de coins peuvent influencer sur la forme des amas. En effet, nous avons vu qu'une très faible variation de l'énergie de bord pouvait modifier notablement la forme des petites cavités. Cette différence d'énergie peut être intrinsèque, due à un effet de température ou encore un effet de ségrégation d'impureté. De plus, le nombre de configurations régulières que peuvent adopter les cavités aux faibles tailles est restreint. Cette hypothèse est étudiée plus précisément dans le paragraphe suivant.

- Enfin, l'écart à la forme de Wulff peut être dû à des phénomènes cinétiques qui ne sont pas pris en compte dans le modèle d'interaction. Les flux permanents de défauts ponctuels absorbés et émis peuvent ne pas permettre un réarrangement de la structure de la cavité, ce qui peut aboutir à des formes transitoires et stationnaires des cavités qui s'écartent de la forme d'équilibre.

Cavités sous trempe.

Les cavités formées sous trempe présentent une prédominance des surfaces {111} qui co-existent avec les surfaces {100} et {110}. En accord avec la forme de Wulff donnée par la DFT, la surface {111} est majoritaire vis-à-vis des autres surfaces (paragraphe 4.2.3). En effet, quelque soit l'axe de zone, les surfaces {100} et {110} sont toujours un peu moins présentes que les surfaces {111} pour les cavités régulières. Cependant, les rayons associés aux trois types de surfaces sont proches (tableau 4.3). En particulier, les rapports R_{100}/R_{111} et R_{110}/R_{111} des cavités régulières sont égaux, ce qui signifie que les énergies de surfaces {100} et {110} sont proches. Cela n'est pas en accord avec les calculs *ab initio* combinés à la forme de Wulff, qui montre que les surfaces {100} sont bien plus stables que les surfaces {110} (figure 3.2). Notons que l'observation de surfaces {110} et sa forme de Wulff correspondante (figure 4.24) n'est pas non plus en accord avec les expériences précédentes [17, 63, 88]. Un effet de taille ne peut pas expliquer cet effet car bien que les cavités obtenues dans cette étude sont de plus grande taille que dans les études précédentes, elles devraient s'approcher de la forme de Wulff théorique. Cependant, les cavités formées sous trempe sont pour la plupart liées à des dislocations, contrairement aux études de la littérature (figure 4.22) et semblent orientées dans les directions $\langle 110 \rangle$, facilitant la diffusion des lacunes qui s'agrégent aux dislocations.

De plus, cette étude est réalisée sur 9 cavités régulières. Il serait intéressant de réaliser de nouvelles trempes afin d'augmenter cette statistique et de vérifier les résultats obtenus. Notons que le modèle d'interaction développé dans le chapitre 3 combiné à une construction géométrique des formes comprenant les trois types de surface {111}, {100} et {110} pourrait être directement utilisé pour déterminer l'énergie de liaison des amas.

5.1.2 Effet de taille finie sur la forme des cavités.

Le modèle de cavité de taille finie développé dans la partie 3.4.1 permet une comparaison directe avec les octaèdres tronqués et non tronqués observés expérimentalement en fonction de la taille de l'octaèdre. Nous débutons la comparaison sur l'évolution de la forme sur des cinétiques de croissance et de décroissance des cavités, à l'aide de notre modèle thermodynamique. Nous continuons ensuite la comparaison sur l'ensemble des formes régulières relevées dans les observations *in situ*.

Observation *in situ* des formes des cavités.

L'observation *in situ* permet une caractérisation fine de l'évolution des formes de cavité en régime de croissance et de décroissance que nous analysons à l'aide du modèle thermodynamique des octaèdres réguliers.

Les cavités se déforment sous irradiation (figure 4.37). Elles sont le plus souvent irrégulières, et les quatre rapports D_{100}/D_{110} (figure 2.9) sont différents. Pour faciliter la comparaison avec le modèle, nous choisissons d'approximer les cavités expérimentales irrégulières par des cavités pseudo-régulières en moyennant les rapports D_{100}/D_{110} . La valeur moyenne D_{100}/D_{110} permet alors d'obtenir la valeur R_{100}/R_{111} moyenne pour chaque R_{100} . L'abscisse est donnée selon R_{100} car les relations utilisées précédemment pour déterminer le nombre de lacunes ne s'appliquent pas dans le cas de cavités irrégulières.

L'évolution des rapports R_{100}/R_{111} obtenu pour six cavités en croissance et quatre cavités en décroissance est représentée sur la figure 5.1.

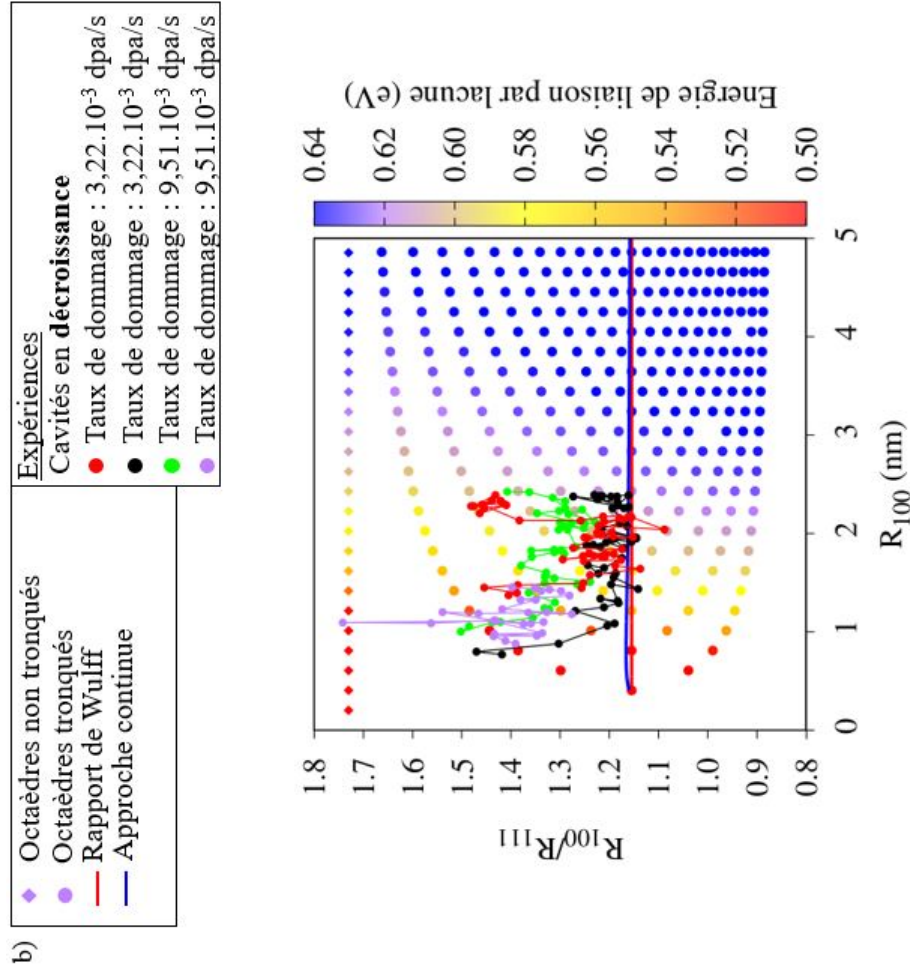
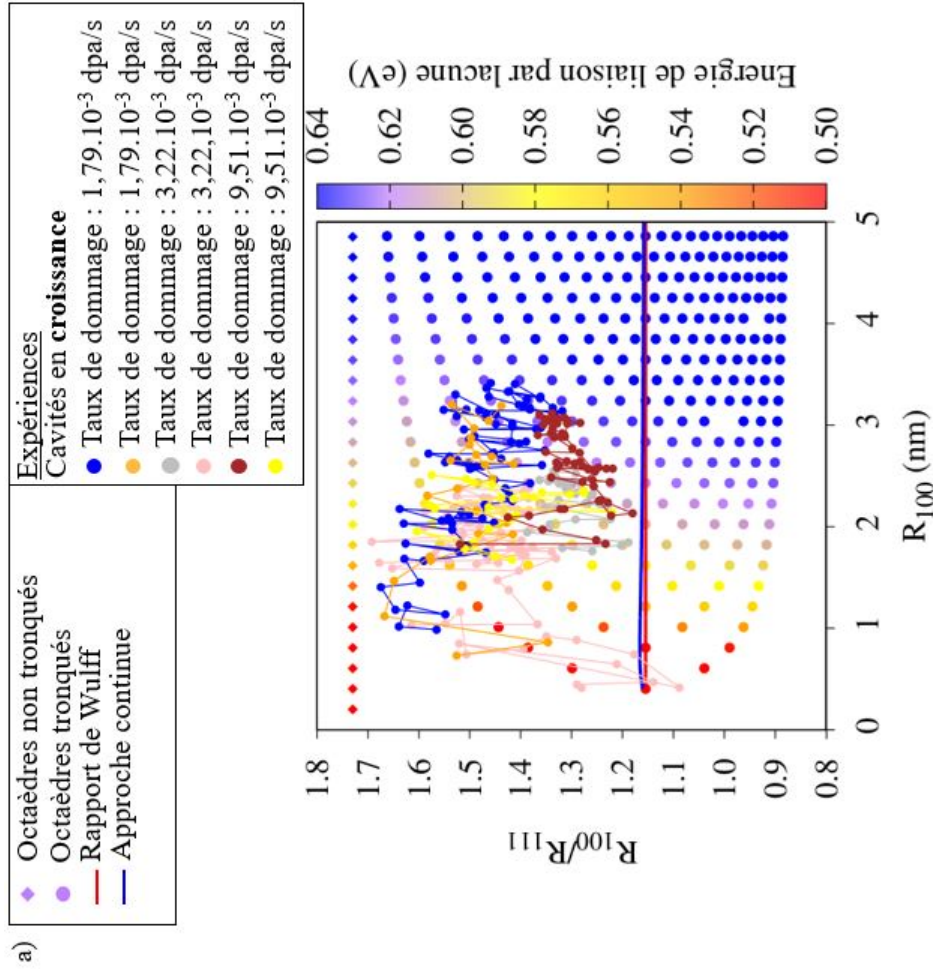


FIGURE 5.1 – a) Rapports R_{100}/R_{111} de six cavités en croissance pour un taux de dommage de $9,51.10^{-3}$ dpa/s. b) Rapports R_{100}/R_{111} de quatre cavités en décroissance pour un taux de dommage de $9,51.10^{-3}$ dpa/s. Les cavités du modèle sont représentées par les marqueurs de couleur. Les valeurs sont données en fonction du rayon R_{100} des cavités. L'énergie de liaison par lacune est donnée par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge. La courbe bleue représente les cavités les plus stables d'après l'approche continue.

Les cavités en décroissance représentées sur la figure 5.1 b) semblent présenter un équilibre local, car les rapports R_{100}/R_{111} sont proches de l'approche continue développée par le modèle. Dans un premier temps, nous étudions les formes adoptées *in situ* par la cavité lors de la croissance et de la décroissance puis nous confrontons les formes régulières déterminées dans le paragraphe 4.2.1 au modèle d'octaèdre discret.

La figure 5.2 représente le rapport moyen pris par une cavité en croissance puis en décroissance en fonction de R_{100} pour un taux de dommage de $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 12 cavités². La figure 5.3 donne le rapport moyen pris par deux cavités en croissance puis en décroissance en fonction de R_{100} pour un taux de dommage de $3,22 \cdot 10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant de 4 à 7 cavités³. La croissance de chaque cavité est représentée en vert, la décroissance de chaque cavité est représentée en noir.

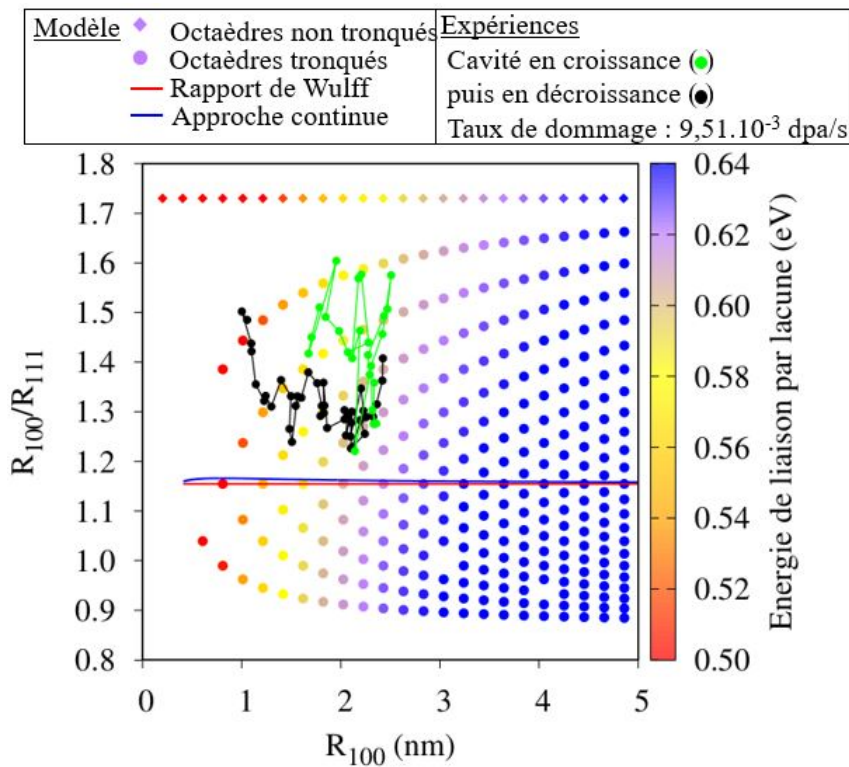


FIGURE 5.2 – Rapports R_{100}/R_{111} d'une cavité en croissance (vert) et en décroissance (noir) et des cavités du modèle (marqueurs de couleur) en fonction de leur nombre de lacunes. L'énergie de liaison par lacune pour les cavités du modèle est donné par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge et la courbe bleue représente les cavités les plus stables d'après l'approche continue.

Lors de la croissance de la cavité, les rapports R_{100}/R_{111} moyens sont élevés et sont dispersés. Les flux de défauts ponctuels sont importants, et il semble que la cavité n'ait pas le temps de se réarranger pour adopter les formes régulières du modèle. Les rapports oscillent autour des rapports associés aux configurations magiques des octaèdres réguliers. Notons que les rapports R_{100}/R_{111} des configurations magiques sont éloignés entre $ntr=0$ et $ntr=1$, d'où la dispersion des rapports mesurés.

2. Dans le cas de forts taux de dommage, la densité de cavité est importante, et l'étude sur une cavité isolée n'est pas possible.

3. Les cavités évoluent au cours du temps, apparaissent et disparaissent sous irradiation, d'où le nombre de cavités qui varie.

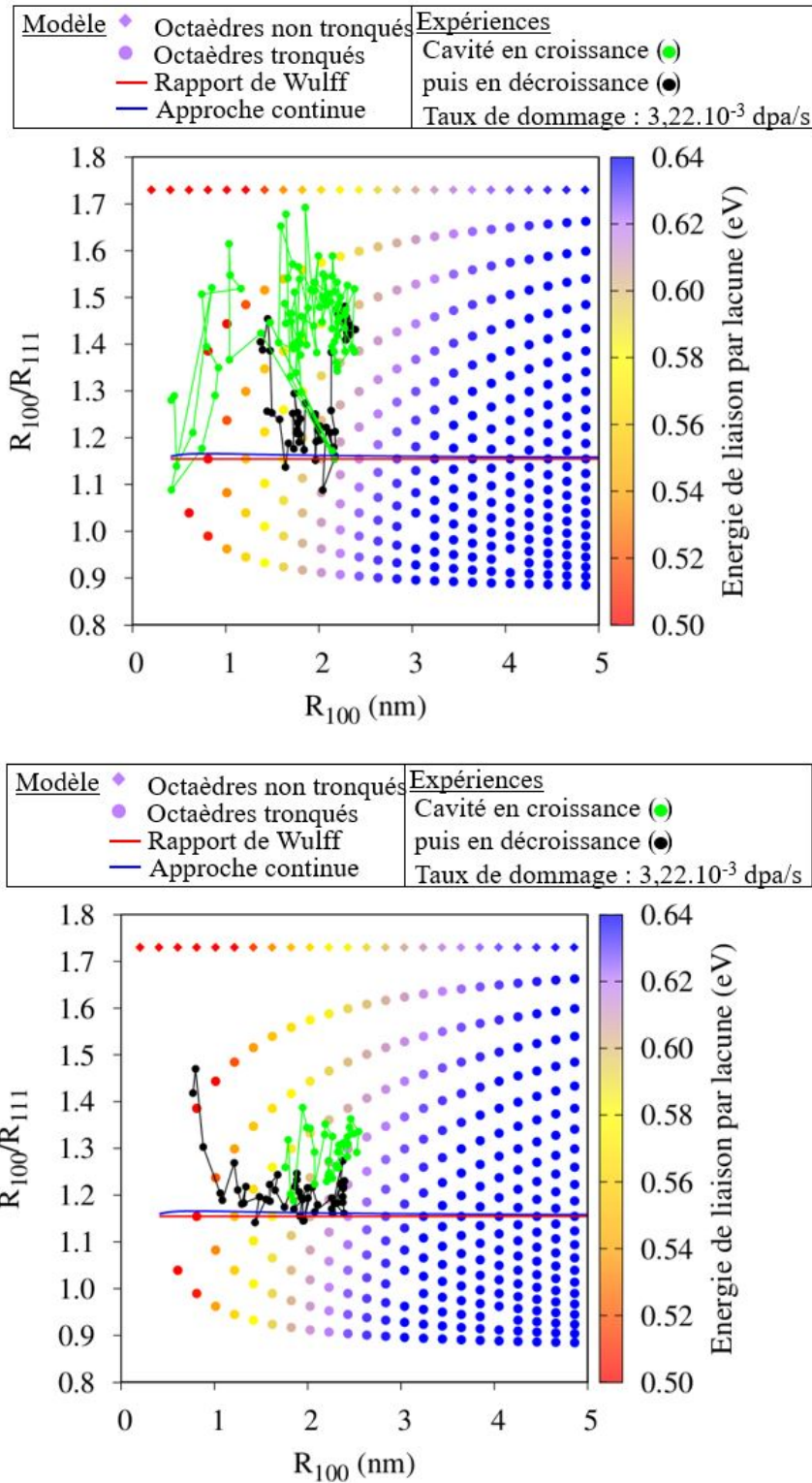


FIGURE 5.3 – Rapports R_{100}/R_{111} de deux cavités en croissance (vert) puis en décroissance (noir) et des cavités régulières du modèle (marqueurs de couleur) en fonction de leur nombre de lacunes. L'énergie de liaison par lacune pour les cavités du modèle est donné par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge. La courbe bleue représente les cavités les plus stables d'après l'approche continue.

Ces grandes dispersions pourraient être dues à un effet du flux de défauts ponctuels lors de la croissance et la décroissance de la cavité. Sous irradiation, la croissance et la décroissance des cavités sont régies par les flux de lacunes et d'interstitiels absorbés et émis par les cavités. Lors de la croissance, le nombre de lacunes absorbées est supérieur au nombre d'interstitiels absorbés par la cavité. Si le temps pour équilibrer la forme de la cavité est supérieur au temps d'absorption des lacunes, alors la cavité croît sans pouvoir équilibrer sa forme. L'énergie de liaison des lacunes sur les surfaces $\{111\}$ est plus importante que sur les surfaces $\{100\}$ (les lacunes "coûtent" moins chers en surface $\{111\}$ d'après le tableau 3.9), les lacunes se positionneraient préférentiellement sur ces surfaces et privilégieraient ainsi des formes non régulières caractérisées par une prédominance des surfaces $\{111\}$ et un rapport R_{100}/R_{111} élevées, c'est-à-dire des formes d'octaèdres peu tronquées. Cependant, les trajectoires de R_{100}/R_{111} au cours d'une cinétique de croissance sont des trajectoires très corrélées : la cavité oscille d'une forme à l'autre en formant des sites de surface $\{111\}$, puis $\{100\}$, puis $\{111\}$. La tendance à former des surfaces $\{100\}$ peut être due à la force motrice thermodynamique qui tend à ramener la cavité vers sa forme d'équilibre, ou au moins vers sa forme régulière la plus proche.

Il est également important de prendre en compte le caractère anisotrope des flux de défauts ponctuels se dirigeant vers la cavité. Récemment, Carpentier *et al.* [167] ont montré par calculs OKMC dans le cas d'une cavité sphérique et en prenant en compte les interactions élastiques des objets que les lacunes sont absorbées préférentiellement par la cavité dans des directions $\{100\}$ tandis que les interstitiels sont absorbés préférentiellement dans les directions $\langle 111 \rangle$. Ces effets sont importants pour de faibles tailles de cavités ($R=1$ nm) puis diminuent avec la taille. En considérant les flux d'interstitiels et de lacunes équivalents, les lacunes stabiliseraient les surfaces $\{100\}$ et les interstitiels déstabiliseraient les surfaces $\{111\}$ à petite taille. Il serait intéressant, dans le cas d'une cavité de forme octaédrique, d'étudier le caractère anisotrope de ces flux et son effet éventuel sur les formes adoptées par la cavité.

La transition entre la croissance et la décroissance de la cavité induit une diminution brutale des rapports R_{100}/R_{111} . Juste avant la décroissance, le flux net de défauts ponctuels est nul, et la cavité a sans doute un peu plus de temps pour se réarranger et se mettre à l'équilibre. La mise à l'équilibre de la cavité est très rapide.

Lors de la décroissance de la cavité, les rapports oscillent toujours entre les configurations régulières du modèle, en raison des flux de défauts qui sont absorbés et émis par la cavité. Les valeurs sont cependant moins dispersées car les rapports des configurations magiques explorées pendant la décroissance sont plus proches pour les grandes troncatures ($1 \leq ntr \leq 5$) que pour les faibles troncatures ($0 \leq ntr \leq 1$) lors de la croissance. Notons que le couplage entre la dispersion des rapports expérimentaux et l'écart entre les rapports associés aux configurations magiques configurations régulières est observé sur toutes les figures.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de Zhang *et al.* [17]. Dans leur étude, des cavités sont créées par trempe puis sont soumises à un flux de défauts ponctuels sous irradiation. Le rapport R_{100}/R_{111} diminue durant la décroissance de la cavité jusqu'à une valeur stable $R_{100}/R_{111}=1,06 \pm 0,04$ nm puis la cavité diminue en taille de façon isotrope. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'émission des lacunes par les surfaces prédominantes. Nous observons le même phénomène, *i.e.* une diminution brutale du rapport des rayons puis une diminution en taille isotrope de la cavité (le rapport R_{100}/R_{111} reste quasi-constant au cours de la décroissance avec une faible dispersion des valeurs).

Pour toutes les cavités étudiées, le rapport R_{100}/R_{111} augmente brutalement avant la dissolution de la cavité. Les surfaces $\{111\}$ sont alors favorisées et la cavité devient peu tronquée. A notre connaissance, ce résultat n'a jamais été observé précédemment. Ce résultat est en désaccord avec l'approche continue, qui montre que la cavité la plus stable stabilise seulement légèrement les surfaces $\{111\}$ ($R_{100}/R_{111}(\text{max}) = 1,19$). L'approche continue n'est cependant pas valide pour les faibles tailles de cavités. Ce résultat peut aussi avoir une explication cinétique. Lors de la décroissance, les cavités ont un rapport constant et se réarrangent pour stabiliser à la fois les surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$. La décroissance se poursuit, et la cavité possède de moins en moins de lacunes pour stabiliser les surfaces $\{100\}$. En effet, l'énergie de liaison des lacunes sur les surfaces $\{111\}$ est plus importante que sur les surfaces $\{100\}$ (tableau 3.9). Il est donc plus facile d'un point de vue énergétique d'enlever les lacunes des surfaces $\{100\}$ que des surfaces $\{111\}$. A $ntr=1$, il ne reste qu'une lacune par surface $\{100\}$. Les surfaces $\{111\}$ étant les surfaces de plus basse énergie, la cavité adopte des configurations stabilisant ces surfaces pour minimiser son énergie. La cavité en décroissance se dissout alors totalement dans la matrice, sous l'effet du flux net continu d'interstitiels et de sa faible énergie de liaison par lacune. Les cavités de petite taille pourraient donc disparaître par un mécanisme thermique d'évaporation des lacunes en privilégiant l'évaporation des lacunes de surface $\{100\}$.

La confrontation entre le modèle et l'approche cinétique développée dans cette partie est d'une importance cruciale. Elle peut en effet permettre de déterminer les configurations que vont adopter les cavités en croissance comme en décroissance.

La figure 5.4 représente deux cavités en croissance dans une zone contenant ces deux cavités (marqueurs rouge et orange) pour un taux de dommage de $1,79.10^{-3}$ dpa/s et deux cavités en décroissance (marqueurs bleu clair et bleu foncé) pour un taux de dommage de $9,51.10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 12 cavités.

Dans une même zone et pour un même taux de dommage, les cavités suivent le même comportement, en croissance et en décroissance. De plus, toutes les caractéristiques observées précédemment sur les figures de croissance et décroissance des cavités sont retrouvées. En particulier, la corrélation entre la dispersion des rapports et l'amplitude de la troncature (paramètre ntr) est vérifiée.

La figure 5.5 représente deux cavités en croissance, dont une cavité en croissance pour un taux de dommage de $1,79.10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 2 cavités (en rouge) et une cavité en croissance pour un taux de dommage de $9,51.10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 12 cavités (en violet). Les rapports de la cavité (2) sont plus proches de la courbe de l'approche continue (et donc de la forme d'équilibre) que les rapports de la cavité (1). La différence de taux de dommage ne permet pas d'expliquer ces résultats. En effet, plus le taux de dommage est important, plus le flux de lacunes net absorbées par la cavité devrait être important. La cavité (1) étant à plus faible taux de dommage, elle devrait adopter des rapports plus proches de l'approche continue que la cavité (2). Cependant, ce raisonnement n'est valide que dans le cas où les deux cavités sont isolées. L'environnement des cavités semble jouer un rôle intervenir. En effet, la cavité (1) est plus isolée que la cavité (2) qui est dans une zone contenant 12 cavités. Par conséquent, le flux net de lacunes absorbées par la cavité (1) parce que pour la cavité (2) le flux de lacunes doit être partagé avec les cavités voisines. Ceci induit une vitesse de croissance plus faible de la cavité (2) que pour la cavité (1), comme décrit dans le paragraphe 4.4.3 et la cavité (2) adopte plus facilement une forme tronquée, car le temps disponible pour le réarrangement est plus important. Ce résultat doit cependant être confirmé. Pour cela, il faudrait déterminer les rapports R_{100}/R_{111} de deux cavités isolées dans deux zones pour deux taux de dommage différents.

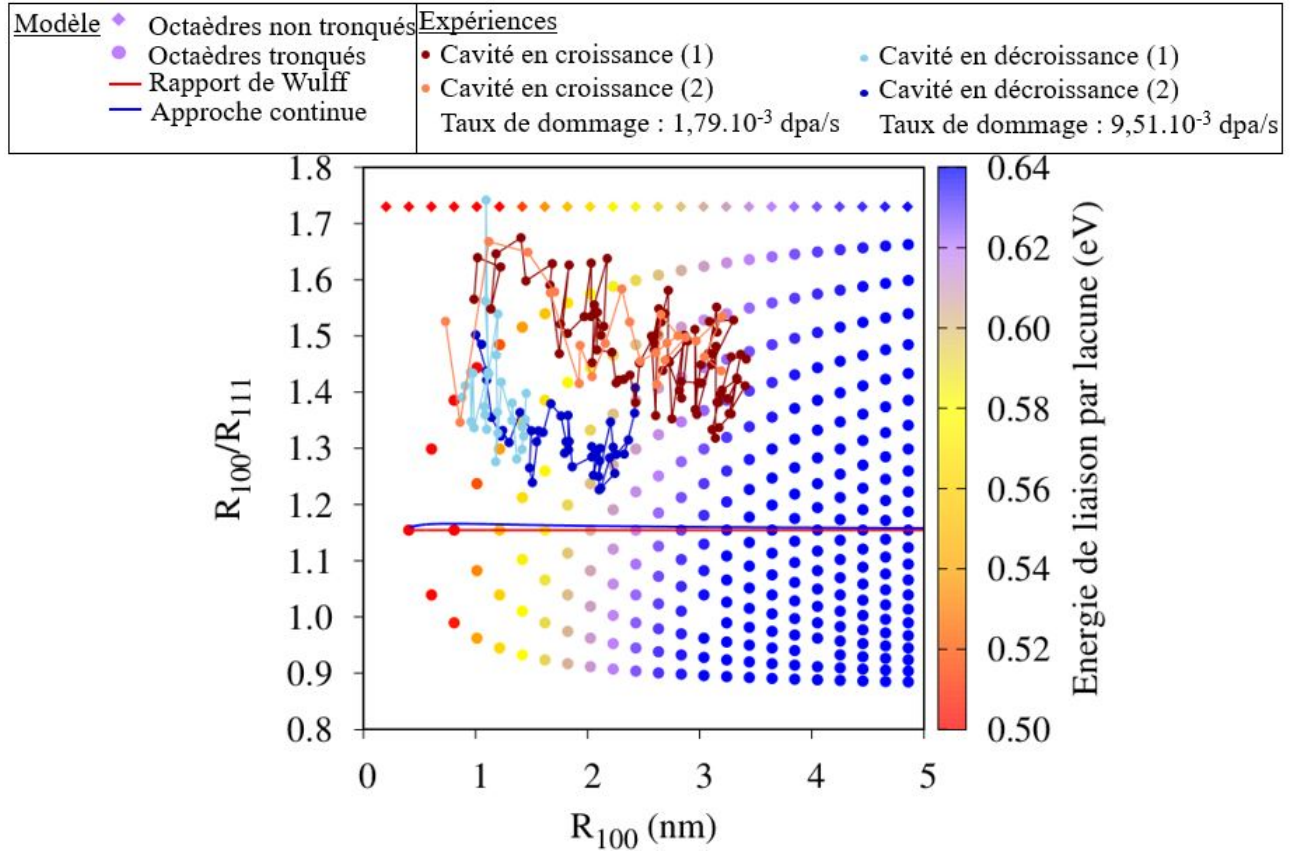


FIGURE 5.4 – Marqueurs rouges et oranges : Rapports R_{100}/R_{111} de deux cavités expérimentales en croissance pour un taux de dommage de $1,79 \cdot 10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 2 cavités. Marqueurs bleus clairs et foncés : Rapports R_{100}/R_{111} de deux cavités expérimentales en décroissance pour un taux de dommage de $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 12 cavités. Les cavités du modèle sont représentées par les marqueurs de couleur. Les valeurs sont données en fonction du rayon R_{100} des cavités. L'énergie de liaison par lacune pour les cavités du modèle est donnée par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge et la courbe bleue représente les cavités les plus stables d'après l'approche continue.

Caractérisation des formes régulières observées sous irradiation.

Nous souhaitons analyser les octaèdres tronqués et non tronqués réguliers obtenus expérimentalement sous irradiation à l'aide du modèle développé dans le chapitre 3. La mesure des rayons R_{100} et R_{111} nous permet, grâce au modèle thermodynamique des octaèdres développé dans le chapitre 3, d'obtenir une estimation du nombre total de lacunes n contenues dans la cavité (relations 3.43, 3.53, 3.54, 3.55). Nous pouvons ainsi comparer les formes de cavité à n fixé et conclure sur la stabilité relative de chacune. Les rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres tronqués (cercles) et non tronqués (losanges) des expériences d'irradiation aux électrons et du modèle sont représentés sur la figure 5.6 a) en fonction du nombre de lacunes. Afin d'observer plus précisément le comportement des cavités à faible taille, l'intervalle (1) est représenté sur la figure 5.6 b). Notons que $n = 8000$ et $n = 20000$ équivalent respectivement à un rayon $R_{100} \approx 3$ nm et 4 nm.

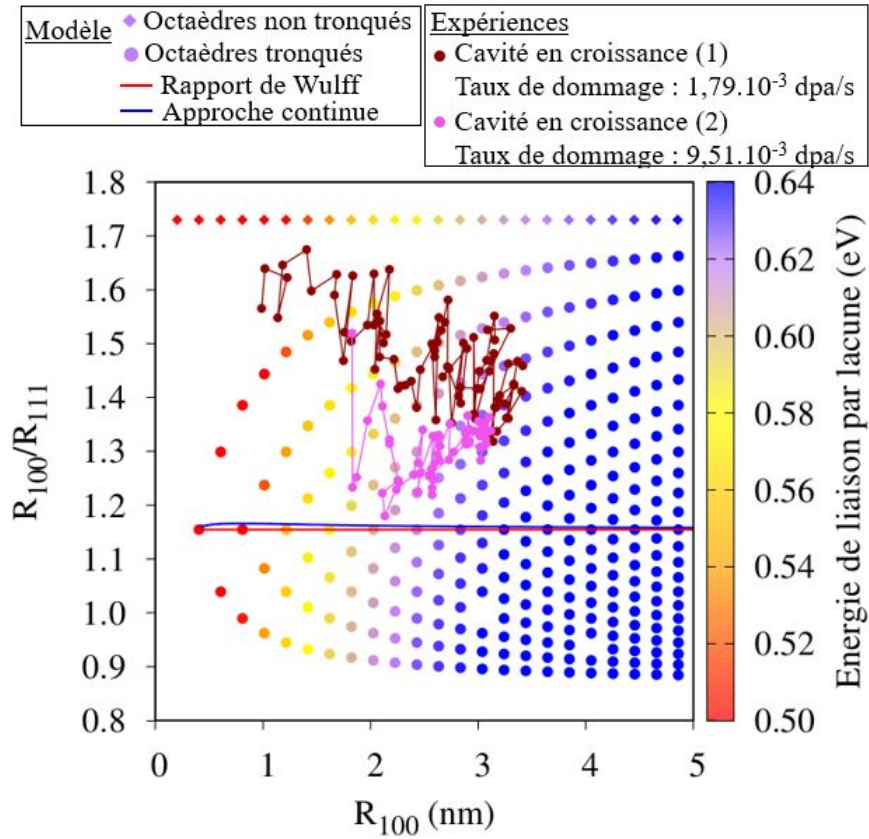


FIGURE 5.5 – Marqueurs rouges : Rapports R_{100}/R_{111} d’une cavité en croissance pour un taux de dommage de $1,79.10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 2 cavités. Marqueurs violets : Rapports R_{100}/R_{111} d’une cavité en croissance pour un taux de dommage de $9,51.10^{-3}$ dpa/s dans une zone contenant 12 cavités. Les cavités du modèle sont repr sent es par les marqueurs de couleur. Les valeurs sont donn es en fonction du rayon R_{100} des cavités. L’énergie de liaison par lacune pour les cavités du modèle est donn e par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge et la courbe bleue représente les cavités les plus stables d’après l’approche continue.

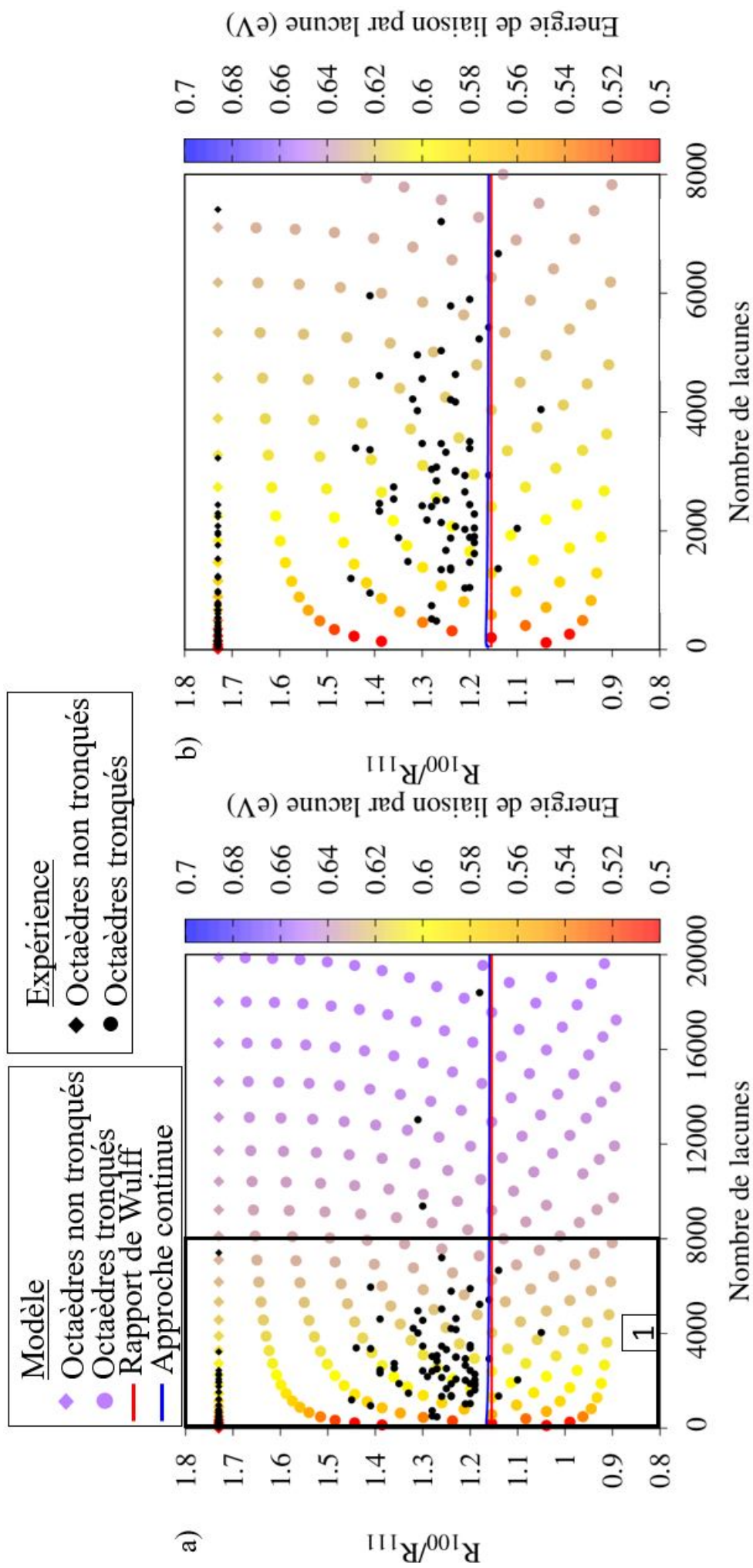


FIGURE 5.6 – Rapports R_{100}/R_{111} des cavités expérimentales (marqueurs noirs) et des cavités du modèle (marqueurs de couleur) en fonction du nombre de lacunes. L'énergie de liaison par lacune est donnée par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge et l'approche continue représentant les cavités les plus stables est représentée par la courbe bleue. $T=300K$. Taux de dommage : $1,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s.

Les octaèdres non tronqués et tronqués expérimentaux (marqueurs noirs) contiennent respectivement au maximum environ 7409 et environ 18392 lacunes. Les octaèdres non tronqués sont majoritairement observés à faible taille pour les configurations les moins stables (92% des octaèdres non tronqués ont un $n < 2000$ et 85% un $n < 1000$) tandis que les octaèdres tronqués sont observés à plus forte taille (72% des octaèdres tronqués ont un $n > 2000$ et 94% un $n > 1000$). Il y a donc un effet de taille fini. Cet effet est certainement dû à l'instabilité des configurations aux faibles tailles (couleurs chaudes), particulièrement à cause des effets de bords et de coins, d'*ad*atomes ou *ad*lacunes, d'impuretés et/ou des énergies de surface qui ne suivent pas forcément la forme de Wulff [125]. De plus, les octaèdres de faible nombre de lacunes ($n < 1000$), pour des raisons de contrainte géométrique du réseau, ne peuvent prendre que certaines configurations d'après le modèle parmi lesquelles la forme non tronquée. Les fluctuations associées aux changements de formes sont donc plus grandes aux petites tailles, ce qui peut expliquer la plus grande dispersion des formes adoptées par les cavités de petite taille. Dans les cavités de plus grande taille, des plans {100} se développent et les octaèdres s'approchent des configurations les plus stables représentées par l'approche continue (courbe bleue) et la forme de Wulff.

Notons que l'étude du modèle d'énergie libre montre que les petits amas ne suivent pas forcément la forme tronquée ou non tronquée (paragraphe 3.5.2). L'analyse des formes obtenues *via* le modèle d'énergie libre discret montre que les formes les plus stables sont des formes aplaties peu régulières principalement composées de surfaces {111}. Il est alors possible que les "octaèdres non tronqués" obtenus expérimentalement selon une seule direction soient des formes aplaties construites à partir de surfaces {111}. Dans ce cas, on comprend alors qu'un modèle d'octaèdre régulier ne réussisse pas à reproduire la stabilité de ces formes vis-à-vis des octaèdres tronqués. Une autre explication possible du désaccord entre l'expérience et le modèle pourrait provenir d'un champ élastique généré par la formation des coins et des bords de configurations très éloignées des configurations d'amas et de surface étudiées par DFT.

Les octaèdres expérimentaux présentent des rapports qualitativement proches à la fois des octaèdres réguliers du modèle et de la courbe de l'approche continue. Particulièrement, 75% des octaèdres tronqués sont compris dans l'intervalle $1,1 < R_{100}/R_{111} < 1,3$. Cependant, mêmes si quelques rapports R_{100}/R_{111} expérimentaux tombent parfaitement sur les rapports magiques déduits du modèle, la plupart ne correspondent pas parfaitement aux valeurs discrètes de cavité régulière du modèle. Cette différence peut être due à plusieurs facteurs tels que :

- l'incertitude de mesure expérimentale sur les distances R_{khl} ($\pm 0,10$ nm) et donc sur les rapports R_{100}/R_{111} ($\pm 0,07$) et sur le nombre de lacunes que l'on déduit de ces rayons (relations 3.54 et 3.55).

- des formes expérimentales qui ne sont pas des octaèdres parfaits. Bien que les cavités choisies soient les plus régulières possibles, les deux distances R_{100} (ou R_{110}) mesurées peuvent être légèrement différentes. Rappelons que le modèle ne considère que les cavités régulières et ne prend pas en compte une réduction possible de la symétrie des cavités. De plus, une incertitude existe toujours sur la forme 3D des cavités, qui sont observées uniquement selon une projection 2D. Cela peut également générer une erreur sur l'estimation du nombre de lacunes dans la cavité. Une perspective intéressante serait d'étendre le modèle et de modéliser les cavités déformées selon certaines directions, par ajout de plans successifs ou par la présence d'*ad* atomes et/ou *ad* lacunes.

Notons que 67 des 71 octaèdres tronqués ont des rapports R_{100}/R_{111} au-dessus de la courbe de l'approche continue et sont donc moins tronqués que les octaèdres les plus stables déduits du modèle continu (figure 3.23). Cela est expliqué par le fait que les cavités expérimentales sont de faible taille et que l'approche continue n'est pas forcément valide pour des nombres de lacunes aussi faibles. En effet, une partie du caractère discret des cavités échappe au modèle continu qui suppose que le nombre de lacunes n est un réel. Plus précisément, l'approche continue est basée sur la détermination de la configuration la plus stable à nombre de lacunes fixé. Seules les configurations situées sur la courbe bleue sont, en théorie, les plus stables. Entre ces configurations stables, les cavités n'ont pas d'autre choix que de prendre des configurations d'octaèdres réguliers qui s'écartent du modèle continu, ou de prendre des formes irrégulières. Pour pouvoir étudier plus rigoureusement ces cavités, il faudrait prendre en compte toutes les configurations irrégulières et développer un modèle cinétique qui inclut l'ensemble des mécanismes (ajout d'*ad*lacunes isolées ou par bloc,...) pour passer d'une configuration à l'autre dans un régime de croissance et dans un régime de décroissance. De plus, les événements ne se limitent pas à l'ajout d'*ad*lacunes, de facettes entières ou d'interstitiels. On pourrait également étudier expérimentalement l'évolution d'une cavité en haute résolution sous irradiation aux électrons, avec une caméra permettant une prise d'image très rapide, de façon à obtenir toutes les configurations adoptées par la cavité en croissance et en décroissance. Une perspective intéressante à ce travail serait de créer des cavités expérimentales plus grandes et de vérifier que les rapports s'approchent de la courbe de l'approche continue et donc du rapport de Wulff pour de plus grandes tailles de cavités.

Une autre explication à cet écart proviendrait d'une stabilisation des énergies de bords par des impuretés ou des *ad*lacunes, modifiant les énergies de bord et donc la prédiction de l'approche continue (figure 3.26).

Etude sur la probabilité d'apparition des octaèdres non tronqués

La probabilité d'obtenir un amas non tronqué par rapport à l'amas tronqué le plus stable à nombre de lacunes constant a été déterminée dans le paragraphe 3.4.1. Cette probabilité montre que l'octaèdre tronqué est toujours l'amas le plus stable. Cependant, des octaèdres non tronqués ont été observés pendant les irradiations. Des hypothèses ont déjà été émises sur leur observation, et ne seront pas rappelées ici. La probabilité d'apparition de chaque forme pour un intervalle de 500 lacunes est calculée comme :

$$\begin{aligned} P_{nt} &= \frac{n_{nt}}{n_{nt} + n_t} \\ P_t &= \frac{n_t}{n_{nt} + n_t} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Avec n_{nt} et n_t les nombres respectifs d'octaèdres non tronqués et tronqués, P_{nt} la probabilité d'apparition d'un octaèdre non tronqué et P_t la probabilité d'apparition d'un octaèdre tronqué. Les probabilités sont représentées sur la figure 5.7 a). Le nombre d'octaèdres tronqués et non tronqués utilisés dans le calcul des probabilités sont représentés sur la figure 5.7 b).

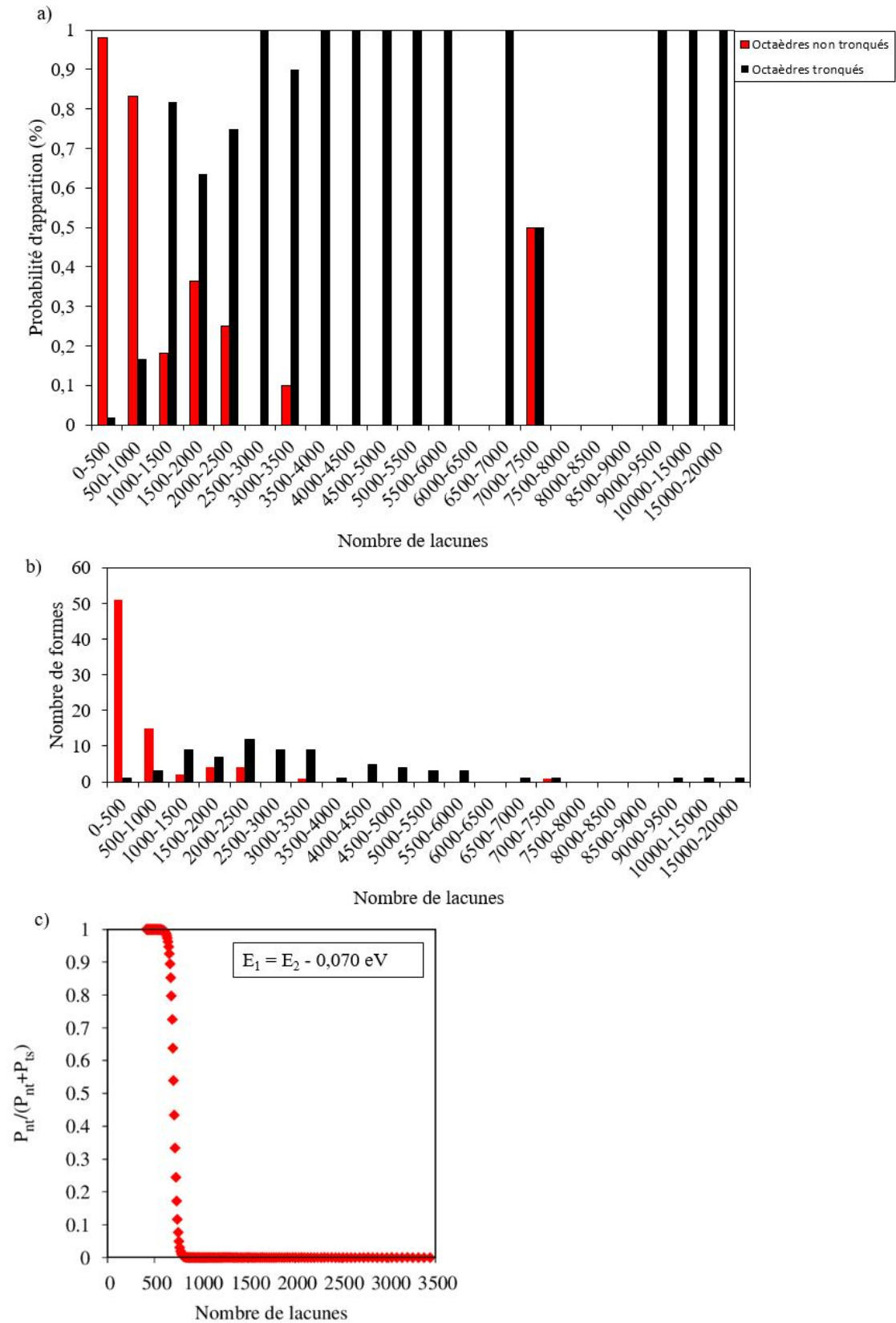


FIGURE 5.7 – a) Probabilité d'apparition, b) nombre de configurations des octaèdres non tronqués et tronqués d'après les observations expérimentales. Les configurations ont été obtenues en axe [100] et c) effet de la variation de l'énergie des lacunes de bords sur la probabilité d'apparition des octaèdres non tronqués par rapport aux cavités tronquées les plus stables. E_1 est l'énergie de bord d'une lacune entre deux surfaces {111}, E_2 est l'énergie de bord d'une lacune entre une surface {111} et une surface {100}. $E_1 = E_2 - 0,07 \text{ eV}$.

La probabilité d'avoir des octaèdres non tronqués diminue avec le nombre de lacunes composant l'amas. En dehors d'une cavité octaédrique non tronquée contenant entre 7000 et 7500 lacunes, les octaèdres non tronqués apparaissent pour de faibles nombres de lacunes ($n < 2500$) avec une forte probabilité d'apparition pour $n < 1000$. Cela semble en contradiction avec le modèle qui prédit que la probabilité de la forme non tronquée **par rapport à la forme octaédrique tronquée la plus stable** est très faible. Cependant, nous avons montré qu'une très petite variation des énergies de bord peut induire de grandes disparités de forme. C'est pourquoi nous proposons de nous appuyer sur les observations expérimentales de la probabilité d'apparition des formes non tronquées par rapport aux octaèdres tronqués pour "mesurer" la différence des énergies de bords (figure 5.7 a)). Le résultat est présenté sur la figure 5.7 c).

Une différence d'énergie $E_2 - E_1 = 0,07$ eV permet de reproduire de façon satisfaisante les observations expérimentales, c'est-à-dire une chute brutale de l'apparition des formes octaédriques non tronquées pour $n \approx 1000$ lacunes.

Nous proposons de vérifier ce résultat en nous appuyant sur les cinétiques de décroissance expérimentales des cavités (figure 5.8) et sur les rapports R_{100}/R_{111} des octaèdres tronqués observés expérimentalement (figure 5.9).

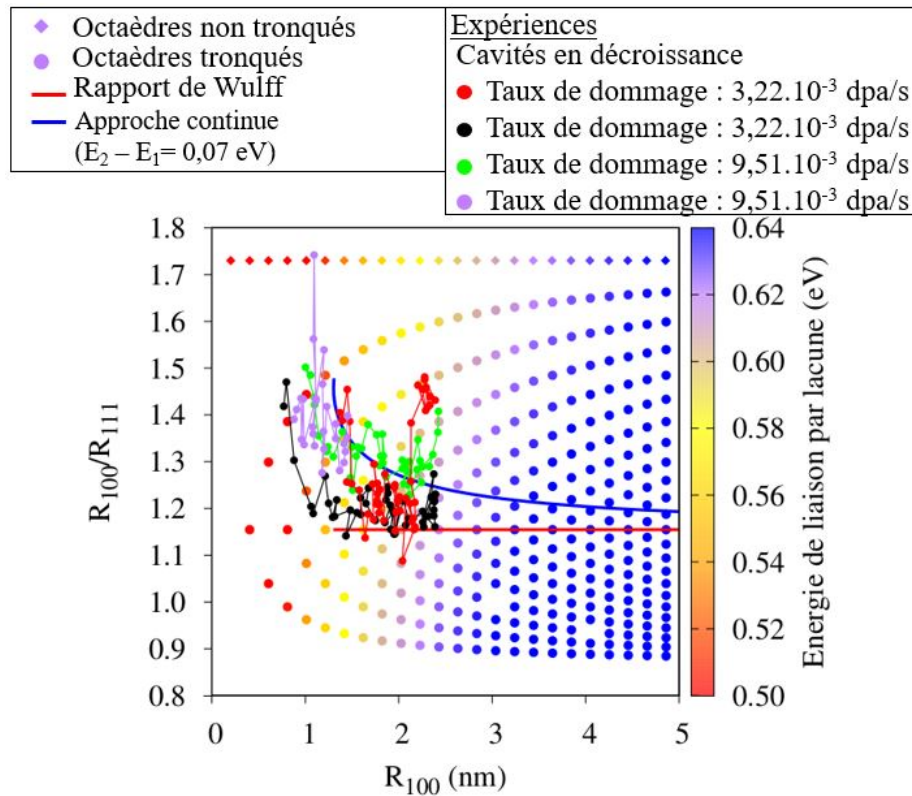


FIGURE 5.8 – Marqueurs rouges et noirs : Rapports R_{100}/R_{111} de deux cavités en décroissance pour un taux de dommage de $3,22 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Marqueurs violets et verts : Rapports R_{100}/R_{111} de deux cavités en décroissance pour un taux de dommage de $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Les cavités du modèle sont représentées par les marqueurs de couleur. Les valeurs sont données en fonction du rayon R_{100} des cavités. L'énergie de liaison par lacune pour les cavités du modèle est donnée par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge. La courbe bleue représente les cavités les plus stables d'après l'approche continue **et une différence entre les énergies des lacunes de bords $E_2 - E_1 = 0,070$ eV.**

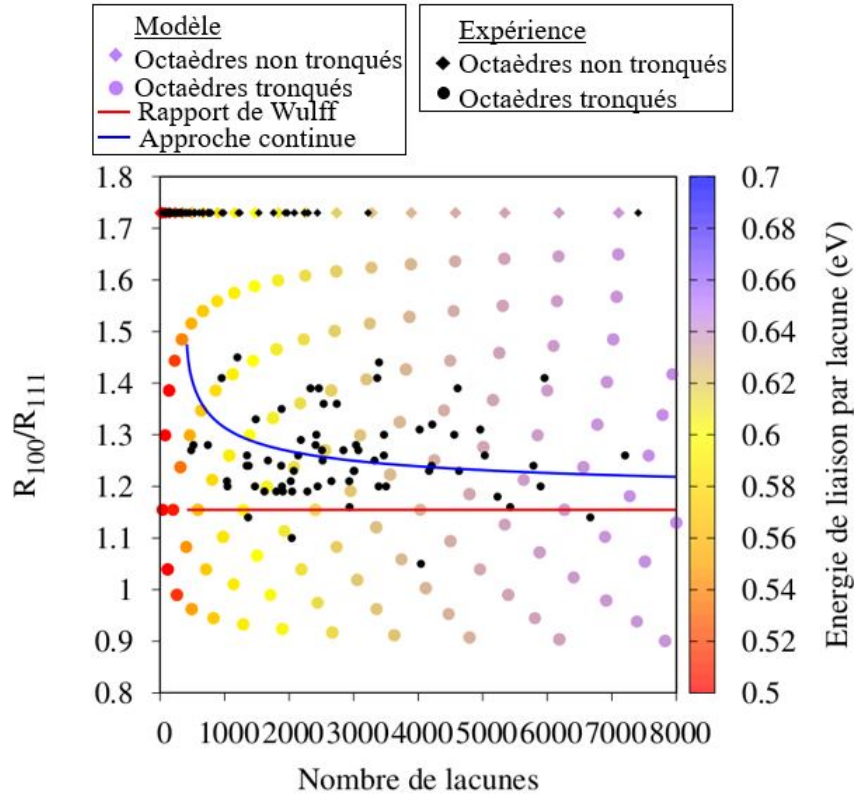


FIGURE 5.9 – Rapports R_{100}/R_{111} des cavités expérimentales (marqueurs noirs) et des cavités du modèle (marqueurs de couleur) en fonction du nombre de lacunes. L'énergie de liaison par lacune est donnée par le code couleur. Le rapport R_{100}/R_{111} de Wulff est représenté par la courbe rouge. La courbe bleue représente les cavités les plus stables d'après l'approche continue **et une différence entre les énergies des lacunes de bords $E_2 - E_1 = 0,070$ eV. $T = 300$ K. Taux de dommage : $1,51-9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s.**

Le nouveau modèle montre un très bon accord à la fois avec les cinétiques de décroissance et les formes régulières expérimentales. Notons que les allers-retours entre le modèle et les observations expérimentales permettent de donner une estimation de la différence entre les énergies de bord. Cependant, il n'est pas possible d'obtenir une valeur absolue des énergies de bords, ce qui ne donne pas assez d'informations pour établir un ajustement du modèle d'énergie de liaison des petits amas.

Cavité en forme de croix

Nous avons observé pour des tailles très petites des cavités sous la forme de croix. L'apparition de ce type de forme de cavité est surprenant parce que c'est une forme bordée uniquement par des surfaces $\{100\}$, comme représenté sur la figure 4.4 a). Les surfaces $\{100\}$ ne sont pas les surfaces les plus favorables dans l'aluminium [144] et une forme en trois dimensions de croix avec des pointes allongées dans les directions $\langle 100 \rangle$ demanderait beaucoup d'énergie de la part des bords et des coins, comme représenté sur la figure 4.4 d).

Cependant, les récents résultats de Carpentier *et al.* obtenus sur l'anisotropie des flux de défauts ponctuels [167] pourraient expliquer l'apparition de cette forme. Ces auteurs ont calculé les flux d'interstitiels et de lacunes vers des cavités sphériques de différents rayons. Pour un modèle de cavité sphérique de rayon 1 nm, les lacunes entrent préférentiellement par les pôles $\{100\}$ de la cavité et l'absorption des interstitiels se fait par les surfaces $\{111\}$ (fig 5.10 a)). En

revanche, pour une cavité sphérique de rayon 5 nm, la direction d'absorption sur la surface de la cavité est uniforme pour les lacunes et les interstitiels (fig 5.10b)). Cela est en accord avec les observations expérimentales de cette thèse, qui n'ont pas mis en évidence de formes de croix pour $R_{100} > 1,8$ nm. Une autre piste intéressante serait de considérer la possible formation des structures ordonnées de lacunes et d'interstitiels qui adoptent naturellement une forme de croix tridimensionnelle mises en évidence par l'étude DFT. En effet, même si elles s'avèrent moins liantes que les amas de lacunes purs, il peut être intéressant pour le système de former ces amas mixtes dans une solution solide en lacunes et interstitiels pour contribuer à l'élimination des interstitiels qui ont un coût en énergie plus grand que celui des lacunes.

Enfin, il est intéressant d'appliquer le modèle développé dans le paragraphe 3.2.2 aux formes de croix, afin de déterminer leur stabilité relative par rapport aux autres formes régulières. Cette étude est détaillée dans l'annexe I et semble montrer que les croix ne sont pas stables comparées aux octaèdres tronqués et non tronqués.

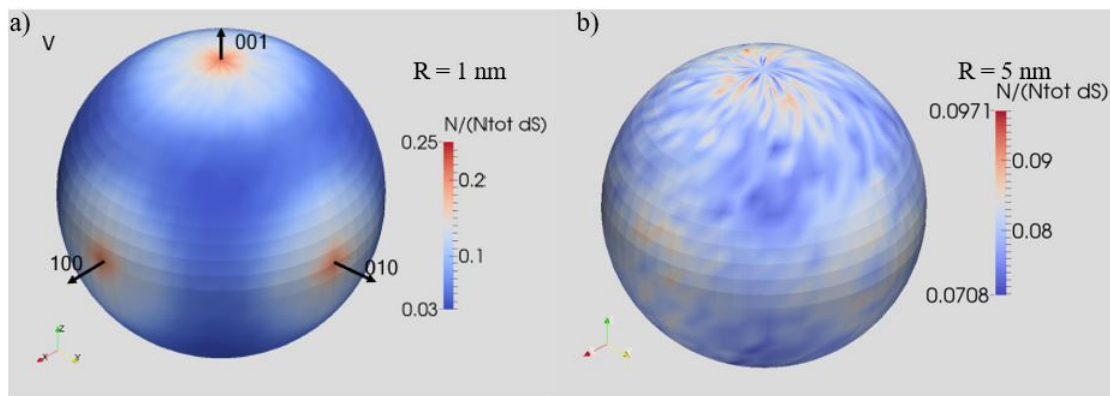


FIGURE 5.10 – a) et b) Flux de lacunes calculés respectivement pour une cavité de rayon = 1 nm et de rayon 5 nm. L'échelle représente le nombre de lacunes absorbées [167].

5.2 Germination des cavités

L'utilisation du modèle développé dans le paragraphe 3.6 du chapitre 3 (figures 3.33 et 3.34) permet une comparaison avec les expériences menées dans le chapitre 4.2. Il permet notamment de déterminer le temps d'incubation et le taux de germination théorique des cavités formées sous irradiation aux électrons **à température ambiante ($T = 300$ K)**. Dans le chapitre 3, la force motrice de germination des cavités a été estimée en considérant des efficacités d'absorption Z constantes. Ces coefficients dépendent en réalité des densités et des rayons des défauts étendus. Nous proposons dans cette partie de déterminer les efficacités d'absorption Z dans nos conditions expérimentales afin d'en déduire le rapport des taux de capture des lacunes et des interstitiels $\beta_v(n)/\beta_i(n+1)$, ce qui permet d'obtenir une modélisation quantitative du temps d'incubation et du taux de germination.

Les taux de capture (relations 3.110) et la relation entre les termes $D_i C_i$ et $D_V C_V$ (équation 3.108) dépendent des densités et des rayons moyens de défauts étendus qui évoluent sous irradiation. Les données expérimentales utilisées pour estimer les efficacités d'absorption sont répertoriées dans le tableau 5.1. Deux approches permettent de calculer les coefficients d'absorption Z : les méthodes analytiques et la méthode de Monte-Carlo cinétique (OKMC).

TABLEAU 5.1 – Données expérimentales utilisées pour estimer les efficacités d’absorption des différents défauts. L’irradiation a été menée pour un taux de dommage de $1,51.10^{-3}$ dpa/s pour une épaisseur d’échantillon de 47 nm. La densité de boucles et de cavités correspondent aux densités maximales observées durant l’irradiation. La taille moyenne des cavités est extraite de l’image associée à la densité maximale.

Défaut	Rayon (nm)	Densité (m^{-3})
Cavités	3	$9,42.10^{22}$
Boucles	12	$3,53.10^{22}$

Modèle analytique de Z

Pour obtenir une première estimation des Z , nous utilisons la formule déterminée par T. Jourdan pour les boucles de dislocation [22] à partir d’une analogie avec un potentiel électrostatique [188]. Cette expression considère que la boucle est immergée dans un milieu infini.

$$Z_{R \rightarrow \infty}^{boucle} = \frac{2\pi \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_{capt}}{r_b} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{8r_b}{r_{capt}} \right) - \frac{3}{2} \right] \right\}}{\ln \left(\frac{8r_b}{r_{capt}} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{r_{capt}}{r_b} \right)^2 \left\{ \left[\ln \left(\frac{8r_b}{r_{capt}} \right) \right]^2 - \ln \left(\frac{8r_b}{r_{capt}} \right) - \frac{5}{4} \right\}}, \quad (5.2)$$

avec r_{capt} et r_b respectivement le rayon de capture et le rayon moyen de la boucle. r_{capt} correspond à $2b$ avec b le vecteur de Burgers de la boucle de dislocation de type $\langle 111 \rangle$ ($b = a/\sqrt{3}$ avec a le paramètre de maille de l’aluminium).

Les interactions élastiques sont prises en compte en remplaçant r_c par r_c^{eff} , un rayon de capture effectif qui dépend du matériau, des coefficients de Bessel et des propriétés des défauts ponctuels [22]. La taille finie de la boucle de rayon R est prise en compte par la formule :

$$Z_R^{boucle}(Z(R \rightarrow \infty), r_b, R) = \frac{1}{\frac{1}{Z(R \rightarrow \infty)} - \frac{r_b}{2R}}, \quad (5.3)$$

avec la densité de boucles ρ_b qui s’écrit :

$$\rho_b = \frac{3}{4\pi R^3}. \quad (5.4)$$

Le nouveau calcul de Z prend donc en compte la densité de boucles de dislocation et les interactions élastiques.

Simulation OKMC

La méthode OKMC permet de prendre en compte de manière plus fine les interactions élastiques entre les défauts ponctuels et les défauts étendus. Carpentier *et al.* [167] ont calculé les coefficients d’absorption Z des cavités, des boucles et des dislocations droites. Ces calculs ont été réalisés pour une boucle de rayon maximum 10 nm et une densité de $1,1.10^{22}$ boucles/ m^3 . Ces valeurs sont très proches des données expérimentales. Nous prenons donc la densité de boucles comme $1,1.10^{22}$ boucles/ m^3 pour estimer $Z_{b,i}$. Les différentes Z calculés selon les deux méthodes sont données dans le tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 – Efficacités d’absorption des interstitiels (Z_i) et des lacunes (Z_v) pour différents puits et différentes méthodes.

Défaut	Rayon (nm)	Densité (m^{-3})	Z_i	Z_v	Méthode
Cavités	3	$9,22.10^{22}$	1,76	1,40	OKMC [167]
Boucles de dislocation	10	$1,10.10^{22}$	5,41	2,78	OKMC [167]
Cavités	3	$9,22.10^{22}$	1	1	Analytique [22]
Boucles de dislocation	12	milieu ∞	6,05	2,42	Analytique [22]

Les $Z_{i,v}$ des cavités pour les méthodes analytiques sont prises égales à 1, car l’interaction élastique entre les cavités et les défauts est négligée [22]. Nous pouvons alors calculer les rapports de taux de capture des défauts ponctuels selon les valeurs $Z_{i,v}$ obtenues pour chaque méthode d’après les relations 3.108 et 3.110. Les résultats des rapports de taux de capture selon chaque méthode sont répertoriés dans le tableau 5.3.

TABLEAU 5.3 – Rapports du taux de capture des interstitiels sur le taux de capture des lacunes pour les cavités selon la méthode utilisée.

Défauts	$\frac{\beta_{c,i}(n+1)}{\beta_{c,v}(n)}$	Méthode
Cavités et boucles	0,77	OKMC
Cavités et boucles	0,51	Analytique [22]

Les rapports des taux de capture varient selon la méthode utilisée. Nous souhaitons déterminer la taille du germe critique selon la méthode du paragraphe 3.6.1. Pour cela, il faut dans un premier temps avoir une estimation de la concentration de lacunes en sursaturation dans le matériau (noté $[V]_{exp}$) lors des expériences d’irradiation. Pour estimer la concentration de lacunes stationnaire, nous employons un modèle de cinétique chimique homogène. Si l’on ne prend pas en compte la recombinaison, la dérivée temporelle de la concentration en lacunes s’écrit :

$$\frac{d[V]_{exp}}{dt} = G - Z_{c,v}\rho_c 4\pi r_c D_V [V]_{exp} - Z_{b,v}\rho_b 2\pi r_b D_V [V]_{exp}, \quad (5.5)$$

où G est le taux de dommage (en dpa/s), $Z_{c,v}$ et $Z_{b,v}$, ρ_c et ρ_b , r_c et r_b sont respectivement les efficacités d’absorption des lacunes, les densités et les rayons moyens des cavités et des boucles.

En se plaçant dans l’état stationnaire, l’expression 5.5 s’annule et la concentration de lacunes s’écrit :

$$[V]_{exp} = \frac{G}{Z_{c,v}\rho_c 4\pi r_c D_V + Z_{b,v}\rho_b 2\pi r_b D_V}. \quad (5.6)$$

Les deux valeurs obtenues sont $[V]_{exp} = 1,47.10^{-4}$ (méthode OKMC) et $1,81.10^{-4}$ (méthode analytique). Ces valeurs ont été calculées pour un taux de dommage expérimental $G = 1,51.10^{-3}$ dpa/s pour lequel les densités et tailles des défauts ont été obtenus. Le coefficient D_V est le coefficient de diffusion de la lacune, défini comme :

$$D_V = D_0 \exp\left(-\frac{E^m(V)}{k_B T}\right), \quad (5.7)$$

avec D_0 le préfacteur du coefficient de diffusion ($=1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) obtenu à partir de résonance magnétique nucléaire [165] et $E^m(V)$ l'énergie de migration de la lacune ($E^m(V)=0,6 \text{ eV}$) [13, 38].

A partir du modèle de germination sous irradiation, nous déduisons le nombre de lacunes contenues dans le germe critique pour le modèle discret/continu et le modèle continu (paragraphe 3.6.1).

TABLEAU 5.4 – Nombre de lacunes du germe critique en fonction de la concentration de monomères de lacunes et du rapport des taux d'absorption des défauts ponctuels.

$\frac{\beta_{c,i}(n+1)}{\beta_{c,v}(n)}$	$[V]_{exp}$			
	Modèle discret/continu		Modèle continu	
	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$
	$n^{*'}_d$		$n^{*'}_c$	
0	4	4	6	4
0,51	4	4	6	6
0,77	7	7	7	7

Les n^* sont toujours supérieurs à $n^* = 4$, équivalent à un germe de rayon $r^*=0,25 \text{ nm}$. Les amas plus petits que cette taille critique ont une probabilité plus grande de se redissoudre dans la matrice d'aluminium, tandis que les amas plus grands que cette taille critique ont une probabilité plus importante de croître. **Les germes peuvent se former dans l'aluminium.** n^* augmente avec le rapport des taux de capture, ce qui signifie que les interstitiels inhibent la germination des cavités, en accord avec les résultats de Russel [152] et les résultats de la figure 3.32. Egalement, n^* diminue avec le taux de dommage et donc avec la concentration de lacunes.

Remarque : Le calcul de la concentration de lacunes produites par irradiation ne considère ni la recombinaison des défauts ni leur élimination sur les surfaces ou les joints de grain. Cette concentration est donc surestimée et le nombre de lacunes du germe critique est certainement plus important. Notons que le but de cette étude n'est pas d'apporter des valeurs absolues exactes mais de fournir une comparaison semi-quantitative entre les résultats du modèle et les observations expérimentales.

Les calculs OKMC prédisent un nombre de lacunes du germe critique entre 4 et 7 lacunes pour les taux de dommage expérimentaux à $T=300\text{K}$. En considérant les germes sphériques, le rayon des germes critiques est compris entre $r^*=0,25 \text{ nm}$ et $r^*=0,30 \text{ nm}$. Ces germes ne peuvent être visibles expérimentalement au microscope électronique en transmission. Une étude est menée sur 20 germes⁴ observés durant les expériences d'irradiation pour des taux de dommage de $1,79\text{-}9,51 \cdot 10^{-3} \text{ dpa/s}$ à température ambiante (25°C). Le rayon minimal observé est égal à $R_{100}=0,35 \text{ nm}$. Ces cavités se mettent ensuite à croître. Nous pouvons ainsi dire que le rayon critique extrait des expériences est inférieur à $0,35 \text{ nm}$. Notons que l'erreur sur la mesure est importante. Elle est estimée à 50% de la taille mesurée car le contraste autour de la cavité est très important pour les petites tailles de cavités. Cependant, les germes peuvent apparaître pour des rayons de germe critique égaux à la prédiction du modèle.

Le facteur de Zeldovich (Zeld), le taux de condensation (β^*), le temps d'incubation (τ) et le flux de germination (J_V^{st}) sont obtenus à partir des relations 3.120, 3.93, 3.96 et 3.90 et sont

4. Un germe est ici un amas lacunaire de rayon $R_{100}<1 \text{ nm}$ qui apparaît.

représentés sur les figures 5.11 et 5.12.

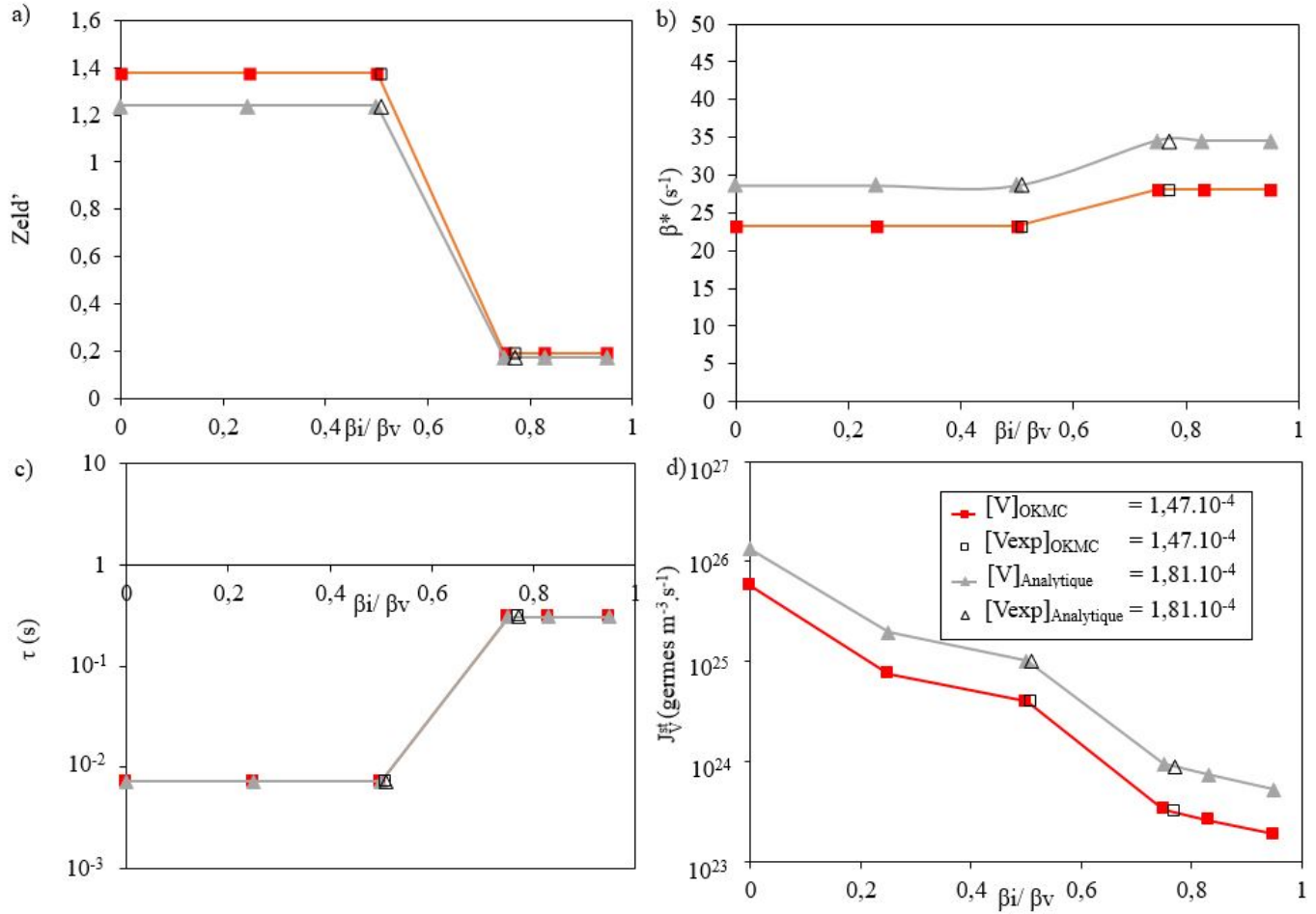


FIGURE 5.11 – Modèle discret/continu : a) Facteur de Zeldovich, b) taux de condensation, c) temps d'incubation et d) taux de germination des lacunes en fonction du rapport des taux d'absorption des défauts ponctuels et de la sursaturation en lacunes dans le matériau selon la méthode utilisée. Les marqueurs représentent respectivement les résultats obtenus à partir des efficacités d'absorption obtenues par la méthode OKMC (carrés) et par la méthode analytique (triangles). Les marqueurs vides représentent les prédictions du modèle dans les conditions expérimentales.

Le temps d'incubation obtenu par les modèles discret/continu et continu est compris entre 7.10^{-3} et 0,3 secondes. Le temps d'apparition expérimental des cavités dans les conditions d'irradiation correspondant au taux de dommage $1,51.10^{-3}$ dpa/s est $\tau = 13$ minutes (temps d'apparition des cavités lors de l'irradiation). Cependant, ce temps d'apparition ne correspond pas au temps d'incubation. Le temps d'incubation correspond au temps nécessaire pour que le taux de germination atteigne une valeur stationnaire, ceci à partir du moment où le réseau de boucles de dislocation a atteint son état stationnaire [152]. En réalité, il faut un certain temps pour que les boucles puissent se mettre à l'état stationnaire, puis que les germes et enfin les cavités puissent apparaître. Le temps expérimental correspondrait donc à la somme du temps d'incubation déterminé par le modèle de Russel et du temps nécessaire aux boucles pour se mettre à l'état stationnaire. Lors de nos expériences, ce dernier temps n'a pas pu être déterminé car les boucles se forment immédiatement sous le faisceau d'électrons et évoluent en permanence. Il est par conséquent difficile d'identifier le régime stationnaire des dislocations. Une autre difficulté provient des limites de résolution du MET. En considérant un temps d'appari-

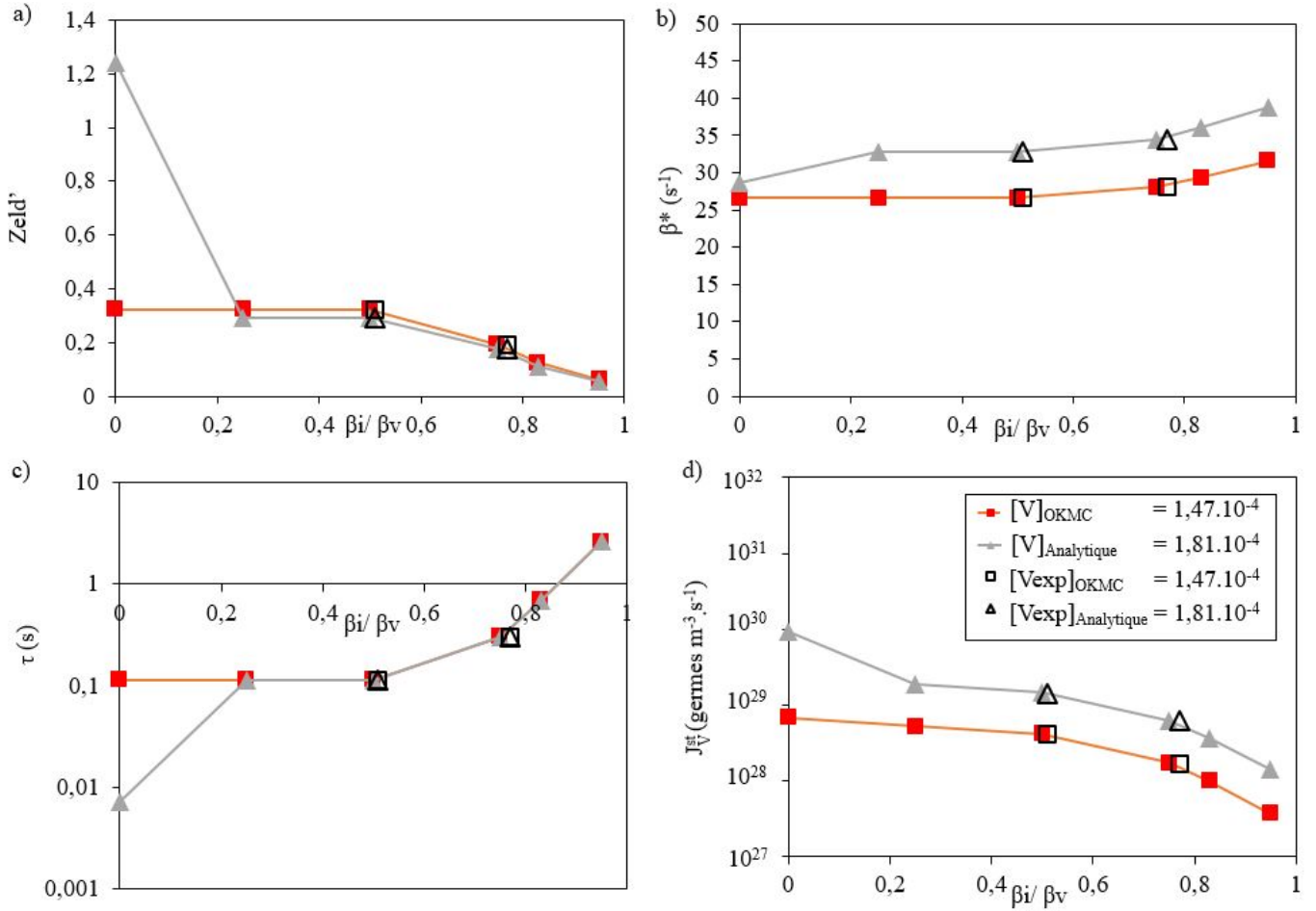


FIGURE 5.12 – Modèle continu : a) Facteur de Zeldovich, b) taux de condensation, c) temps d'incubation et d) taux de germination des lacunes en fonction du rapport des taux d'absorption des défauts ponctuels et de la sursaturation en lacunes dans le matériau selon la méthode utilisée. Les marqueurs représentent respectivement les résultats obtenus à partir des efficacités d'absorption obtenues par la méthode OKMC (carrés) et par la méthode analytique (triangles). Les marqueurs vides représentent les prédictions du modèle dans les conditions expérimentales.

tion des cavités comme un temps d'incubation, nous surestimons le temps d'incubation, car des germes critiques non visibles au MET pourraient être présents ceci à cause de la résolution trop faible de l'image, en particulier si le rayon du germe critique est inférieur à la résolution de l'appareil.

Le taux de germination donné par les modèles pour $\beta_i(n+1)/\beta_v(n)=0,77$ est compris entre $3,1.10^{23}$ et $9,4.10^{23}$ germes. $m^{-3}.s^{-1}$ pour le modèle discret/continu et entre $1,7.10^{28}$ et $6,1.10^{28}$ germes. $m^{-3}.s^{-1}$ pour le modèle continu. Cette différence entre les deux modèles provient de l'énergie d'interface qui n'est pas la même aux petites tailles, ce qui influe sur l'énergie de formation du germe critique et donc sur le taux de germination. Cependant, quelque soit le modèle, les taux de germination sont importants. Pour chaque taux de dommage, le taux de germination est calculé comme le nombre de cavités qui apparaissent divisé par le temps total d'irradiation⁵. Le taux de germination déterminé dans les conditions expérimentales est compris entre $J_V^{st} = 6.10^{19}$ et 2.10^{20} germes. $m^{-3}.s^{-1}$.

5. Le temps total d'irradiation correspond à l'apparition de la première cavité jusqu'à la disparition de la dernière cavité.

Les taux de germination théoriques sont en bon accord avec le taux de germination expérimental. Notons que notre estimation de la concentration de lacunes (équation 5.5) ne prend pas en compte le piégeage des lacunes par les puits autres que les cavités ou les boucles de dislocation. De nombreuses approximations ont été faites dans le modèle et dans les expériences. En particulier, les valeurs des efficacités d'absorption (Z) sont calculées pour des densités maximales d'objets, et non pour des densités moyennes qui sont impossibles à déterminer expérimentalement. De plus, rappelons que deux énergies de formation sont utilisées indépendamment pour déterminer l'énergie d'interface effective et la force motrice de germination (section 3.6.1). Evidemment, il n'est pas possible physiquement d'avoir deux énergies de formation de lacune. Malgré toutes ces approximations, la différence entre le taux de germination expérimental et théorique est faible (inférieure à 10 ordres de grandeur). Une perspective intéressante à cette étude serait de préciser le modèle développé dans la section 3.2.2 afin d'obtenir une valeur d'énergie de formation de la lacune proche de la valeur expérimentale $E^f(V) = 0,66$ eV [24,25].

Le taux de germination dépend fortement de la concentration en monomères de lacunes. Nous souhaitons vérifier les valeurs de concentrations obtenues par l'équation 5.6. Une façon d'estimer cette concentration dans le matériau consiste à s'appuyer sur les courbes de croissance des cavités (figure 4.38 a)). On s'appuie pour cela sur une hypothèse stationnaire du flux de défauts ponctuels vers les cavités. En effet, bien que les cavités germent, évoluent et s'éliminent sous irradiation, nous supposons qu'un état stationnaire a été atteint pour l'ensemble de la population de cavités et de boucles, et que la sursaturation de lacunes et d'auto-interstitiels est stationnaire et uniforme. Nous pouvons alors modéliser l'évolution du rayon de la cavité en fonction de la concentration stationnaire de lacunes et d'auto-interstitiels. La pente reliée à la vitesse de croissance des cavités s'exprime :

$$\frac{dR_{100}}{dt} = \frac{\Omega}{R_{100}} D_v [V]_{vol} Z_{c,i} \left(\frac{Z_{c,v}}{Z_{c,i}} - \frac{k_{tot,v}^2}{k_{tot,i}^2} \right), \quad (5.8)$$

avec Ω le volume atomique, R_{100} est le rayon moyen des cavités ($R_{100} = 3$ nm), $[V]_{vol}$ est la concentration de monomères par unité de volume, $k_{tot,v}^2$ et $k_{tot,i}^2$ la somme des forces de puits sur l'ensemble des puits (ici les cavités et les boucles de dislocation) respectivement pour les lacunes et les interstitiels donnés par la relation 3.108. Afin d'avoir une bonne statistique, une étude a été menée sur 7 cavités en croissance pour des taux de dommage entre $1,79 \cdot 10^{-3}$ et $9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s. Les vitesses de croissance sont comprises entre 0,0064 nm/s et 0,0284 nm/s. Les Z correspondent aux valeurs déterminées par OKMC (tableau 5.2). La concentration de monomères par unité de volume est reliée à la concentration de monomère par atome par :

$$[V]_{vol} = \frac{4}{\Omega} [V]_{exp} \quad (5.9)$$

Les concentrations de monomères $[V]_{exp}$ sont comprises entre $3,07.10^{-5}$ et $1,36.10^{-4}$. Nous obtenons des concentrations du même ordre de grandeur que celles estimées par la relation 5.6. Il n'est pas étonnant d'obtenir une concentration plus faible en lacunes. En effet, la relation 5.6 s'appuie uniquement sur les défauts visibles en MET, tandis que la relation 5.8 est basée sur les valeurs expérimentales et donc prend en partie en compte les autres défauts comme les surfaces libres, les dislocation ou les joints de grains. Ce résultat permet notamment d'éliminer une hypothèse qui s'appuie sur un mécanisme d'injection des lacunes pouvant intervenir par oxydation et/ou hydruration, et qui aurait pour effet d'augmenter de manière notable la sursaturation des lacunes [189, 190]. En effet, nous aurions obtenu une concentration en monolacunes extrait des cinétiques de croissance plus grand que celui estimé par la relation 5.6. Cet effet est donc peu plausible d'après notre double estimation de la supersaturation de lacunes (population d'amas et cinétique de croissance *in situ*).

Notons que le même travail peut être réalisé avec les boucles de dislocations. En effet, la croissance des boucles dépend des mêmes paramètres et notamment du même coefficient de diffusion de la lacune, ce qui permettrait d'apporter une confrontation supplémentaire entre le modèle et les expériences.

Notons que la stabilité de la pentalacune a été vérifiée par calculs *ab initio* dans cette thèse (paragraphe 3.2.1). Afin de vérifier que la pentalacune ne peut pas être directement générée par des cascades de déplacement sous irradiation aux électrons, des calculs de cascades ont été réalisés à l'aide du potentiel de Mishin pour des électrons de 300 keV. L'énergie maximale transférée par un électron de 300 keV au premier atome choqué est de 30 eV. 10000 simulations ont été menées, conduisant à la formation de 10000 monolacunes [191]. Ce résultat indique que les cascades ne se forment pas sous irradiation aux électrons. En revanche, les premiers atomes déplacés par l'impact des électrons ont un trajet moyen dans l'aluminium de $23,5\text{\AA}$, ce qui provoque peu de recombinaisons avec les lacunes. Par conséquent, **les amas de lacunes ont une très faible probabilité de se former sous irradiation aux électrons.**

Les irradiations aux électrons menées sous une pression partielle $p_{H_2} \geq 0,57$ mbars ont montré un fort effet de l'hydrogène sur la germination des cavités, en accord avec les résultats des trempes de Shimomura [99-101]. Les calculs *ab initio* menés dans cette thèse (paragraphe 3.7.1) montrent que l'hydrogène stabilise les premiers amas lacunaires, en particulier la bilacune répulsive qui devient fortement attractive en présence d'hydrogène. L'ajout d'un hydrogène donne une configuration V_2H_2 très stable, tandis que l'ajout d'une lacune à peu d'effet sur la stabilité relative lors du passage de V_2H à V_3H . Ces résultats sont en bon accord avec les calculs de Connétable *et al.* [12]. Ces propriétés sont déterminantes pour modéliser les cinétiques de germination. L'étude des configurations contenant plus d'hydrogène est donc nécessaire pour vérifier que les amas V_nH_m peuvent, ou non, permettre la germination des cavités dans l'aluminium. En particulier, il serait intéressant d'étudier la possible stabilisation de V_3 par plusieurs hydrogènes. Les lacunes peuvent également être stabilisées par d'autres impuretés comme l'oxygène ou le carbone [12].

Les expériences d'irradiation dans cette étude sont menées par microscopie électronique à transmission. Malgré le dispositif mis en place pour éviter la présence d'impuretés en réalisant un vide poussé et en plaçant un piège froid, il reste toujours de la vapeur d'eau résiduelle dans la colonne du microscope. De plus, une faible quantité de carbone est systématiquement déposés en surface de l'échantillon. Enfin, les échantillons n'ont pas été recuits et peuvent contenir de l'hydrogène introduit durant l'élaboration du matériau. La combinaison de ces effets peut sensiblement modifier la cinétique de la germination des cavités. Un premier modèle de germination de cavité sous atmosphère d'hydrogène ne montre pas d'effet notable de l'hydrogène sur la ger-

mination des cavités et ne permet pas d'expliquer le désaccord du modèle avec l'expérience. De même, notre modèle n'explique pas la forte augmentation du taux de germination en fonction de la pression p_{H_2} observée expérimentalement. En revanche, nous avons systématiquement observé une croissance de l'oxyde et la formation de possibles hydrures sous une pression partielle d'hydrogène supérieure à 0,57 mbar. Les atomes d'aluminium contribuant à la formation de ces phases secondaires sont susceptibles de quitter leur site de la matrice en laissant une lacune et aboutir ainsi à une production permanente de lacunes.

Conclusion

Les formes adoptées par une cavité sous irradiation aux électrons sont *a priori* des formes hors équilibre. Cependant, nous avons montré que la séquence de formes observée dans les cinétiques de décroissance était reproductible quelque soit la valeur de la taille initiale alors que celles observées dans les cinétiques de croissance étaient très variables d'une cavité à l'autre. Par conséquent, il nous semble raisonnable de supposer que les formes de décroissance sont proches des formes d'équilibre. Nous choisissons de confronter notre modèle thermodynamique d'octaèdre régulier à ces "formes d'équilibre" en fonction de la taille de la cavité. La série des formes en fonction de la taille prédite par le modèle est en accord qualitatif avec les observations expérimentales : les octaèdres sont de moins en moins tronqués par des surfaces $\{100\}$ au fur et à mesure que la taille diminue. Nous montrons qu'il est possible de reproduire les variations expérimentales de manière quantitative en abaissant l'énergie des lacunes de bords $\{111\}/\{111\}$ de 0,070 eV par rapport à l'énergie des lacunes de bords $\{100\}/\{111\}$ (soit 18% de la valeur absolue). L'évolution des rapports R_{100}/R_{111} des cavités expérimentales en croissance et/ou en décroissance est directement comparée au modèle d'octaèdre. En croissance, les rapports sont importants et très dispersés. En décroissance, les rapports diminuent et sont moins dispersés. Les amplitudes des fluctuations morphologiques sont directement corrélées à l'amplitude des écarts de rapports R_{100}/R_{111} associés aux configurations magiques. Même si le modèle prédit bien une augmentation de la probabilité d'apparition des octaèdres non tronqués quand la taille des cavités diminue, celle-ci reste faible vis-à-vis de la probabilité d'apparition des octaèdres tronqués. Pourtant, nos observations expérimentales montrent que les cavités de très petite taille sont pour la plupart non tronquées. Si l'on suppose qu'à petite taille les cavités adoptent majoritairement leur forme d'équilibre, ce résultat nous amène à remettre en question les énergies de bords et de site prépondérants aux petites tailles. Enfin, la configuration en forme de croix observée expérimentalement peut être expliquée par une absorption préférentielle des lacunes par les pôles $\{111\}$ d'une cavité de petite taille (rayon ≈ 1 nm).

A partir des observations *in situ*, nous mesurons un taux de germination que nous confrontons à celui extrait du modèle. Dans le cadre de ce modèle, la force de puits associée aux dislocations est obtenue à partir d'une mesure expérimentale du rayon moyen, de la densité des boucles de dislocation et d'un calcul analytique de force de puits à partir de ces données. Les taux de germination déduits du modèle sont en bon accord avec les taux mesurés expérimentalement.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de caractériser les nanodéfauts dans l'aluminium, principalement ceux formés sous irradiation aux électrons. Pour cela, nous avons mené de front une caractérisation MET haute résolution en temps réel et une modélisation multi-échelle, en partant d'une description à l'échelle atomique des interactions entre atomes au voisinage des lacunes jusqu'aux amas de défauts ponctuels observables dans un MET.

Dès les premières secondes des irradiations aux électrons de 200 et 300 keV à température ambiante et sous vide ($\approx 10^{-7}$ mbar), nous observons la germination et la croissance de boucles de dislocation. Typiquement, après une quinzaine de minutes, des cavités se forment et se mettent à croître jusqu'à une taille maximale de $8,63 \pm 0,30$ nm. Grâce au suivi individuel de ces deux types de nanodéfauts, nous avons mis en évidence un comportement cyclique des boucles de dislocation et des cavités en fonction du temps : une boucle germe, se met à croître puis quand une partie de la boucle atteint les bords de l'échantillon, elle s'élimine sur la surface. Parallèlement, la cavité croît puis se met à décroître en taille jusqu'à disparaître. Le temps de vie de la cavité est en moyenne légèrement plus grand que celui de la boucle. Nous expliquons la corrélation entre les deux temps de vie par le fait que les flux d'interstitiels et de la lacune vers une cavité donnée dépendent du nombre et de la taille des boucles de dislocation non loin de la cavité. La disparition d'une boucle et donc d'un puits d'absorption préférentiel d'interstitiels induit un flux plus grand d'interstitiels vers la cavité qui peut ainsi tendre à la faire décroître.

Les calculs *ab initio* des énergies de liaison d'amas lacunaires montrent que les amas contenant jusqu'à $n=5$ lacunes sont répulsifs à $T=0$ K. L'étude des amas mixtes $V_n H_m$ met en évidence un effet stabilisateur de la bilacune par l'hydrogène. En revanche, l'ajout d'une troisième lacune stabilise peu l'amas. A partir d'une exploration systématique des amas $V_n H_m$ les plus stables contenant au plus $n+m=100$ lacunes et atomes d'hydrogène, nous avons ajusté un modèle capillaire qui prend en compte le coût énergétique associé aux sites de bord et de coin. Nous en avons déduit les distributions d'amas $V_n H_m$ dans une matrice aluminium en équilibre avec une pression partielle d'hydrogène. Aux températures étudiées, la concentration d'hydrogène totale est très faible. De plus, nous constatons que l'hydrogène n'abaisse pas l'énergie de surface effective quelle que soit la taille de la cavité.

A partir de l'approximation capillaire de l'énergie libre des cavités et d'un calcul du coefficient de diffusion de la monolacune à partir de la valeur DFT de l'énergie de migration de la lacune, nous avons construit un modèle de germination des cavités sous irradiation. Celui-ci dépend des paramètres de biais d'absorption de l'ensemble des boucles de dislocation et des cavités, de la force de puits totale et de la sursaturation en lacunes maintenue sous irradiation. Nous nous sommes appuyés sur un ensemble de mesures expérimentales pour déterminer l'ensemble de ces paramètres. Nous avons notamment mesuré un rayon moyen et une densité volumique pour chacune des deux populations. De ces mesures, nous avons extrait l'ensemble des paramètres d'entrée du modèle de germination. Nous avons pu valider cette approche grâce à la mesure *in situ* de la vitesse de croissance d'une cavité. Celle-ci dépend autrement des biais d'absorption et de la sursaturation de lacunes. La concentration stationnaire de lacunes obte-

nue par cette deuxième approche est moins d'un ordre de grandeur plus faible que la première estimation. Pour une sursaturation donnée, nous avons calculé la taille du germe critique et le taux de germination que nous avons directement comparé aux valeurs mesurées à partir de l'observation *in situ* de l'évolution des cavités. Les valeurs du modèle sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

L'étude expérimentale des effets d'une atmosphère d'hydrogène démontre clairement que la vitesse de formation des cavités augmente sensiblement avec la pression partielle d'hydrogène. La stabilisation des amas lacunaires par l'hydrogène mise en évidence par le modèle d'énergie libre des amas lacune-hydrogène est d'amplitude trop faible pour pouvoir expliquer les cinétiques de germination de cavités observées "sous vide", dans lequel une infime quantité de molécules d'eau apportées par de la vapeur résiduelle dans la colonne du MET pourrait libérer quelques molécules d'hydrogène.

Pour étudier les effets de discrétisation du réseau atomique et les effets de taille finie sur la morphologie des cavités, nous avons développé un modèle géométrique et énergétique d'octaèdre régulier sur réseau. Nous en avons déduit l'ensemble des nombres magiques, correspondant chacun à un nombre de lacunes formant un octaèdre régulier sur réseau. A partir des énergies de ces octaèdres et du passage à la limite continue, nous avons déterminé la stabilité relative des différents octaèdres réguliers et abouti à la conclusion que la part des surfaces d'orientation $\{100\}$ vis-à-vis des surfaces $\{111\}$ augmente avec la taille de la cavité, pour petit à petit converger vers le rapport fixé par la construction de Wulff. Cette tendance est en accord qualitatif avec l'étude expérimentale de l'évolution morphologique des cavités en fonction de leur diamètre. Il semble donc que les cavités formées sous flux s'éloignent peu d'une relation d'équilibre local entre le rapport des rayons R_{100}/R_{111} et l'un des rayons. De plus, grâce à l'étude des cinétiques individuelles des cavités, nous avons montré que les cavités en décroissance étaient plus proches de cet équilibre local que les cavités en croissance. A partir de la mesure de la relation entre le rapport et le rayon de la cavité, nous avons déterminé la différence entre les énergies des bords $\{100\}/\{111\}$ et les énergies des bords $\{111\}/\{111\}$ qui permet de retrouver les résultats expérimentaux. La caractérisation expérimentale de l'ensemble de la population de cavités nous permet d'aller plus loin dans mise en évidence des effets de taille finie. Nous avons identifié trois formes différentes : des croix bordées par des surfaces $\{100\}$, des octaèdres non tronqués bordés par des surfaces $\{111\}$ et des octaèdres tronqués bordés à la fois par des surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$. La fréquence d'occurrence de ces trois formes dépend de la taille de la cavité : les croix et les octaèdres non tronqués sont favorisés à faible taille, tandis que la forme d'octaèdre tronqué est favorisée à plus grande taille. Un dispositif "maison" de traitement thermique de trempe a été mis en place pour former des cavités régulières de plus grande taille (R_{100} est compris entre 17 ± 1 nm et 50 ± 1 nm) et s'affranchir de l'effet d'une sursaturation d'interstitiels. Les cavités régulières ont un rapport de rayon R_{100}/R_{111} plus proche de la valeur d'équilibre obtenue par la construction de Wulff.

L'observation en temps réel des cinétiques de croissance et décroissance des cavités montre toute l'importance de la nature discrète du réseau cristallin. En effet, les fluctuations du rapport des rayons R_{100}/R_{111} en fonction du rayon R_{100} de la cavité relevées expérimentalement sont très proches des rapports fixés par les nombres magiques associés aux configurations d'octaèdres réguliers, ceci au cours de la croissance et de la décroissance de la cavité. En particulier, nous avons montré une corrélation directe entre la dispersion des valeurs expérimentales du rapport R_{100}/R_{111} et la troncature *ntr* des configurations régulières du modèle. Par conséquent, la cinétique d'une cavité est en grande partie contrôlée par la discrétisation du réseau.

Pour conclure, grâce à une confrontation quotidienne entre la modélisation et la caractérisation *in situ* haute résolution, nous avons avancé sur notre compréhension de l'interaction entre les boucles de dislocation et les lacunes, sur le rôle de la nature discrète du réseau sur les cinétiques de croissance et décroissance des cavités ou encore sur les effets de taille finie sur la morphologie des cavités.

Cette étude suscite également des questions non résolues. Par exemple, nous aimerions comprendre comment les cavités peuvent germer dans l'aluminium alors que les petits amas de lacune sont répulsifs. De même, nous aimerions connaître la raison pour laquelle une faible variation de la pression partielle en hydrogène de l'atmosphère augmente autant le taux de germination des cavités. Afin de donner des pistes pour continuer ce travail, nous donnons ci-après une liste non exhaustive de perspectives à cette étude.

Perspectives

Perspectives à moyen terme

Pour élucider le mécanisme de formation des cavités dans Al, nous suggérons des études complémentaires :

- Les premiers amas de lacunes stables ($n < 18$) déterminés par calculs *ab initio* ne correspondent pas forcément aux configurations les plus stables déterminées par le modèle d'énergie libre discret qui se limite à la description d'amas de lacunes distribuées sur le réseau CFC. Une idée serait de reprendre les configurations les plus stables déterminées par le modèle d'énergie libre discret et de reproduire ces configurations par calculs *ab initio* afin de confirmer ou non ces configurations. De plus, les amas composés à la fois de lacunes et d'interstitiels ne sont pas pris en compte dans le modèle d'énergie libre de cavités. Ces amas sont pourtant les plus stables pour $4 < n < 14$. Il serait intéressant d'étudier leur stabilité vis-à-vis d'une solution solide sur-saturée en lacunes et en interstitiels.

- Des calculs *ab initio* dans cette thèse ont été menés sur les amas V_nH avec $n < 5$. Les configurations les plus stables de V_2H et V_3H ont été déterminées. En revanche, la configuration la plus stable de V_4H n'a pas pu être déterminée. De plus, l'effet de l'hydrogène sur les configurations V_n avec $n > 4$ n'a pas été étudié par calculs *ab initio*. Par exemple, il est probable que la présence d'hydrogène stabilise encore plus la pentalacune. Enfin, il n'y a pas eu à notre connaissance d'étude sur les configurations V_nH_m avec $n > 1$ et $m > 2$ [12].

- Une autre perspective concernant les calculs *ab initio* serait de prendre en compte l'interaction du carbone avec les amas V_nH_m . En effet, il existe une forte interaction entre le carbone, l'hydrogène et la lacune [104, 174]. L'interaction entre le carbone et une lacune a été étudiée en annexe C. Le complexe VC a une énergie de liaison $E^{bt}(V_n) = 0, 20 eV$, en accord avec les résultats de Kartamyshev *et al.* [104]. Cette énergie est inférieure à celle du complexe HV mais tout de même positive. La lacune peut donc se lier à la fois à l'atome d'hydrogène et à l'atome de carbone. Un complexe HVC peut donc *a priori* se former dans l'aluminium.

- L'interaction entre les atomes d'hydrogène et les interstitiels n'a pas été prise en compte dans le modèle. Cependant, une interaction entre l'hydrogène et les boucles de dislocation pourrait modifier les biais d'absorption des boucles.

- Pour prendre en compte les effets de température finie, il faudrait calculer les entropies de vibration. De même, il faudrait prendre en compte l'entropie de configuration, en particulier en présence d'hydrogène.

- Une des pistes d'amélioration du modèle thermodynamique des amas mixtes lacune-hydrogène serait de prendre en compte les interactions à N-corps qui n'auraient pas été captées dans une étude *ab initio* qui se retient à des calculs d'énergies de liaison d'amas V_nH . No-

tons également que nous n'avons pas pris en compte l'effet de la température dans ce modèle. En particulier, nous avons négligé dans le calcul de la fonction de partition la contribution des "états excités" avec leur multiplicité. Nous avons testé cette approximation à $T=400\text{K}$ et pour des amas de taille inférieure à $n=50$ lacunes, et nous avons constaté que la fonction de partition restreinte à la configuration la plus stable était peu modifiée après l'ajout des contributions des 50 premiers états excités. Cependant, négliger la contribution des états excités peut ne pas être une bonne approximation dans le cas où les atomes d'hydrogène sur la surface se placent préférentiellement à proximité des défauts comme les *adatomes* [159] et les marches. C'est un cas où le nombre d'états excités devient très grand, ceci même pour des amas de taille intermédiaire. Par conséquent, même si chaque état excité contribue peu à la fonction de partition, la somme de ces contributions n'est peut être pas négligeable.

- Une piste possible pour expliquer la stabilisation des amas mixtes lacune-hydrogène concerne les champs de contrainte. En effet, le fait d'imposer une pression devrait faciliter l'interaction les atomes d'hydrogène interstitiels et les lacunes, ce qui permettrait d'augmenter l'énergie de liaison des amas $V_n H_m$.

- L'hamiltonien sur réseau peut être amélioré par la prise en compte d'interactions au-delà des triplets de premiers voisins.

- L'effet des impuretés et des *adlacunes* ou *adatomes* sur les surfaces, les bords et les coins des cavités n'a pas été finement étudié dans cette étude. Le modèle d'énergie est particulièrement sensible aux bords. Une modification de ces énergies de bords permettrait d'expliquer l'observation d'octaèdres non tronqués dans l'intervalle $0 < n < 3500$ lacunes. Un modèle d'énergie libre prenant en compte la formation d'*adatomes* et *adlacunes* et l'entropie de configuration associée est sans doute essentielle pour progresser dans la modélisation de la thermodynamique des cavités dans Al.

- Le modèle d'énergie des octaèdres tronqués et non tronqués ne concerne que les formes régulières. A partir de ce modèle, il est possible d'ajouter une anisotropie dans la répartition des surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$, tout en restant dans une approche analytique. On pourrait alors développer un modèle d'énergie des configurations irrégulières qui permettrait de mieux comprendre les cinétiques de croissance et de décroissance des cavités lors des expériences.

- La forme de croix, observée sous irradiation aux électrons, n'a pas été incorporée dans le modèle discret des formes régulières. Une étude analogue à celle des octaèdres tronqués et non tronqués réguliers est cependant nécessaire pour comprendre l'apparition de cette forme sous irradiation aux faibles tailles ($R_{100} < 2 \text{ nm}$).

- Une étude *via* la simulation d'image des clichés obtenus en microscopie haute résolution pourrait être un moyen de reproduire les formes métastables obtenues dans cette étude, et notamment de vérifier si les formes de croix correspondent à des artefacts expérimentaux ou non.

- De nouvelles trempes sont nécessaires pour comprendre l'apparition des plans $\{110\}$ dans la forme des cavités formées sous trempe. Notons qu'il serait possible d'incorporer les facettes $\{110\}$ dans le modèle de forme régulière pour étudier la stabilité relative des cavités formées sous trempe par rapport à la forme théorique de Wulff.

- La dynamique d'amas (DA) permet de modéliser l'évolution d'une population d'amas de défauts sous irradiation en fonction du temps, tels que des boucles, des cavités ou des précipités. Le modèle CRESCENDO (pour Chemical Rate Equations for The Simulation of Clustering) permettrait d'apporter des informations complémentaires à cette étude (distribution des amas sous trempe et sous irradiation, sous pression partielle d'hydrogène en fonction du temps et de la dose...).

- Il serait également possible de développer un modèle cinétique sur réseau pour simuler par la méthode de Monte Carlo sur Objets l'ensemble des processus cinétiques mis en jeu sous irradiation.

- La pression partielle utilisée dans ce travail est faible ($p_{H_2} < 12$ mbars). L'effet de l'hydrogène sur les formes des cavités n'a pas été déterminé dans cette étude, en raison de la baisse de résolution du microscope lors de l'insertion de l'hydrogène. De plus, la formation d'objets sous forme de moires autres que les cavités et les boucles pourraient indiquer la présence d'hydrures ou d'oxydes en surface de l'échantillon. Dans ce cas, il faudrait prendre en compte la formation de ces phases dans la cinétique de redistribution des atomes H. En effet, une partie des interstitiels pourraient quitter le métal pour diffuser à travers la couche d'hydrure/d'oxyde et la faire croître.

- Une étude sur les possibles hydrures *a priori* formés en surface dans l'ETEM est nécessaire. Cela permettrait de comprendre leurs conditions de formation et leur structure cristallographique. Ceci pourrait être mis en perspective de la problématique du stockage de l'hydrogène, pour lequel les hydrures sont des candidats particulièrement intéressants [190].

- L'effet du taux de dommage n'a été observé que sur la densité des cavités. Cela est dû au faible intervalle de taux de dommage utilisé dans cette étude. Des études supplémentaires sur de plus grands intervalles de taux de dommage permettraient d'étudier l'effet du flux sur les cavités en *in situ*, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été réalisé dans l'aluminium irradié aux électrons.

- Des irradiations à très basse température avec un porte-échantillon chauffant seraient intéressantes pour déterminer l'effet de ces températures sur les caractéristiques des cavités formées (taille, densité, formes, fréquence d'apparition...).

- Enfin, des irradiations dans un MET de faisceau d'électrons de plus haute énergie pourraient générer non seulement des paires de Frenkel mais également des débris de cascade (c'est-à-dire des petits amas de défauts ponctuels restants à l'issue des cascades de déplacement).

Perspectives à long terme

- L'étude du couplage entre la formation des hydrures et des cavités doit être étudié. D'un point de vue industriel, les hydrures pourraient être une des solutions aux problématiques de stockage de l'hydrogène. Dans le même domaine d'application, les hydrures de magnésium seraient également de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène [192]. L'approche développée dans cette thèse pourrait être implémentée dans le cas du magnésium.

- Dans le domaine des matériaux nucléaires, l'aluminium est utilisé le plus souvent sous la forme d'alliages d'aluminium [141]. La prise en compte d'autres solutés que l'hydrogène permettrait d'améliorer notre modèle et d'obtenir de nombreuses informations sur la stabilité des alliages sous irradiation.

- Le modèle atomique que nous avons développé pourrait être adapté à l'étude des effets d'irradiation aux ions et aux neutrons. Il faudrait alors prendre en compte l'effet de l'hélium produit par irradiation dans le modèle d'énergie [193-195].

Annexe A

Nature et défautage des boucles de dislocation

Dans les matériaux de structure CFC, l'empilement des plans $\{111\}$ est construit selon un empilement ABCABCABC. Cet empilement d'atomes est représenté figure A.1.

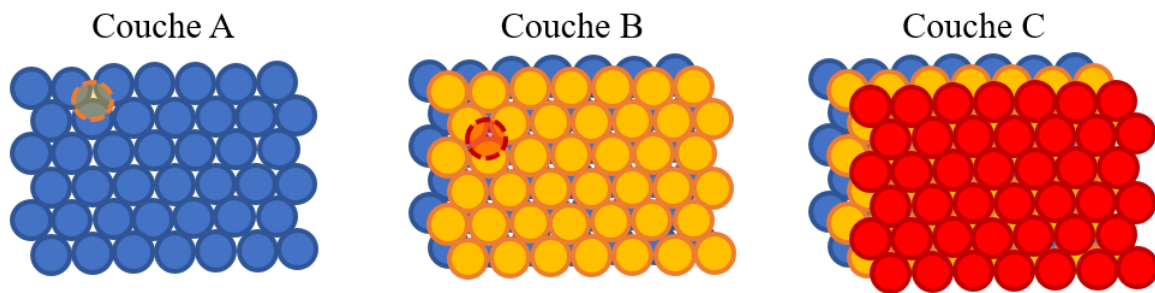


FIGURE A.1 – Empilement des plans $\{111\}$ dans la structure cubique faces centrées.

Dans une direction de coupe $\{111\}$, les empilements sont représentés sur la figure A.2.

Pour générer une faute, le mécanisme est le suivant. Soit une matrice parfaite avec un empilement ABC (A.2 a)). En enlevant une partie d'un plan C, une faute d'empilement est créée (A.2 b)) par la création de lacunes à la place des atomes enlevés. Cette faute change l'empilement ABCABC en un empilement ABCBC et est dite "intrinsèque". Il est également possible de créer un plan supplémentaire, par exemple en insérant un plan C dans la structure (A.2 c)). Cette faute change l'empilement ABCABC en un empilement ABACABC et est dite extrinsèque.

La compréhension de la formation des amas concerne tout d'abord les boucles de dislocation interstitielles ou lacunaires. Les boucles sont majoritairement fautées dans l'aluminium et résident sur les plans $\{111\}$ de la structure [14, 85, 95, 102]. La faute de la boucle est due à un défaut d'empilement des plans $\{111\}$, en enlevant ou en ajoutant un plan dans l'empilement ABCABC des matériaux de structure CFC. Les vecteurs de Burgers, déterminés par le circuit de Burgers, sont des vecteurs $b = \pm a/3 \langle 111 \rangle$. Le vecteur de Burgers est normal au plan $\{111\}$ de la faute. Ce sont des dislocations dites partielles ou de Frank. Ces dislocations, par absorption de lacunes et/ou d'interstitiels, peuvent générer des boucles de dislocation fautées, interstitielles ou lacunaires. Elles sont de type coin et ne peuvent pas migrer dans les plans de glissement dans le réseau cubique faces centrées, c'est-à-dire dans les plans $\{111\}$, avec une direction $\langle 110 \rangle$. Elles sont dites sessiles. Dans le cas de trempes ou de cascades sous irradiation, la sursaturation locale de lacunes peut induire des plaquettes de lacunes sur les plans $\{111\}$. Ces plaquettes vont s'effondrer et former une contraction des atomes autour des sites vacants. Cela permet de créer

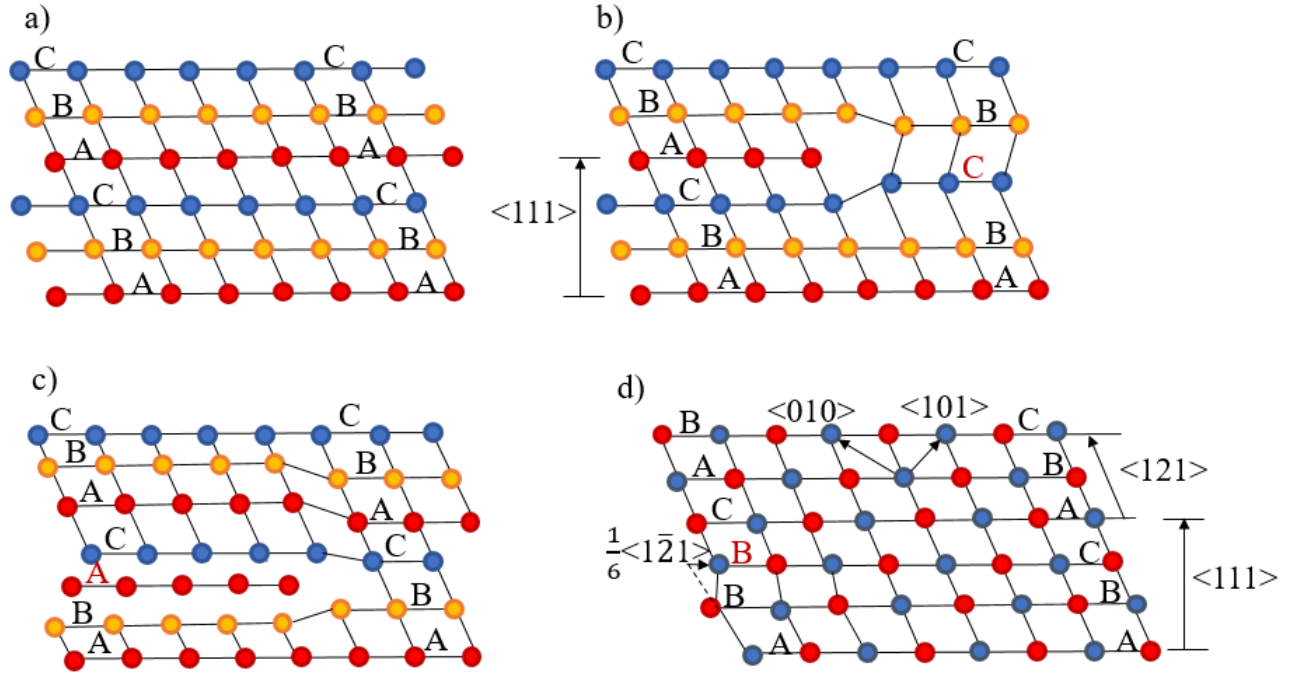


FIGURE A.2 – Empilement des plans $\{111\}$ dans la structure cubique faces centrées a) : matrice parfaite ; b) dislocation intrinsèque ; c) dislocation extrinsèque et d) partielle de Shockley.

un noyau de boucle lacunaire. Il en est de même lors de l'ajout d'interstitiels. Les interstitiels se regroupent et dilatent la maille. Cela peut former un noyau de boucle interstitielle.

Notons qu'il est également possible de créer des dislocations sans générer ou enlever de défauts ponctuels en créant des partielles de Shockley de vecteur $b = \pm a/6 \langle 112 \rangle$ qui peuvent migrer dans le plan $\{111\}$ et sont donc glissiles.

Il est également possible de créer des dislocations sans générer ou enlever de défauts ponctuels. Pour cela, un plan $\{111\}$ est coupé, par exemple sur la figure A.2 d) entre C et A. Puis le plan A est déplacé et se retrouve dans une position normalement occupée par B, selon une direction $\langle 112 \rangle$. Le déplacement de ce plan est égal au vecteur de Burgers de la dislocation partielle résultante. Le vecteur de Burgers de ces dislocations est de type $b = \pm a/6 \langle 112 \rangle$. Ces dislocations sont appelées partielles de Shockley. L'empilement est, dans l'exemple, ABB-CAB et la dislocation est donc intrinsèque, comme dans le cas des dislocations générées par la création de lacunes ci-dessus. Ces dislocations peuvent migrer dans le plan $\{111\}$ et sont donc glissiles.

La dislocation partielle $b = \pm a/3 \langle 111 \rangle$ peut se défauter par le glissement d'une partielle de Shockley de vecteur $b = \pm a/6 \langle 112 \rangle$ en une dislocation parfaite de vecteur $b = \pm a/2 \langle 110 \rangle$. La réaction obtenue est :

$$\frac{1}{6}[11\bar{2}] + \frac{1}{3}[111] \rightarrow \frac{1}{2}[110] \quad (\text{A.1})$$

La partielle de Shockley migre à travers la boucle, ce qui résulte en un processus de "défautage", ce qui donne au final la boucle de dislocation de vecteur de Burgers de type $b = \pm a/2 \langle 110 \rangle$. Ce phénomène de défautage est représenté figure A.3. Il doit être thermiquement ou

mécaniquement activé et doit notamment passer les barrières de Peierls [86].

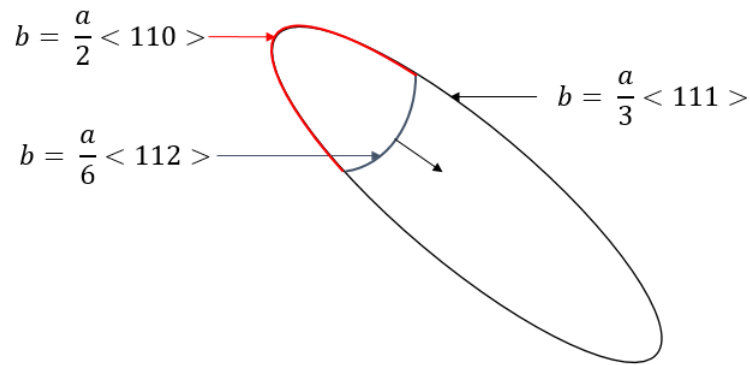


FIGURE A.3 – Processus de défautage d’une boucle de vecteurs de Burgers de type $\langle 111 \rangle$ en boucle de type $\langle 110 \rangle$ par une partielle de Shockley de type $\langle 112 \rangle$.

En théorie, les principaux vecteurs de dislocation favorables dans la structure cubique faces centrées sont de type $a/2\langle 110 \rangle$ et de type $a\langle 100 \rangle$ et l’énergie de la dislocation est proportionnelle à b^2 . Par conséquent, l’énergie des boucles de vecteur $a/2\langle 110 \rangle$ est inférieure à l’énergie des boucles $a\langle 100 \rangle$ qui ne sont jamais observées en réalité. Selon cette logique, les boucles de vecteur $b = \pm a/3 \langle 111 \rangle$ devraient être plus stable que les boucles parfaites. Cependant, le fait que ces boucles soient fautées génère une énergie de faute supplémentaire à l’énergie de la boucle. Les boucles de vecteur de Burgers $1/3\langle 111 \rangle$ et $1/2\langle 110 \rangle$ fautées et non fautées sont représentées figure A.4.

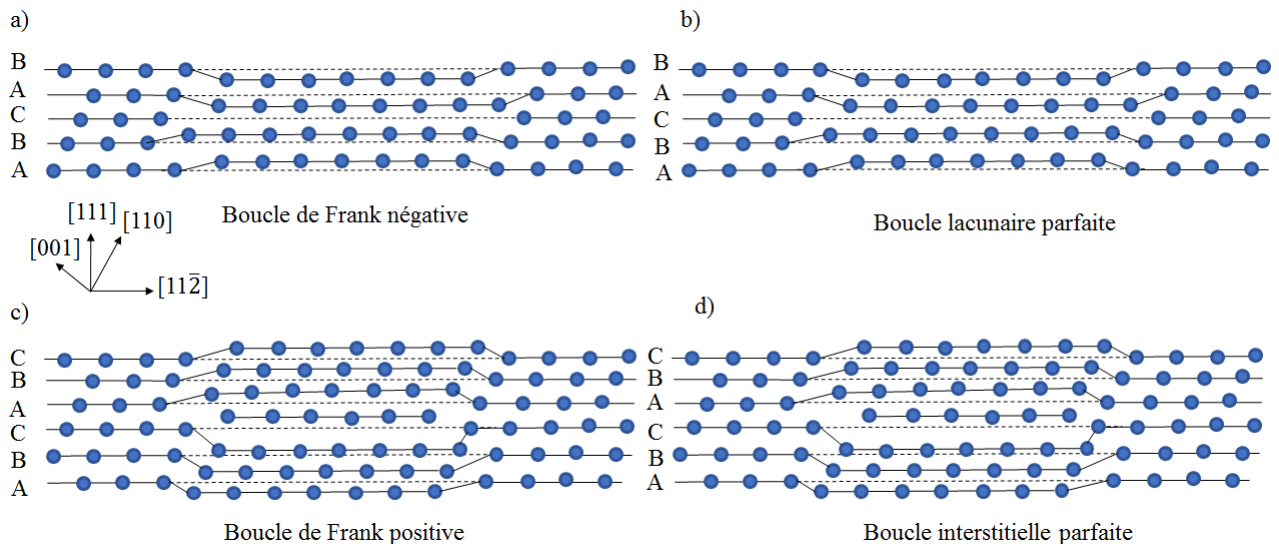


FIGURE A.4 – a) et c) Boucles de Frank respectivement lacunaire et interstitielle fautées sur les plans $\{111\}$ de la structure CFC ; b) et d) Boucles parfaites formées par le processus de défautage.

Remarque : pour une boucle de dislocation interstitielle, il faut deux partielles de Shockley pour défauter la boucle. La première corrige la faute extrinsèque en faute intrinsèque (c’est à dire une faute interstitielle en faute lacunaire) et la seconde vient défauter la boucle comme dans le cas des boucles lacunaires. La réaction devient donc :

$$\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{3}[111] \rightarrow \frac{1}{2}[110] \quad (\text{A.2})$$

Les boucles de dislocation parfaites peuvent alors glisser sur leur cylindre de glissement. Le fait d'obtenir ou non le défautage va dépendre de l'énergie apportée pour provoquer ce défautage. Ainsi, il peut exister dans l'aluminium deux types de boucles, les boucles fautées dites de Frank et de vecteur de Burgers $1/3\langle 111 \rangle$ et des boucles parfaites dites prismatiques et de vecteur de Burgers $1/2\langle 110 \rangle$.

Annexe B

Energie de formation des amas I_n

Le but de cette annexe est de déterminer la loi décrivant l'énergie de formation des amas I_n en fonction du nombre d'interstitiels qui les compose. Dans cette étude, les amas d'interstitiels sont sous la forme de boucles de dislocation observées lors des irradiations aux électrons. Les calculs *ab initio* sont réalisés sur les configurations d'interstitiels les plus stables puis la loi est déterminée pour les configurations de taille supérieure.

La loi donnant l'énergie de formation des amas I_n s'écrit :

$$E^f(I_n) = 2\pi R \left(\frac{Kb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{4R}{e\delta} \right) + E_c \right) + \pi R^2 \gamma \quad (\text{B.1})$$

Où E_c est l'énergie de coeur de la boucle et $\pi R^2 \gamma$ représente la faute de la boucle, avec γ l'énergie de faute d'empilement. K est appelé coefficient d'énergie ou préfacteur de la dislocation. δ est le rayon du coeur de la dislocation. Dans le cas où la dislocation est parfaite, le dernier terme est nul car il n'y a pas d'énergie de faute.

Le rayon R de la boucle peut être écrit comme :

$$R \simeq a_0 f \times \sqrt{n} \quad (\text{B.2})$$

L'équation B.1 peut alors s'écrire :

$$E^f(I_n) = a\sqrt{n} \ln(n) + b\sqrt{n} + cn \quad (\text{B.3})$$

Le but de cette étude est de calculer l'énergie de formation des premiers amas les plus stables via des calculs *ab initio*, fitter ces points et en déduire les paramètres de l'équation B.1. Enfin, fitter la courbe en fonction du nombre d'interstitiels pour déterminer la loi de l'équation B.3.

Il faut alors connaître les valeurs des différents termes de l'équation B.1 :

L'énergie de faute d'empilement de l'aluminium est obtenue expérimentalement par Rosen-gaard *et al.* [196]. La valeur est de 166 mJ/m². Les valeurs de référence par calculs *ab initio* sont 147-153 mJ/m² selon si la faute est intrinsèque ou extrinsèque. La valeur choisie ici est déterminée d'après les constantes élastiques calculées par *ab initio*. L'énergie de faute d'empilement vaut $\gamma = 150$ mJ/m².

L'énergie de coeur E_c vaut $\mu b^2/2\pi$. Cette énergie est donc fonction de la dislocation d'intérêt, car les vecteurs de Burgers ne sont pas les mêmes. Dans le cas de la boucle de vecteur $b = 1/3\langle 111 \rangle$, $|b|^2 = a_0^2/3$. μ est le module de cisaillement.

Le préfacteur K est représenté sur la figure B.1 b). Ce préfacteur est obtenu à partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} dans l'aluminium. Deux courbes sont représentées, en rouge la courbe expérimentale fittée à 0K, et en noir la courbe calculée à partir de valeurs *ab initio*. Les deux courbes sont en bon accord, et même si la valeur de K semble osciller, ces oscillations sont considérées négligeables. La valeur déterminée de K est de 37GPa soit 0,23eV/Å³.

Le terme δ est égal à $2b$ avec b la valeur du vecteur de Burgers.

Les énergies de formation des premiers amas les plus stables sont obtenues sur la figure B.1 a). Les valeurs *ab initio* sont représentées par les points verts. Ces points sont fittés pour donner une expression de $E^f(I_n)$. A titre de comparaison, la courbe représentant la théorie élastique est également représentée. Toutes les valeurs sont fixées, seule l'énergie de coeur diffère entre les deux courbes. L'énergie de coeur E_c est de 0,138eV/Å dans le cas de la courbe rouge, et de 0,364eV/Å dans le cas de la courbe verte. La courbe B.1 c) représente les énergies de formation des amas dumbells $\langle 100 \rangle$ (courbe bleue) comparées aux amas selon les surfaces $\{111\}$ (courbe verte). Ces courbes montrent que les dumbells $\langle 100 \rangle$ sont les amas les plus stables jusqu'à 7 interstitiels, puis que les amas $\{111\}$ deviennent les amas les plus stables. Cela est attendu car les amas de type $\langle 100 \rangle$ ont un vecteur de Burgers de type $a\langle 100 \rangle$. L'énergie dépend de b^2 et les amas $\langle 100 \rangle$ seront donc très peu stables comparé aux familles de boucles de vecteur de Burgers $a/2\langle 110 \rangle$ et $a/3\langle 111 \rangle$. Les boucles $a/2\langle 110 \rangle$ n'ont pas été calculées dans cette étude. Les boucles parfaites de vecteur de Burgers $a/2\langle 110 \rangle$ ne sont pas stables comparées aux boucles $\langle 111 \rangle$. Comme dans le cas des boucles $\langle 100 \rangle$, cela est dû au vecteur de Burgers de la boucle. Cependant, l'énergie de faute des boucles $\langle 111 \rangle$ augmente avec le nombre d'interstitiels, et les boucles $\langle 111 \rangle$ deviennent alors instables par rapport aux boucles $\langle 110 \rangle$ au-delà d'un certain nombre d'interstitiels. Néanmoins, l'énergie apportée pour défautier les boucles doit être suffisante, le phénomène doit donc être thermiquement ou mécaniquement activé et surpasser les barrières de Peierls. Si l'énergie n'est pas suffisante, les boucles restent de type $\langle 111 \rangle$ et les boucles de type $\langle 110 \rangle$ ne sont pas observées.

Les valeurs de a , b et c de l'équation B.3 sont alors déterminées :

$$a = 0,579eV; b = 3,572eV; c = 0,100eV \quad (B.4)$$

Ces valeurs permettent alors d'obtenir la loi recherchée des énergies de liaison des amas d'interstitiels en fonction du nombre d'interstitiels composant l'amas.

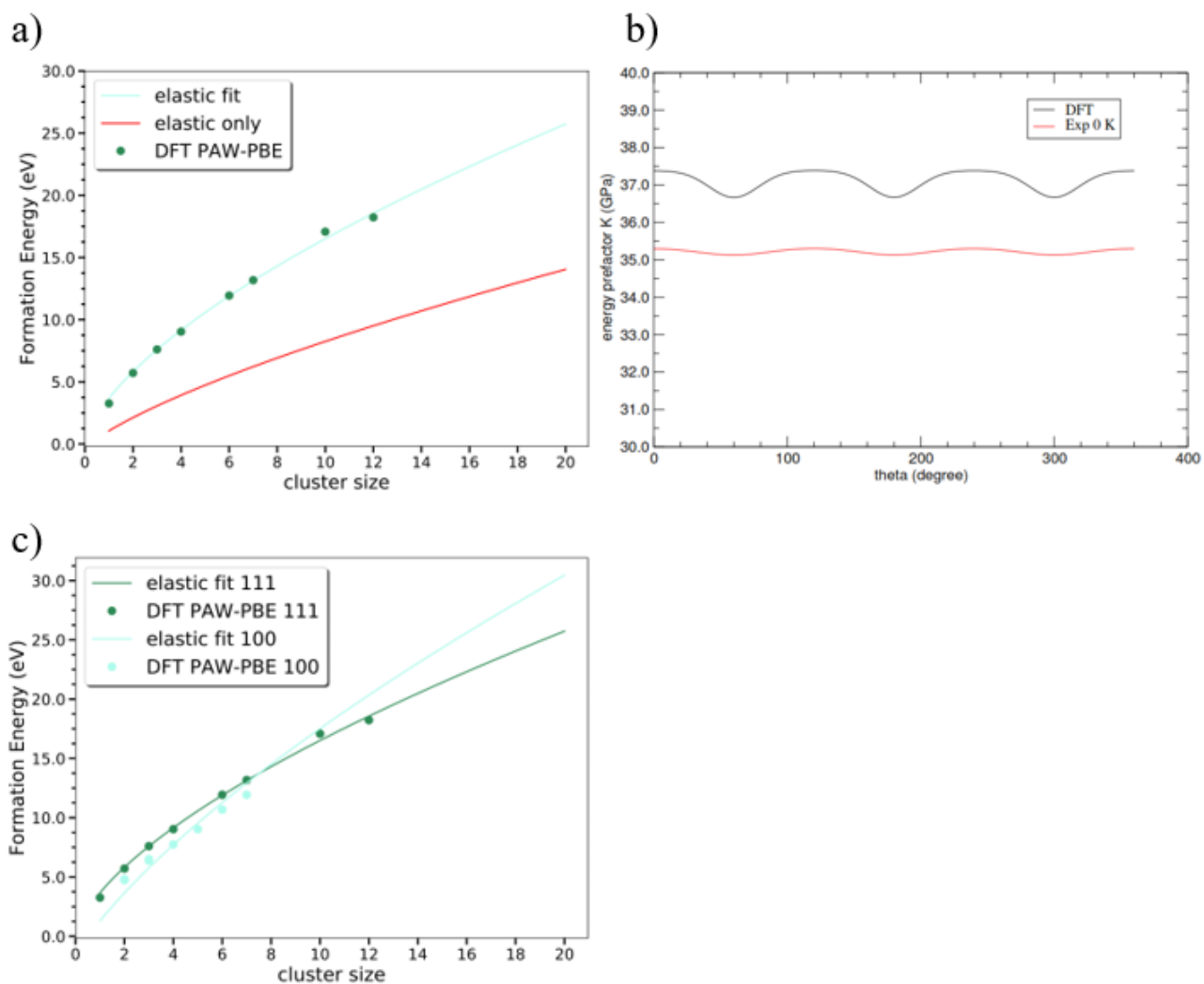


FIGURE B.1 – Courbes obtenues par Marinica et Goryaeva, avec a) énergie de formation des boucles de Frank $\{111\}$; b) préfacteur K et c) énergie de formation des boucles $\{100\}$ et $\{111\}$ en fonction du nombre d'interstitiels composant l'amas.

Annexe C

Energies de formation et de liaison de petits amas lacunaires en présence de carbone

La même méthode que pour l'hydrogène (paragraphe 3.7.1) est utilisée pour déterminer les propriétés du carbone sur les petits amas lacunaires. La stabilité du carbone dans la matrice d'aluminium est étudiée. Tout comme l'hydrogène, la GGA est utilisée.

Dans un premier temps, le site préférentiel du carbone dans la matrice d'aluminium est étudié. Pour cela, il faut déterminer auparavant l'énergie de cohésion du carbone. Une boîte de graphite est réalisée et l'énergie par atome de carbone est de -9,23 eV/C. Nous déterminons le site le plus stable pour le carbone par l'équation 3.121 appliquée au carbone. Le carbone ne peut pas se placer sur les sites substitutionnels mais peut se placer sur les sites interstitiels : les sites tétraédriques (notés T-C) ou les sites octaédriques (notés O-C). Ces deux sites sont représentés sur la figure C.1.

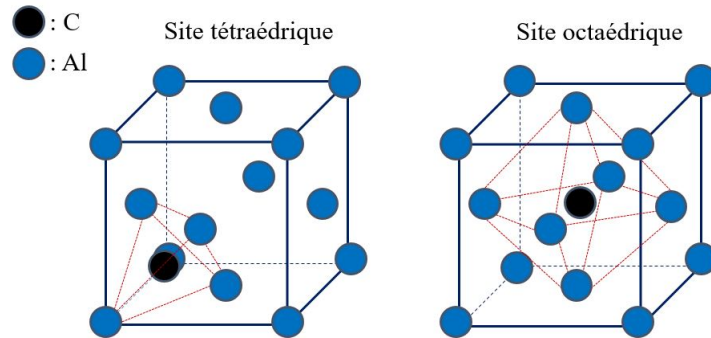


FIGURE C.1 – Site tétraédrique T-C (gauche) et octaédrique O-C (droite) pour l'atome de carbone dans le réseau de l'aluminium.

L'expression de l'énergie de formation du carbone s'écrit :

$$E^f(C) = E(NAl + C) - E(NAl) - \frac{1}{2}E(C_2), \quad (C.1)$$

avec $E(NAl + C)$ l'énergie du système qui contient N atomes d'aluminium et un atome de carbone en site interstitiel, $E(NAl)$ l'énergie d'un système uniquement composé d'atomes d'aluminium et $E(C_2)$ l'énergie de deux atomes de carbone dans une boîte de graphite. Les résultats sont donnés dans le tableau C.1.

TABLEAU C.1 – Energie de formation du carbone dans une matrice d'aluminium dans le site tétraédrique ou octaédrique.

Site	$E^f(C)$	Littérature
T-C	1,86	1,31 [104]
O-C	1,51	1,25 [104]

Le carbone est plus stable dans le site octaédrique que dans le site tétraédrique, car son énergie de formation est plus faible. Ces résultats sont en accord avec la littérature [104].

Les premiers amas de lacunes, en présence de carbone, peuvent à présent être déterminés. La stabilité d'une lacune en présence d'un atome de carbone dans les sites T_1 et O_1 de la figure 3.36 est d'abord calculée. L'énergie de liaison s'exprime :

$$E^{bt}(V - C) = E^f(V) + E^f(C(T)) - E^f(V - C), \quad (C.2)$$

avec $E^f(V)$ l'énergie de formation de la lacune, $E^f(C)$ l'énergie de formation de l'atome de carbone dans le site tétraédrique, et $E^f(V - C)$ l'énergie de formation d'un système qui contient une lacune et un atome de carbone dans une matrice d'aluminium. Les énergies de formation et de liaison du complexe VC sont donnés dans le tableau C.2. La configuration la plus stable est représentée sur la figure C.2.

TABLEAU C.2 – Energie de formation et de liaison totale du complexe VC dans une matrice d'aluminium selon la position du carbone dans les sites interstitiels.

Site	$E^f(VC)$	$E^{bt}(VC)$	Littérature
VC(T)	3,11	-,095	
VC(O)	1,97	0,20	0,18 [104]

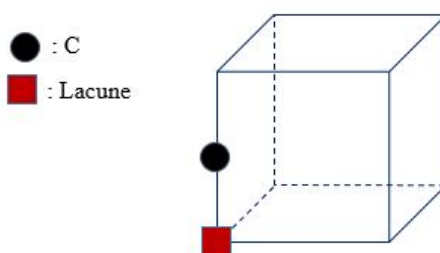
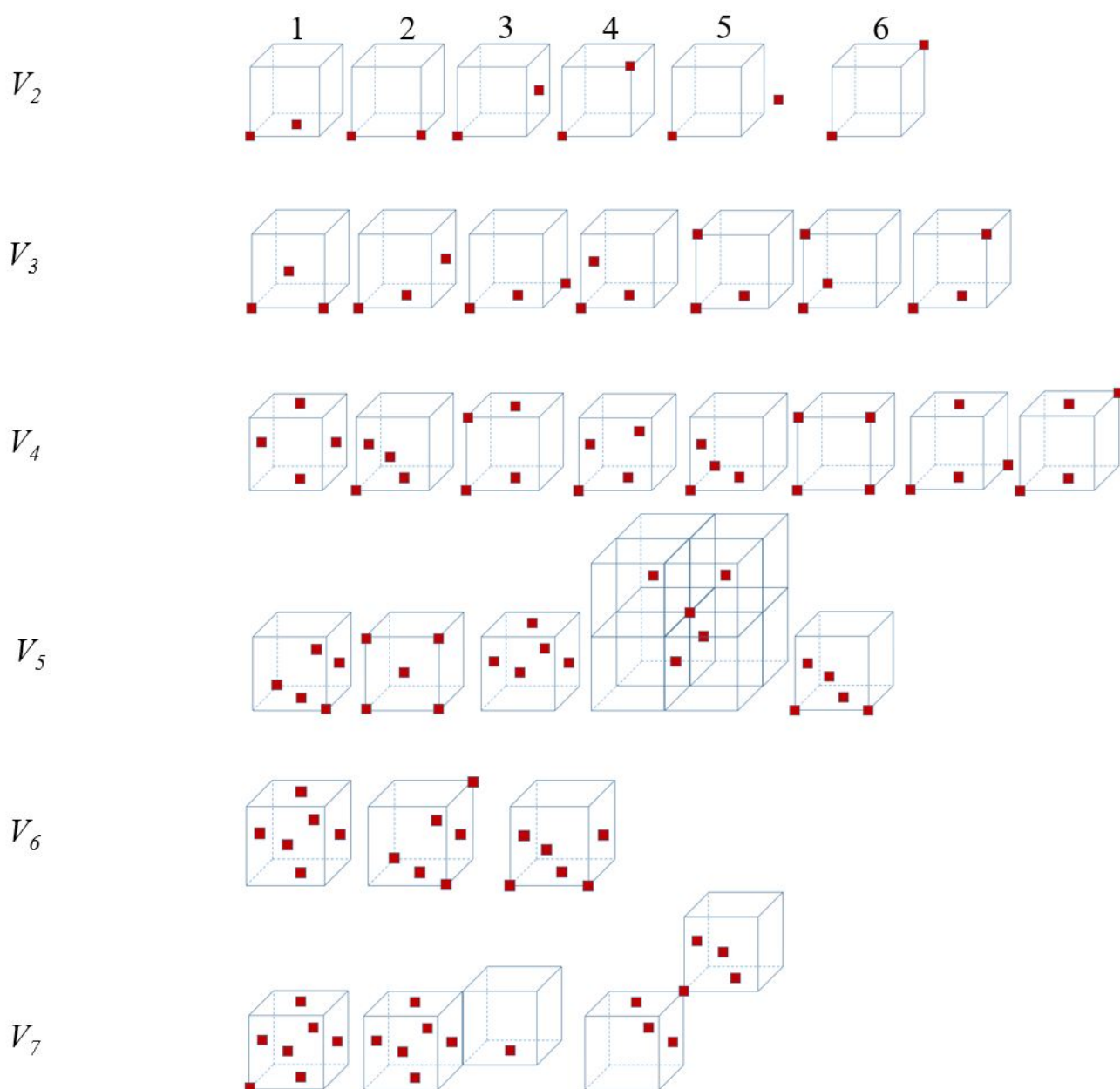


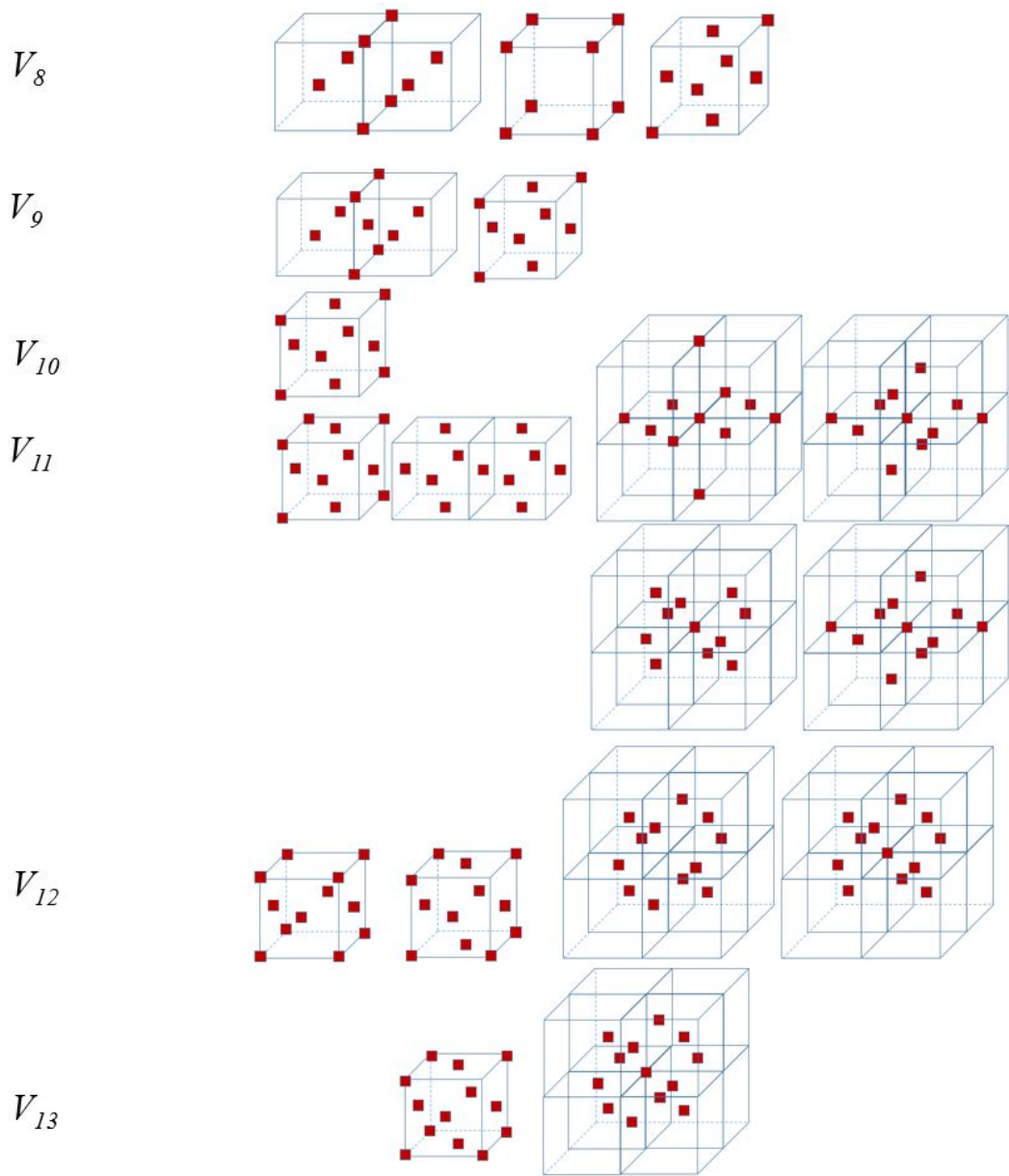
FIGURE C.2 – Configuration la plus stable déterminée pour le complexe V-C dans le réseau de l'aluminium.

Le carbone est plus stable dans le site octaédrique le plus proche de la lacune. Cela est en accord avec les études précédentes [104]. Notons le très bon accord de l'énergie de liaison du complexe VC(O) avec la littérature [104].

Annexe D

Configurations lacunaires et interstitielles





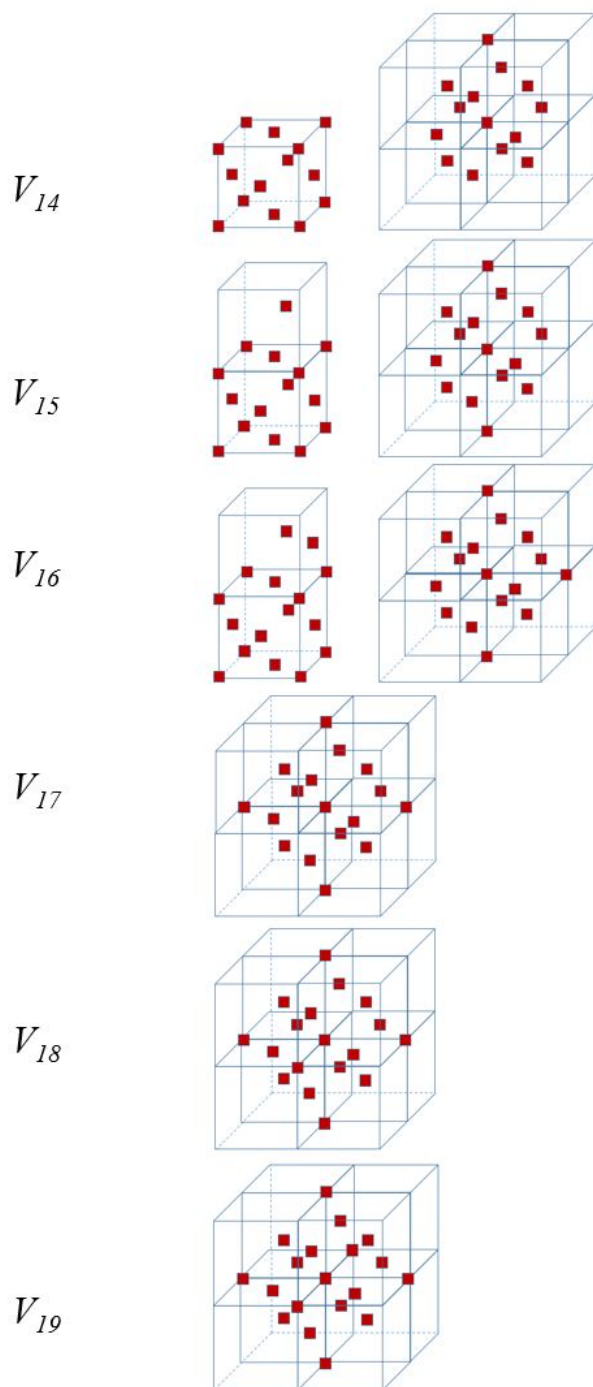


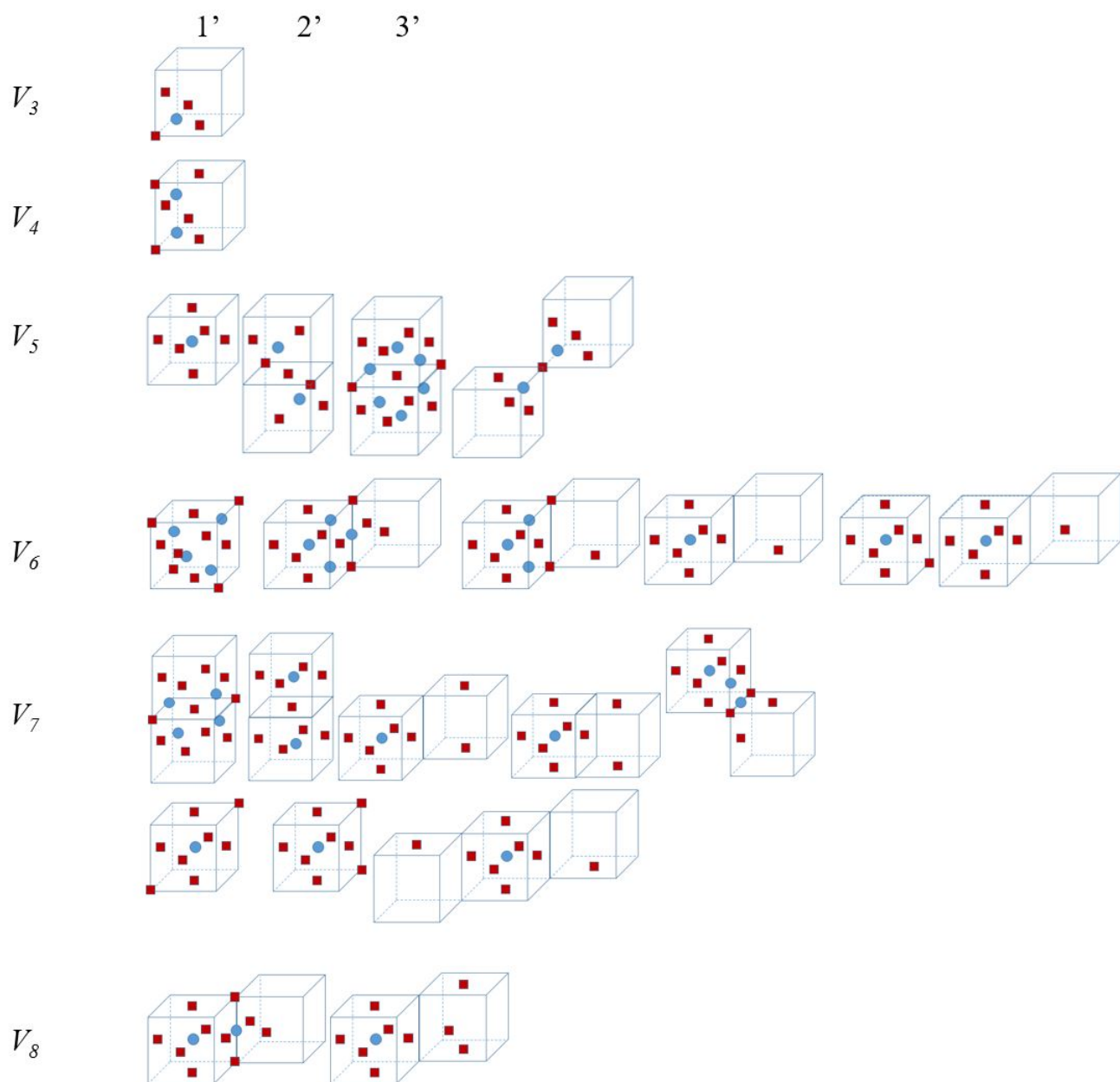
FIGURE D.1 – Configurations composées de lacunes (carrés rouges).

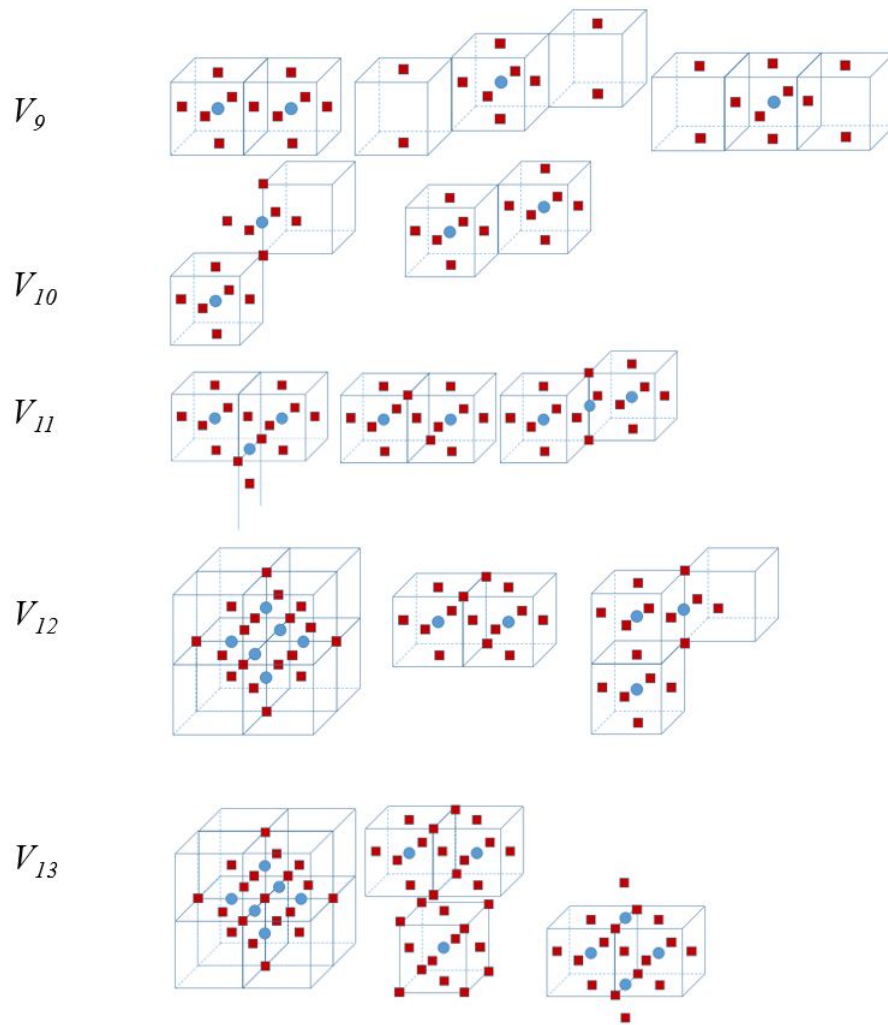
TABLEAU D.1 – Energies de liaison des configurations lacunaires, $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$. Les corrections élastiques ne sont pas prises en compte. Les énergies de liaison correspondent respectivement aux configurations de gauche à droite, et de haut en bas.

Amas	Ebt(V_n)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
V_2	-0,072	-0,001	-0,007	-0,017	-0,019	-0,009		
V_3	-0,130	-0,139	-0,146	-0,121	-0,059	-0,011	-0,090	
V_4	-0,197	-0,043	-0,070	-0,161	-0,162	-0,016	-0,113	-0,120
V_5	-0,206	-0,244	-0,165	-0,257	-0,074			
V_6	0,027	-0,256	0,020					
V_7	0,136	0,016	-0,068					
V_8	-0,499	-0,011	0,231					
V_9	-0,336	0,347						
V_{10}	0,468							
V_{11}	0,600	0,067	-0,422	-0,402	0,247			
V_{12}	-0,641	0,742	-0,908	0,626				
V_{13}	0,896	1,019						
V_{14}	1,057	1,262						
V_{15}	1,084	1,512						
V_{16}	1,253	1,739						
V_{17}	1,973							
V_{18}	2,184							
V_{19}	2,410							

TABLEAU D.2 – Energies de liaison des configurations lacunaires et interstitielles, $4a_0 \times 4a_0 \times 4a_0$. Les corrections élastiques ne sont pas prises en compte. Les énergies de liaison correspondent respectivement aux configurations de gauche à droite, et de haut en bas.

Amas	Ebt(V_n)							
	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
V_3	-0,132							
V_4	-0,124							
V_5	0,391	-0,254	-2,983	-0,254				
V_6	0,110	-0,012	0,330	0,341	0,216	0,293		
V_7	-0,045	-0,521	0,312	0,225	-0,115	-0,072	-0,010	0,260
V_8	0,276	0,166						
V_9	0,466	0,259	-0,003					
V_{10}	0,349	0,407						
V_{11}	-0,133	0,148	0,114					
V_{12}	-0,847	-0,286						
V_{13}	0,238	-0,636	-0,926	-0,220				





Annexe E

Configurations calculées pour les amas $V_n H$ par *ab initio*

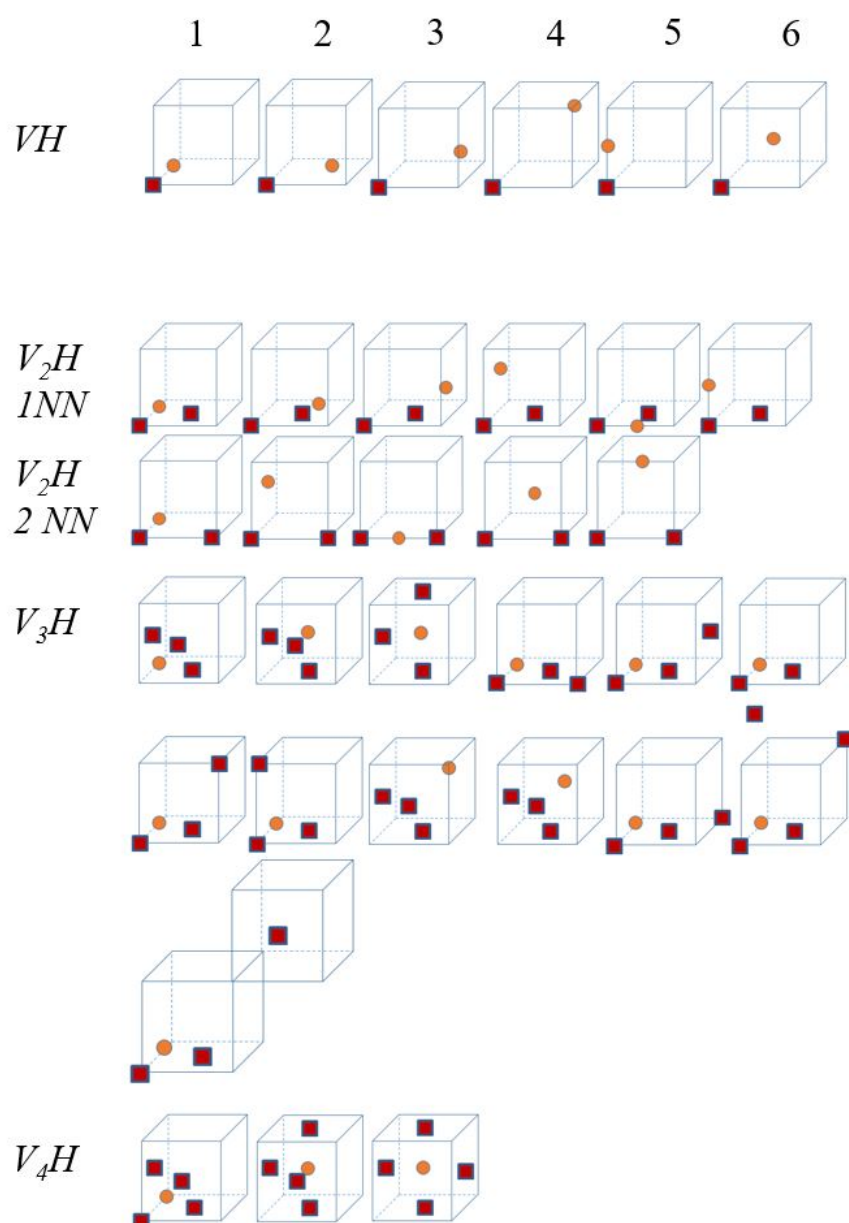


TABLEAU E.1 – Energies de liaison relative des configurations V_nH . Les corrections élastiques ne sont pas prises en compte. Les énergies de liaison relatives correspondent respectivement aux configurations de gauche à droite, et de haut en bas.

Amas	$E_{b_{rel}}(V_n)$					
	1'	2'	3'	4'	5'	6'
VH	0,341	-0,013	0,041	-0,004	0,136	-0,119
V_2H 1NN	0,143	-0,068	-0,063	-0,458	-0,196	-0,263
V_2H 2NN	-0,025	-0,323	-0,081	-0,468	-0,416	
V_3H	-0,153	-0,305	-0,222	-0,061	-0,067	-0,061
	-0,010	-0,054	-0,069	-0,236	-0,071	-0,054
	-0,446					
V_4H	-1,137	-0,043	0,026			

Annexe F

Interactions atome-lacune selon le type de lacune de l'amas V_n

Pour aller jusqu'au bout de la description du système, les interactions atome-lacune sont déterminées selon l'environnement de la lacune. Pour les coins et les bords, la résolution se fait en considérant que, contrairement aux surfaces, les atomes et lacunes n'ont pas les mêmes interactions. Par conséquent, les bords et les coins sont calculés par la figure F.1.

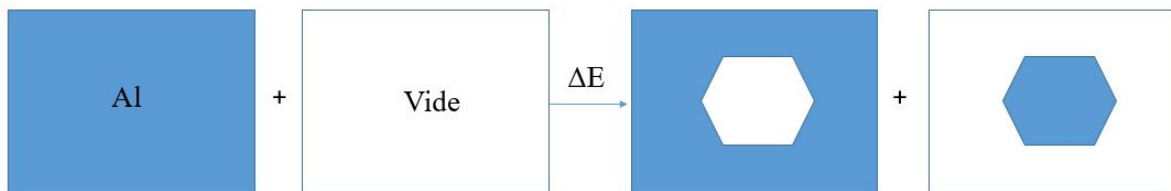


FIGURE F.1 – Définition du calcul de l'énergie de la cavité.

Un coin est représenté sur la figure F.2.

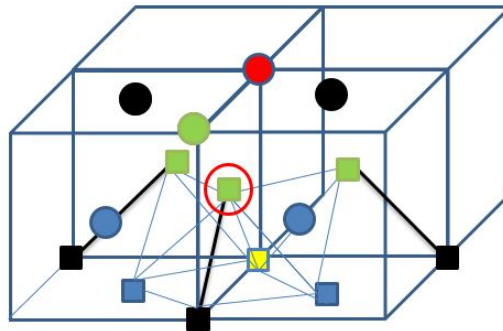


FIGURE F.2 – Définition d'une lacune de coin pour une cavité dans une matrice d'aluminium. Les atomes sont représentés par des cercles et les lacunes par des carrés. La lacune de coin est entourée en rouge.

La lacune de coin forme des paires et des triplets avec ses premiers voisins. Pour rappel, quelque soit son type, chaque lacune participe à $\frac{12}{2}$ paires et $\frac{24}{3}$ triplets. Comme cela est représenté sur la figure F.2, la lacune de type "coin" participe à $\frac{6}{2}$ paires VV, $\frac{6}{2}$ paires VAl, $\frac{8}{3}$ triplets VVV, $\frac{8}{3}$ VVAI et $\frac{8}{3}$ AlAlV. Dans ce modèle, toutes les interactions doivent être prises en compte, cela inclut les atomes présents autour de la cavité, qui perdent des interactions de type AlAlAl au voisinage de la cavité. Les atomes associés au coin sont représentés par les cercles sur la

figure F.2 et participent tous à $\frac{1}{2}$ AlV avec la lacune de coin. Pour les triplets, cela peut vite devenir compliqué car les triplets AlAlV sont uniques pour chaque lacune tandis que les triplets AlVV doivent être séparés en deux pour chaque lacune. L'atome vert participe à $\frac{4}{3}$ AlAlV. Les atomes noirs participent chacun pour chaque lacune de coin à $\frac{1}{6}$ AlVV et $\frac{3}{3}$ AlAlV. Les atomes bleus participent à $\frac{2}{3}$ AlAlV et $\frac{2}{6}$ AlVV. Enfin, l'atome rouge participe à $\frac{2}{6}$ AlVV et $\frac{2}{3}$ AlAlV. Lorsque l'on somme tous ces termes, les 8 AlAlV et les 4 AlVV créés par lacune sont bien retrouvés.

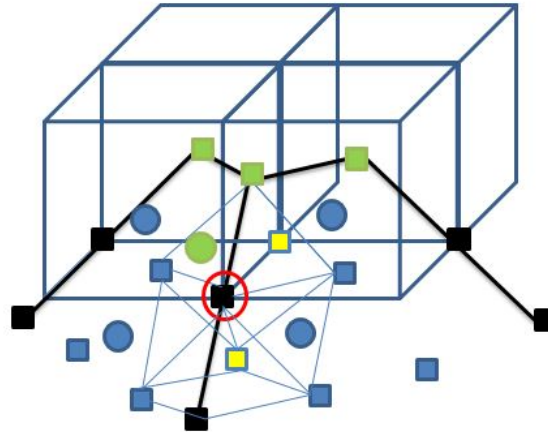


FIGURE F.3 – Définition d'une lacune de bord entre les surfaces $\{111\}$ pour une cavité dans une matrice d'aluminium. Les atomes sont représentés par des cercles et les lacunes par des carrés. La lacune de bord est entourée en rouge.

De même pour la lacune de bord entre les surfaces $\{111\}$ et $\{111\}$. Cette lacune participe à $\frac{7}{2}$ paires VV, $\frac{5}{2}$ paires VAl, $\frac{10}{3}$ triplets VVV, $\frac{8}{3}$ VVAI et $\frac{6}{3}$ AlAlV. Les atomes associés à la lacune de bord sont représentés par les cercles sur la figure F.3 et participent tous à $\frac{1}{2}$ AlV avec la lacune de bord. Les atomes bleus participent à $\frac{2}{3}$ AlAlV et $\frac{2}{6}$ AlVV chacun pour la lacune de bord. Enfin, l'atome vert participe à $\frac{4}{3}$ AlAlV. Lorsque l'on somme tous ces termes, les 6 AlAlV et 4 AlVV créés par lacune sont bien retrouvés.

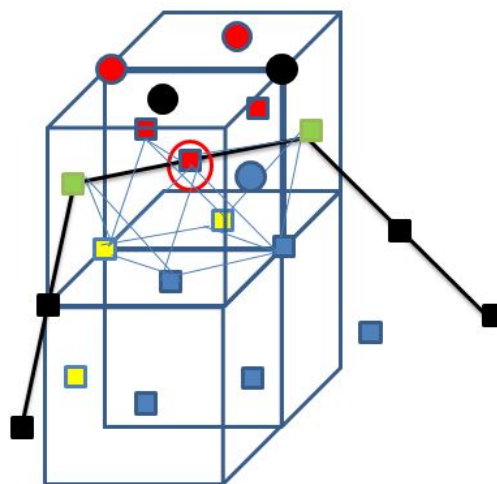


FIGURE F.4 – Définition d'une lacune de bord entre les surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$ pour une cavité dans une matrice d'aluminium. Les atomes sont représentés par des cercles et les lacunes par des carrés. La lacune de bord est entourée en rouge.

De même pour la lacune de bord entre les surfaces $\{100\}/\{111\}$. Cette lacune participe à $\frac{7}{2}$ paires VV, $\frac{5}{2}$ paires VAl, $\frac{10}{3}$ triplets VVV, $\frac{8}{3}$ VVAI et $\frac{6}{3}$ AlAlV. Les atomes associés à la lacune de bord sont représentés par les cercles sur la figure F.4 et participent tous à $\frac{1}{2}$ AlV avec la lacune de bord. L'atome bleu participe à $\frac{2}{3}$ AlAlV et $\frac{2}{6}$ AlVV pour la lacune de bord. Les atomes noirs chacun pour chaque lacune de coin à $\frac{1}{6}$ AlVV et $\frac{3}{3}$ AlAlV. Enfin, les atomes rouges participent chacun à $\frac{1}{3}$ AlVV et $\frac{2}{3}$ AlAlV. En sommant tous ces termes, les 6 AlAlV et 4 AlVV créés par lacune sont bien retrouvés.

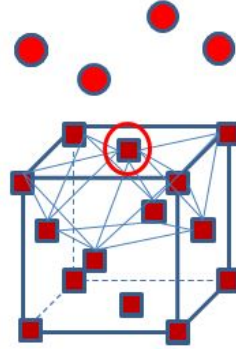


FIGURE F.5 – Définition d'une lacune de surface $\{100\}$ pour une cavité dans une matrice d'aluminium. Les atomes sont représentés par des cercles et les lacunes par des carrés. La lacune de surface $\{100\}$ d'intérêt est entourée en rouge.

De façon à être exhaustif, et pour vérifier les énergies de surface par lacune précédemment calculées, la même méthode est utilisée pour la lacune de surface $\{100\}$. Cette lacune est représentée sur la figure F.5 entourée en rouge. Cette lacune participe à $\frac{8}{2}$ paires VV, $\frac{4}{2}$ paires VAl, $\frac{12}{3}$ triplets VVV, $\frac{8}{3}$ VVAI et $\frac{4}{3}$ AlAlV. Les atomes associés à la lacune de surface $\{100\}$ sont représentés par les cercles sur la figure F.5 et participent chacun à $\frac{1}{2}$ AlV, $\frac{2}{6}$ VVAI et $\frac{2}{3}$ VAlAl avec la lacune de surface $\{100\}$. En sommant tous ces termes, les 4 AlAlV et 4 AlVV créés par lacune sont bien retrouvés.

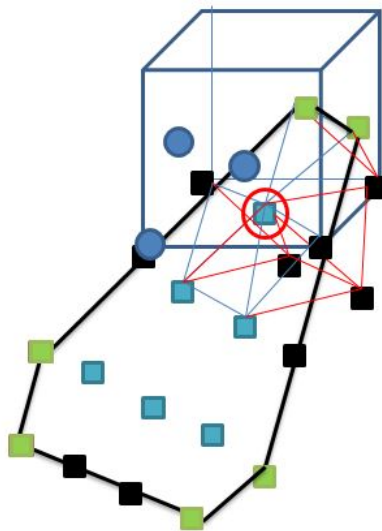


FIGURE F.6 – Définition d'une lacune de surface $\{111\}$ pour une cavité dans une matrice d'aluminium. Les atomes sont représentés par des cercles et les lacunes par des carrés. La lacune de surface $\{111\}$ d'intérêt est entourée en rouge.

De même pour la lacune de surface $\{111\}$. Cette lacune est représentée sur la figure F.6 entourée en rouge. Cette lacune participe à $\frac{9}{2}$ paires VV, $\frac{3}{2}$ paires VAl, $\frac{15}{3}$ triplets VVV, $\frac{6}{3}$ VVAI et $\frac{3}{3}$ AlAlV. Les atomes associés à la lacune de surface $\{111\}$ sont représentés par les cercles sur la figure F.6 et participent chacun à $\frac{1}{2}$ AlV, $\frac{2}{6}$ VVAI et $\frac{2}{3}$ VAlAl avec la lacune de surface $\{111\}$. Par addition de tous ces termes, les 3 AlAlV et 3 AlVV créés par lacune sont bien retrouvés.

Une remarque concernant les surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$: cette méthode permet de retrouver l'énergie de surface obtenue par la méthode des surfaces infinies de la figure 3.11. En effet, pour chaque lacune de surface $\{100\}$ et $\{111\}$, le nombre d'atomes par lacune s'écrit respectivement $4 \times \frac{1}{4}$ et $3 \times \frac{1}{3}$ atome soit un atome pour une lacune pour chaque surface, ce qui était démontré à partir de la figure 3.11.

La réciproque sera la même dans chacun des cas pour le cas d'un atome de coin, de bord entre les surfaces $\{111\}$ ou de bord entre les surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$ dans le cas d'un précipité dans une boîte vide. Il suffira de remplacer les indices Al et V.

Remarque : Dans le cas des octaèdres non tronqués, seuls les atomes (ou lacunes) de coins vont changer d'environnement par rapport aux octaèdres tronqués. Dans ce cas, le coin est représenté comme sur la figure F.7. Dans ce cas, la lacune de coin participe à $\frac{4}{2}$ paires VV, $\frac{8}{2}$ paires VAl, $\frac{4}{3}$ triplets VVV, $\frac{8}{3}$ VVAI et $\frac{12}{3}$ AlAlV. Les atomes associés à la lacune de surface $\{111\}$ sont représentés par les cercles sur la figure F.6 et participent chacun à $\frac{1}{2}$ AlV. Les atomes verts participent chacun à $\frac{4}{3}$ AlAlV. Les atomes bleus participent chacun à $\frac{2}{6}$ AlVV et $\frac{2}{3}$ AlAlV. En sommant tous ces termes, les 12 AlAlV et 4 AlVV créés par lacune sont bien retrouvés.

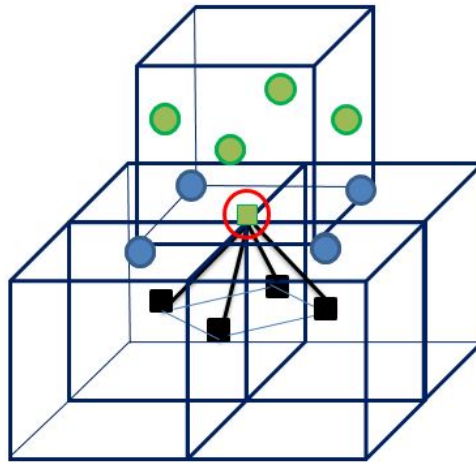
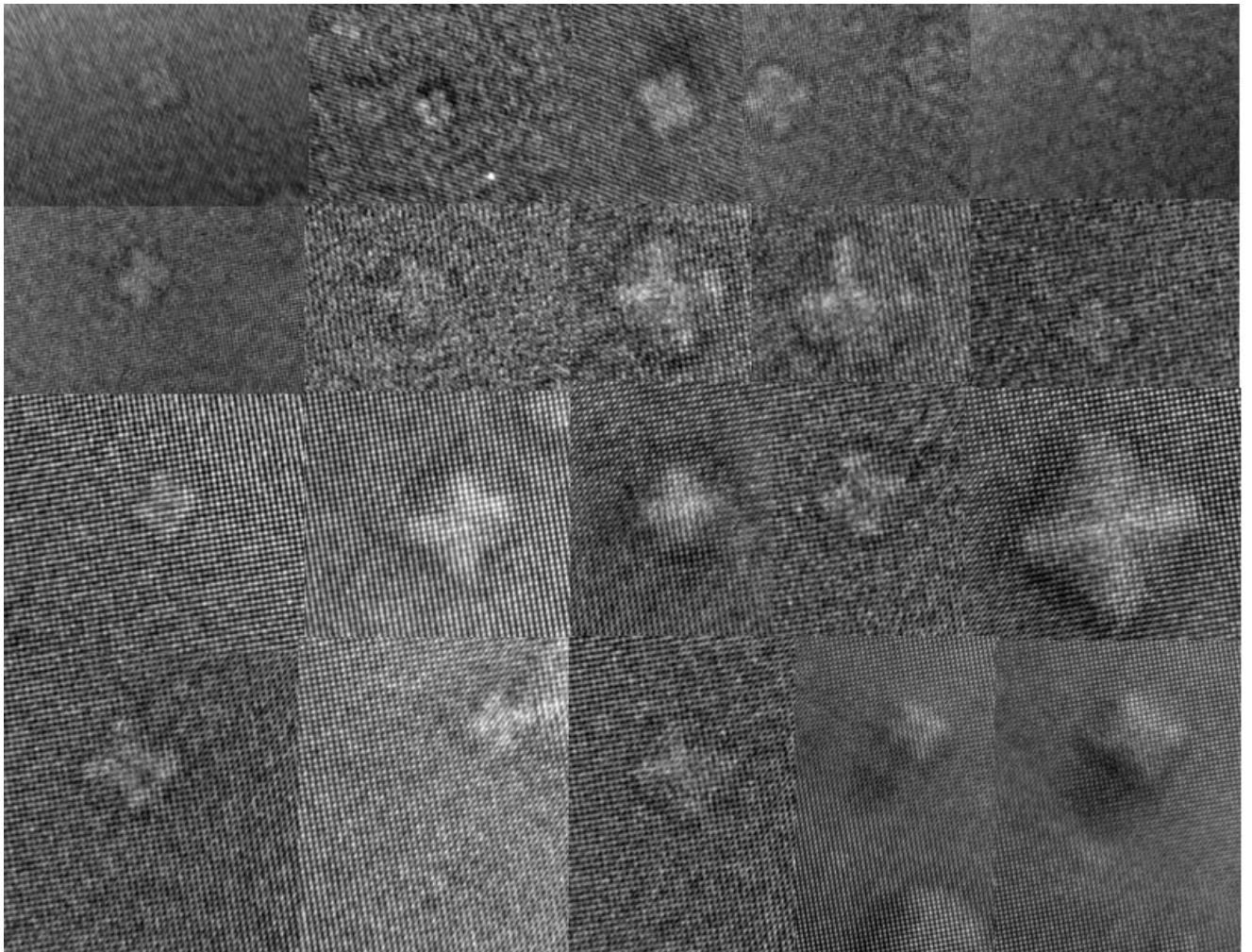


FIGURE F.7 – Définition d'une lacune de coin pour une octaèdre non tronqué dans une matrice d'aluminium. Les atomes sont représentés par des cercles et les lacunes par des carrés. La lacune de coin d'intérêt est entourée en rouge.

Annexe G

Formes de croix observées par MET



Les formes de croix ont été obtenues lors d'irradiations à température ambiante et sous vide, pour des taux de dommage entre $1,5 \cdot 10^{-3}$ et $9,5 \cdot 10^{-3}$ dpa/s (irradiations (1)).

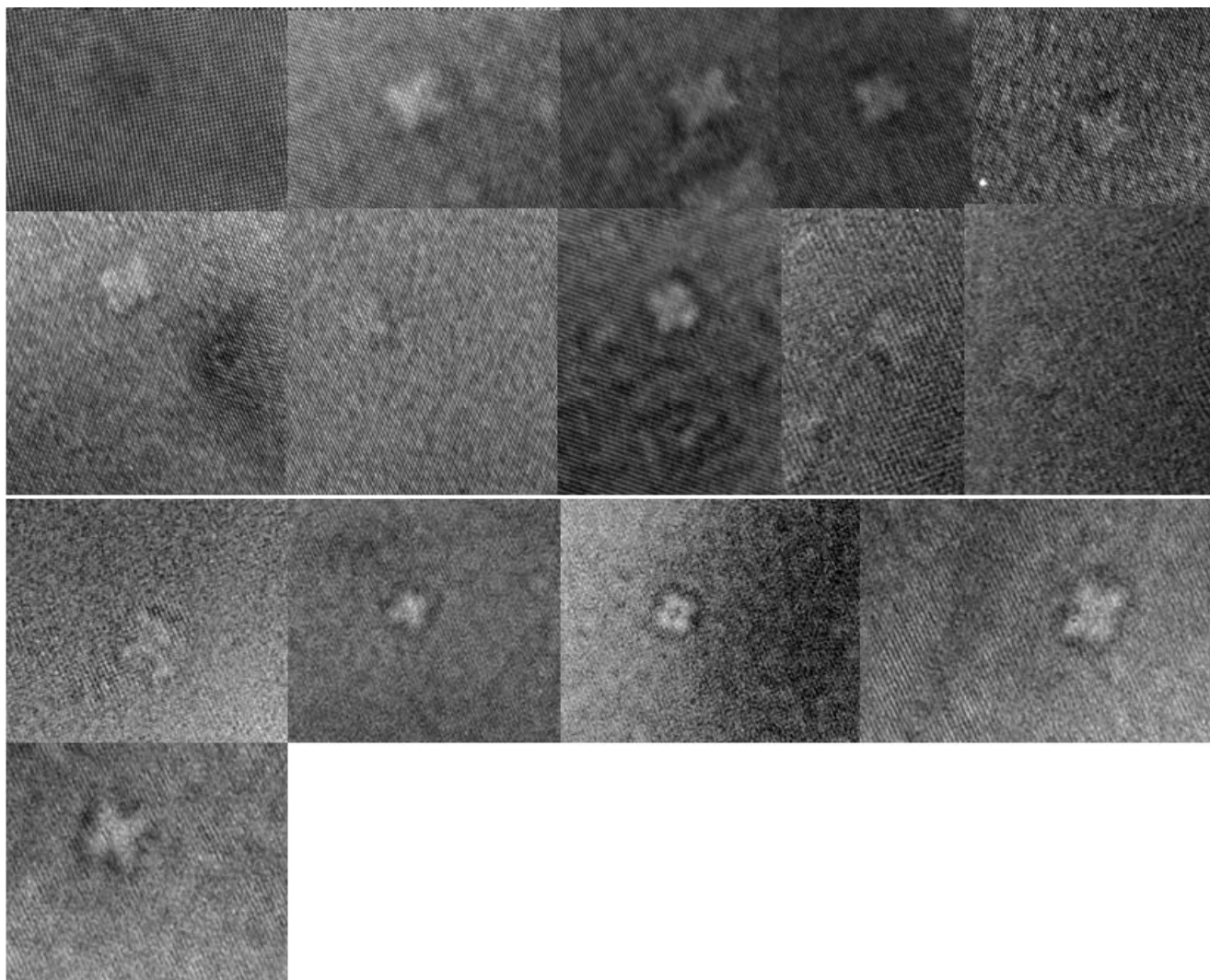


FIGURE G.1 – Formes de croix observées sous irradiation en projection équatoriale, $z = [100]$, MET Titan 300 keV, température ambiante, taux de dommage : $1,51-9,51 \cdot 10^{-3}$ dpa/s.

Annexe H

Détermination expérimentale de E_I^m et E_V^m

Les énergies de migration de la lacune (E_V^m) et de l'interstitiel (E_I^m) peuvent être obtenues directement lors d'irradiations *in situ*. En effet, l'énergie de migration de la lacune peut être obtenue par détermination de la vitesse de croissance des boucles de dislocation, tandis que l'énergie de migration de l'interstitiel est reliée à la densité à saturation des boucles à différentes températures [197].

La vitesse de croissance des boucles interstitielles est étudiée par M. Kiritani dans son modèle et repris par A. Du Parc [197]. Il considère que les concentrations volumiques des interstitiels et des lacunes sont stationnaires et que cet état stationnaire est contrôlé par l'élimination des défauts sur les surfaces de la lame mince. Il se place dans le cas d'un régime de recombinaison dominant pour obtenir le coefficient de diffusion des lacunes. Cela permet d'aboutir à l'expression de la vitesse de croissance des boucles de dislocation :

$$V = \frac{2}{b}(Z_{b,I} - Z_{b,V}) \left(\frac{GV_{at}D_{oV}}{R_{IV}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{E_V^m}{2k_B T} \right), \quad (\text{H.1})$$

où b est le vecteur de Burgers, $Z_{b,I}$ et $Z_{b,V}$ les efficacités d'absorption des interstitiels et des lacunes par les boucles, G est le taux de création des défauts ponctuels, D_{oV} est le préfacteur du coefficient de diffusion des lacunes, V_{at} est le volume atomique, R_{IV} est le coefficient de recombinaison ($=4\pi r^*$ avec r^* le facteur de recombinaison) et E_V^m est l'énergie de migration de la lacune.

La densité à saturation des boucles est étudiée à l'aide du modèle de BKM. Ce modèle stipule que les di-interstitiels sont des noyaux stables et que les lacunes sont immobiles. Les seuls puits présents sont les boucles de dislocation. Au bout d'un temps suffisamment long, la densité de boucles devient constante. En considérant que la concentration des di-interstitiels s'équilibre avec la concentration des interstitiels, l'expression de la densité à saturation des boucles s'écrit :

$$D_{sat} = \left(\frac{G}{(3R_{IV} + 2\beta_{I,1}^I) \cdot V_{at} \cdot D_{oI}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{E_I^m}{2k_B T} \right), \quad (\text{H.2})$$

où $\beta_{I,1}^I$ le coefficient d'absorption d'un interstitiel par un autre interstitiel, D_{oI} est le préfacteur du coefficient de diffusion des interstitiels et E_I^m est l'énergie de migration de l'interstitiel.

Les termes qui précèdent l'exponentielle dans les deux cas peuvent être considérés comme des constantes. Les expériences d'irradiation aux électrons ont été menées dans un MET-G2 Tecnai 200 keV à quatre températures : température ambiante (notée 24 °C), 50 °C, 100 °C et 150 °C pour un taux de dommage de $1,62 \cdot 10^{-5}$ dpa/s (irradiations (8)). Les images ont été prises ponctuellement en faisceau faible, de façon à obtenir un contraste fin des boucles de dislocation. Pour chaque température, de 13 à 20 boucles ont été étudiées afin d'avoir une bonne statistique sur les résultats. L'intervalle de temps entre chaque image est toujours de 1 minute. Les tailles de boucles sont tracées en fonction du temps (exemple figure H.1).

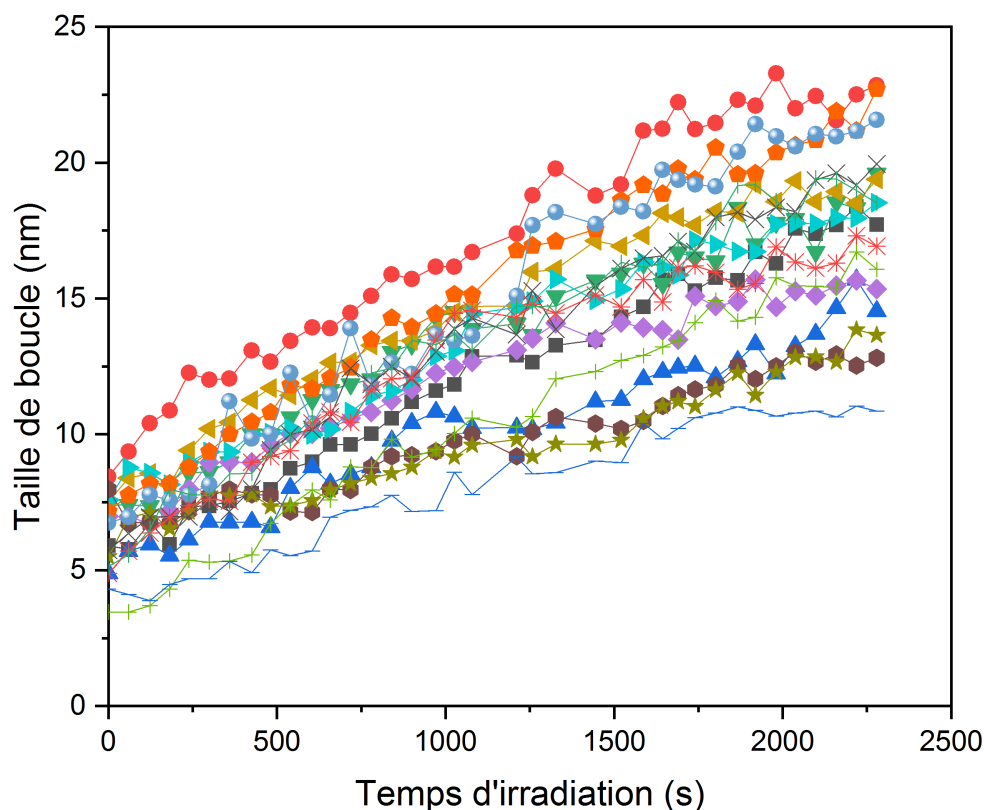


FIGURE H.1 – Tailles de boucles de dislocation en fonction du temps, température ambiante (24 °C), MET Tecnai-G2 200 keV, $z=[100]$ (irradiations (8)).

La valeur moyenne de la vitesse de croissance est ensuite déterminée pour chaque température. Les résultats sont présentés dans le tableau H.1.

TABLEAU H.1 – Vitesse moyenne de croissance de boucles de dislocation sous irradiation électronique pour différentes températures (irradiations (8)).

	24°C	50°C	100°C	150°C
V (nm/s)	0,005	0,006	0,016	0,044

La vitesse de croissance des boucles de dislocation augmente avec la température. Cet effet est lié à la diffusion des interstitiels qui augmente avec la température. Pour déterminer E_V^m , il reste alors à représenter la vitesse de croissance en fonction de $\frac{1}{T}$, représenté sur la figure H.2.

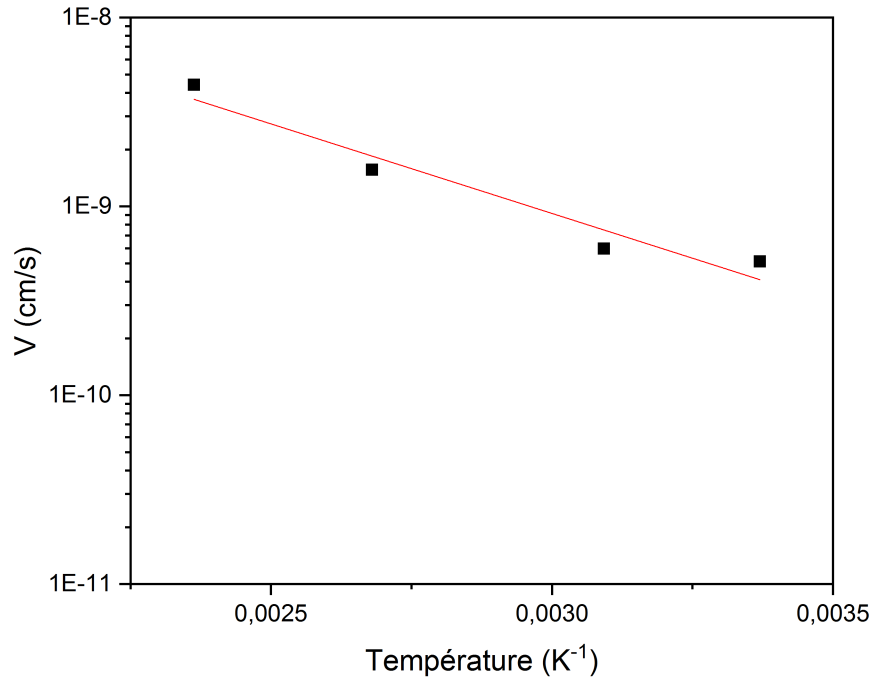


FIGURE H.2 – Détermination de E_V^m à partir de la vitesse de croissance des boucles de dislocation en fonction de la température.

Au final, $E_V^m = 6.10^{-20}$ J soit 0,38 eV. Si la valeur à température ambiante est éliminée, la valeur de $E_V^m = 8.10^{-20}$ J soit 0,50 eV. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs obtenues dans la littérature [185].

De la même façon, nous pouvons déterminer E_I^m en déterminant la pente et en représentant le logarithme de la densité en fonction de $-\frac{1}{2k_B T}$, représenté sur la figure H.3.

La pente attendue n'est pas observée. Cependant, cela peut être dû à un plateau de densité en fonction de la température. En effet, A. Duong-Hardouin Du Parc [197] explique le modèle de Kiritani dans sa thèse. Les résultats de ce modèle sont représentés sur la figure H.4.

Le plateau de densité observé pour la première irradiation peut être dû à un effet d'impuretés ou solutés. D'après le modèle de Kiritani (figure H.4), les impuretés ou solutés peuvent avoir une influence sur la densité des boucles interstitielles. La phase I correspond à un domaine de haute température pour lequel le piégeage des interstitiels par les impuretés est négligeable. C'est le cas d'un métal pur ne contenant pas d'impureté. La phase II est reliée au piégeage et dépiégeage des interstitiels par les impuretés. La pente change légèrement, mais est toujours présente. Le domaine III se passe pour de plus basses températures. Les impuretés piègent toutes un interstitiel. La densité de boucles est constante et ne dépend plus de la température. Enfin, la phase IV exprime le domaine des basses températures pour lequel les impuretés ont toutes piégé un interstitiel et il n'y a plus de piège libre. Dans notre cas, l'intersection entre la phase

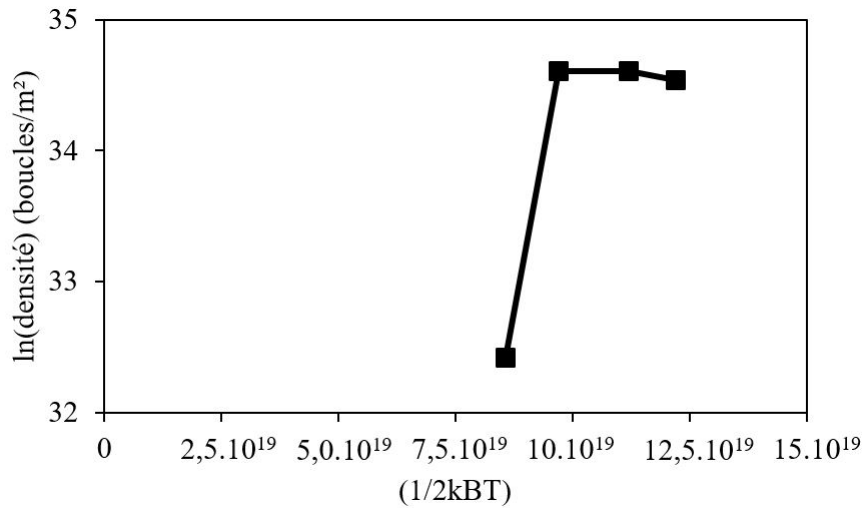


FIGURE H.3 – Détermination de E_I^m à partir de la densité à saturation de boucles de dislocation en fonction de la température.

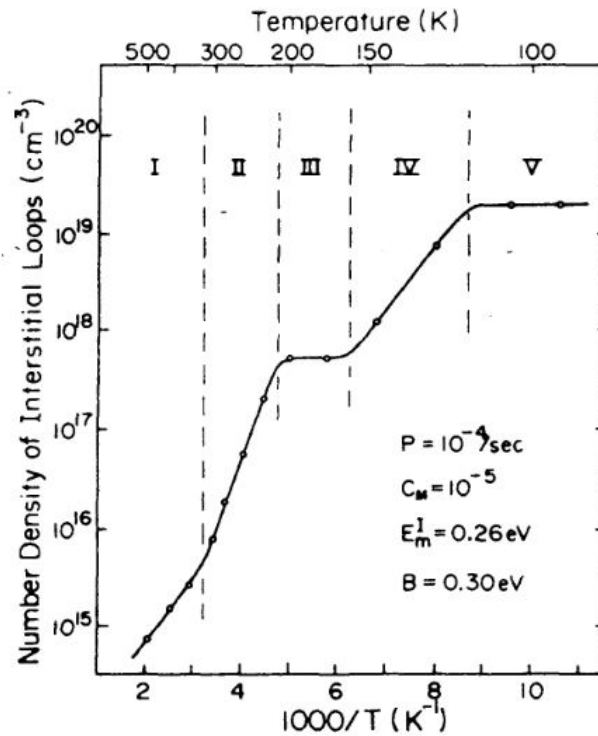


FIGURE H.4 – Variation de la densité des boucles interstitielles en fonction de $(1/T)$ selon le modèle de Kiritani dans le fer.

III et la phase IV est probable. De façon à obtenir la pente attendue, de nouvelles irradiations sont menées. Les irradiations sont menées au MET Tecnai 200 keV de Jannus Orsay. Les irradiations sont menées à trois températures : 100 °C, 111 °C et 122 °C pour un taux de dommage de $1,75 \cdot 10^{-5}$ dpa/s (irradiations (9)). La nouvelle courbe est représentée sur la figure H.5.

Le pente obtenue est de $5 \cdot 10^{-19}$ Joules, ce qui nous donne au final $E_I^m = 3,12$ eV. Cette valeur est très supérieure aux valeurs de la littérature, qui donnent 0,112 eV [Landolt-Bornstein].

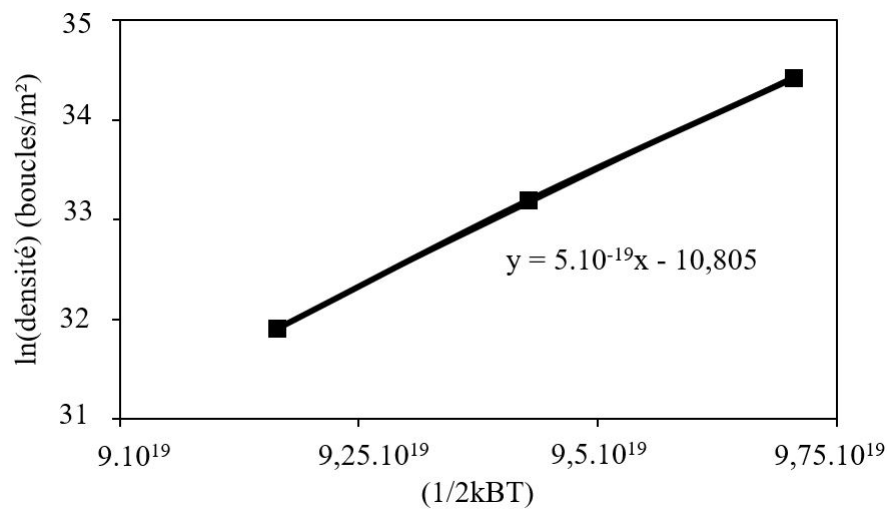


FIGURE H.5 – Détermination de E_T^m à partir de la densité à saturation de boucles de dislocation en fonction de la température.

Annexe I

Modèle atomique d'une cavité de forme de croix

Nous proposons dans cette annexe un modèle d'énergie tel que développé dans le paragraphe 3.3 appliqué aux formes de croix (figure 4.4). Nous appelons ici "croix", la forme 3D donnée sur la figure 4.4 c). Nous utilisons les interactions de paire et de triplet définies dans le paragraphe 3.2.2. Nous représentons **la moitié**¹ de la croix sur la figure I.1 a). La figure I.1 b) représente l'allongement d'une des pointes de la croix. Nous notons " p " la taille de la cavité, en nombre de paramètres de maille dans les directions $\langle 100 \rangle$. Ainsi, la moitié de la croix avec $p = 3$ et la pointe de la croix $p = 5$ sont représentées sur la figure I.1. Notons que les p dans ce modèle de forme de croix dont seules les pointes s'allongent ne peuvent être qu'impairs.

Dans le cas d'une configuration dont le centre reste constant (ici un paramètre de maille) et où seules les pointes grandissent, les uniques types de lacunes qui existent sont représentés sur la figure 4.4. Le nombre de paires et triplets et les énergies correspondantes pour chaque type de lacune sont répertoriés dans le tableau I.1.

TABLEAU I.1 – Nombre de paires et triplets et énergie de liaison correspondante par type de lacune représentées sur la figure I.1.

Type de lacune	VV	VAI	VVV	VAIAI	VVAI	Energie de liaison (eV)
Surface {100} (externes)	8/2	4/2	12/3	4/3	8/3	0,180
Surface {100} (internes)	9/2	3/2	14/3	2/3	8/3	0,224
Coins (internes)	9/2	3/2	15/3	3/3	6/3	0,267
Coins (externes)	3/2	9/2	3/3	15/3	6/3	0,003
Internes	12/2	0	24/3	0	0	0,530
Bords (externes) ²	5/2	7/2	6/3	10/3	8/3	0,048

Examinons une croix dont les pointes s'allongeraient. Pour passer d'une des pointes de la première croix (figure I.1) à la pointe figure 4.4 b), des lacunes externes de surfaces {100}, des lacunes de bord et des lacunes sont ajoutées. Le nombre de lacunes de chaque type en fonction du paramètre p peut être déduit :

1. Pour la clarté du lecteur, seule la moitié de la croix est représentée sur la figure I.1 a). Cependant, le reste de la croix est visible sur la figure 4.4 d).

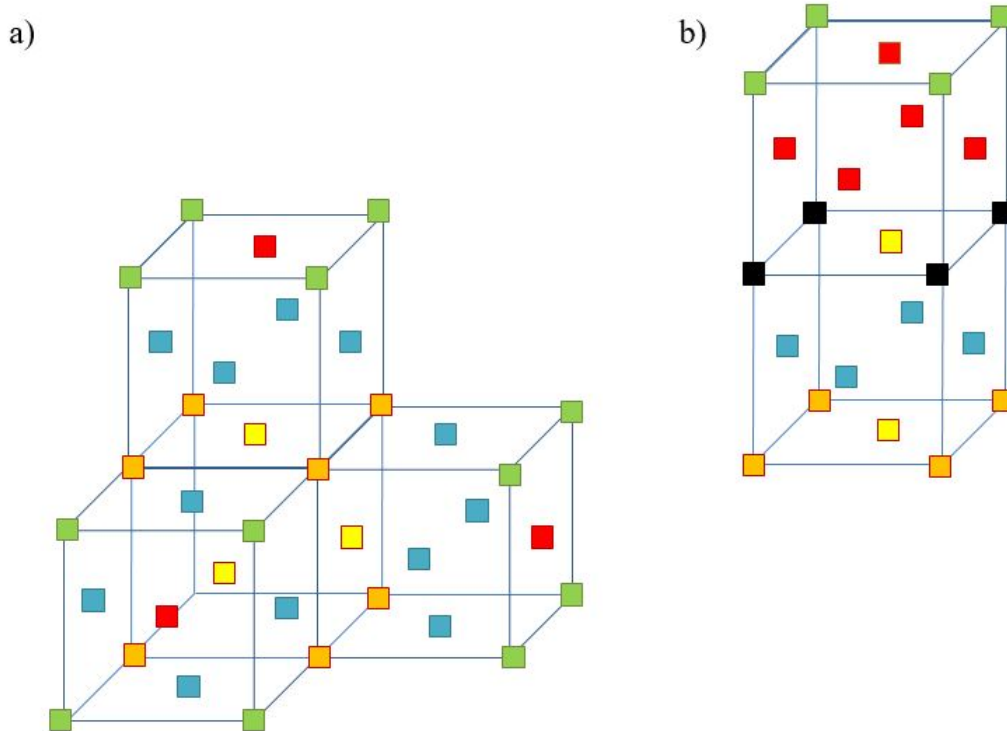


FIGURE I.1 – a) Représentation d’une croix de paramètre $p = 3$. Seule la moitié de la croix est représentée pour la clarté du lecteur. Les carrés rouges et les carrés bleus représentent les lacunes des surfaces $\{100\}$ externes et internes. Les carrés verts et oranges représentent respectivement les lacunes de coins externes et internes. Les carrés jaunes représentent les lacunes internes. b) Représentation d’une des 8 pointes allongées d’une croix de paramètre $p = 5$. Les carrés noirs représentent les lacunes de bord entre les surfaces $\{100\}$.

$$\begin{aligned}
 n_{surface\{100\} \text{ internes}} &= 24, \\
 n_{surface\{100\} \text{ externes}} &= 6(2p - 5), \\
 n_{bordsexternes} &= 0 \text{ pour } p = 3, \\
 &= 6(2p - 6) \text{ pour } p > 3, \\
 n_{coins \text{ internes}} &= 8, \\
 n_{coins \text{ externes}} &= 24, \\
 n_{internes} &= 3(p - 1), \\
 n &= 27p - 13.
 \end{aligned} \tag{I.1}$$

Les énergies de liaison par lacune sont calculées d’après les relations 3.48 et 3.68 et sont répertoriées dans le tableau I.2. Notons que l’énergie de liaison par lacune n’augmente pas avec la taille de la croix, ce qui indique que ces configurations sont très instables. Notons également que pour $p=41$, la croix correspondante aurait un $R_{100}=8$ nm. Or, les croix observées expérimentalement n’ont été observées que pour $R_{100}<2$ nm (figure 4.3). Enfin, même si nous ne pouvons pas comparer les formes à faible taille, nous pouvons donner un ordre d’idée qualitatif s’il existe de très grandes différences entre les configurations. Considérons les formes de croix et les formes non tronquées³. Les nombres de lacunes et les énergies de liaison des croix et des octaèdres non tronqués permettant une comparaison qualitative est donnée dans le tableau I.3.

3. Le même travail peut être réalisé avec les octaèdres tronqués.

TABLEAU I.2 – Nombre total de lacunes et énergie de liaison par lacune en fonction de p pour une forme de croix dont seules les pointes s’allongent.

p	Nombre total de lacunes	Energie de liaison par lacune (eV)
3	68	0,189
5	122	0,185
7	176	0,183
9	230	0,182
11	284	0,182
21	554	0,180
31	824	0,180
41	1094	0,180

TABLEAU I.3 – Nombre total de lacunes et énergie de liaison par lacune pour une forme de croix dont seules les pointes s’allongent et une forme d’octaèdre non tronqué. Le paramètre p est donné pour indiquer les tailles des formes de croix et d’octaèdres non tronqués.

Croix			Octaèdre non tronqué		
p	Nombre total de lacunes	Energie de liaison par lacune (eV)	p	Nombre total de lacunes	Energie de liaison par lacune (eV)
3	68	0,189	3	44	0,365
			4	85	0,422
9	230	0,182	6	231	0,493

Qualitativement, les octaèdres non tronqués sont plus stables que les formes de croix dont seules les pointes s’allongent car leurs énergies de liaison par lacune sont très supérieures. Cela est particulièrement visible pour les croix et octaèdres non tronqués comportant respectivement 230 et 231 lacunes. Le nombre de lacunes étant quasiment équivalent, nous pouvons dire que l’octaèdre non tronqué est plus stable que la croix, mais uniquement dans ce cas.

Nous sommes allés plus loin dans la description de la croix. Considérons une croix dont le centre n’est plus 1×1 paramètre de maille mais $q \times q$ paramètres de maille. Un exemple de centre de croix dont le centre fait 2×2 paramètres de maille est représenté sur la figure I.2 a) et l’une de ses pointes est représentée sur la figure I.2 a).

Un nouveau type de lacunes apparaît. Ces lacunes sont des lacunes de bord internes entre deux surfaces $\{100\}$, représentées en violet sur la figure I.2. Le nombre de paires et de triplets et l’énergie de liaison associée à ces lacunes sont donnés dans le tableau I.4.

TABLEAU I.4 – Nombre de paires et triplets et énergie de liaison correspondante aux lacunes de bords internes représentées sur la figure I.2.

Type de lacune	VV	VAI	VVV	VAIAI	VVAI	Energie de liaison (eV)
Bords (internes)	11/2	1/2	20/3	0/3	4/3	0,398

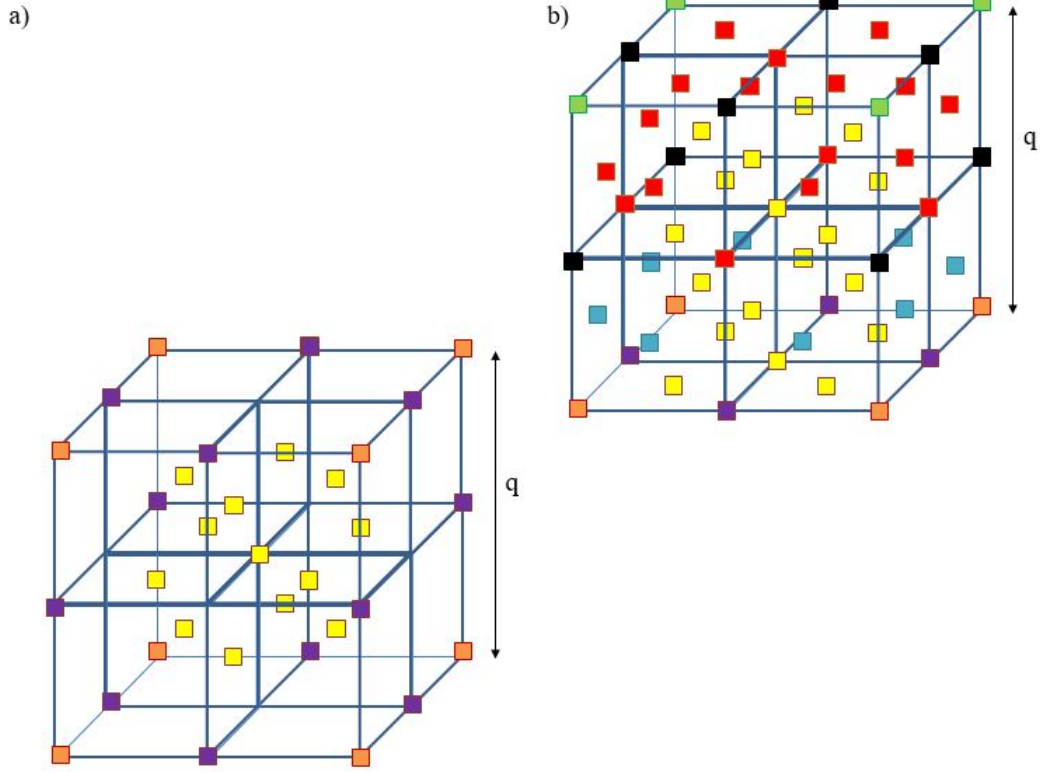


FIGURE I.2 – a) Représentation d'un centre de croix de paramètre $qxq = 2 \times 2$. Les carrés violets représentent les lacunes des bords entre deux surfaces $\{100\}$ internes. Les carrés oranges représentent respectivement les lacunes de coins internes. Les carrés jaunes représentent les lacunes internes. b) Représentation d'une des six pointes de croix de paramètre $qxq = 2 \times 2$. Les carrés noirs représentent les lacunes des bords entre deux surfaces $\{100\}$ externes. Les carrés jaunes représentent les lacunes internes. Les carrés rouges et bleus représentent respectivement les lacunes de surface $\{100\}$ externes et internes.

Considérons le centre de la croix. Le nombre de lacune de chaque type s'écrit :

$$\begin{aligned} n_{coins \text{ internes}} &= 8, \\ n_{bords \text{ internes}} &= 12(q - 1), \\ n_{internes} &= (q \times w) \times q + ((q \times w) + 1) \times (q - 1). \end{aligned} \quad \begin{aligned} & \\ & \\ & \text{(I.2)} \end{aligned}$$

(I.3)

Le paramètre w correspond à une suite :

$$w = 0 \text{ pour } q=1$$

$$w = q \text{ pour } q = 2 \text{ (exemple sur la figure I.2 a)}$$

$$w = q + 1 \text{ pour } q = 3$$

$$w = q + 2 \text{ pour } q = 4 \text{ etc.}$$

Considérons à présent les six pointes de paramètre $q \times q$ ⁴ comme représenté sur la figure I.2 b) pour une pointe de paramètre $q=2$. Nous pouvons déterminer le nombre de chaque type de lacunes **pour les six pointes de la croix** :

$$\begin{aligned}
 n_{surface\{100\} \text{ internes}} &= 6[4 \times q], \\
 n_{surface\{100\} \text{ externes}} &= 6[(4 \times (q - 1) + w) \times q + 4(q - 1)^2 + 1], \\
 n_{bords \text{ externes}} &= 6[8(q - 1)], \\
 n_{coins \text{ externes}} &= 24, \\
 n_{internes} &= 6[(2(q \times w) + 1) \times q].
 \end{aligned}
 \tag{I.4}$$

(I.5)

Nous en déterminons le nombre total de lacunes et l'énergie de liaison par lacune pour chaque croix régulière dans le tableau I.5.

TABLEAU I.5 – Nombre total de lacunes et énergie de liaison par lacune en fonction de p , q , w pour une forme de croix régulière.

p	q	w	Nombre total de lacunes	Energie de liaison par lacune (eV)
3	1	0	68	0,189
6	2	2	363	0,339
9	3	4	1054	0,425
16	4	6	2309	0,479
25	5	8	4296	0,515
36	6	10	7183	0,541

Les croix ne sont pas stables. En effet, si nous comparons qualitativement les tableaux I.5 et I.3, les octaèdres non tronqués sont bien plus stables que les formes de croix, pour des nombre de lacunes bien plus faibles.

Une perspective serait de réaliser un travail plus rigoureux en faisant varier dans le modèle les formes possibles de croix (*i.e* que les familles de plans $\{100\}$ ne soient pas équivalentes) et les comparer avec les croix obtenues expérimentalement. Pour cette comparaison, il faudrait représenter sur la figure 5.6 les croix obtenues par le modèle et expérimentalement.

4. Notons que les lacunes de coins et de bords internes ne doivent pas être comptées deux fois.

Annexe J

Détermination de la concentration d'atomes d'hydrogène à l'équilibre dans le solide

Dans le cas où la pression partielle impose la concentration d'équilibre des atomes d'hydrogène, nous pouvons déterminer la concentration des atomes d'hydrogène à l'équilibre dans le solide. La concentration $[H]^{eq}$ est donnée par site tétraédrique et non par site atomique car l'hydrogène ne se place pas, d'après les calculs *ab initio*, en position substitutionnelle. De cette façon, à la fois les atomes d'hydrogène, les lacunes et les atomes d'aluminium sont conservés. La concentration $[H]^{eq}$ s'exprime par le biais d'une loi de Sieverts [175] :

$$[H]^{eq} = \frac{(2\pi)^{3/4} \hbar^{5/2}}{(k_B T)^{7/4} m_H^{5/4} \sqrt{2} d} (p_{H_2})^{1/2} \exp\left(-\frac{E^f(H)}{k_B T}\right), \quad (J.1)$$

où $E^f(H)$ est l'énergie de mise en solution de l'atome d'hydrogène en site tétraédrique calculée en DFT (0,728 eV), $\hbar$ est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$), m_H est la masse de l'atome d'hydrogène ($=1,008 \text{ u} = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ [198]) et d est la distance séparant deux atomes d'hydrogène dans le cas d'une molécule H_2 ($=74 \text{ pm}$ [170]). p_{H_2} est la pression en hydrogène. A température constante, le terme devant la pression en hydrogène est constant et sera noté K_0 pour simplifier la notation.

Afin de vérifier la validité de la relation J.1, cette dernière est comparée aux valeurs de la littérature [199]. Les valeurs de la concentration en hydrogène dans la littérature sont données en ppm massique, soit en fraction massique. La conversion en ppm par site atomique se fait selon la relation suivante :

$$[H]_{mass} = \frac{[H]_{at} m_H}{[H]_{at} m_H + [Al]_{at} m_{Al}}, \quad (J.2)$$

avec $[H]_{mass}$ et $[H]_{at}$ respectivement les concentrations massiques et atomiques par atome d'aluminium en élément X et m_X la masse de l'élément X . Nous savons que $[H]_{at} m_H \ll [Al]_{at} m_{Al}$, que $[Al]_{at} \approx 1$ ¹ et que $m_H/m_{Al} = 27$ [200]. Par conséquent, la relation devient :

$$\frac{27}{2} [H]_{mass} = [H]^{eq}. \quad (J.3)$$

1. La fraction de sites occupés par des lacunes par rapport aux sites atomiques est négligeable.

Le facteur 1/2 provient du fait que l'on exprime la concentration d'hydrogène par site tétraédrique². Afin de déterminer l'effet des différents termes, nous représentons le logarithme de la concentration d'hydrogène en fonction de la température sur la figure J.1, qui s'écrit :

$$\ln[H]_{eq} = -\frac{E^f(H)}{k_B T} + \ln(\sqrt{p_{H_2}} K_0). \quad (J.4)$$

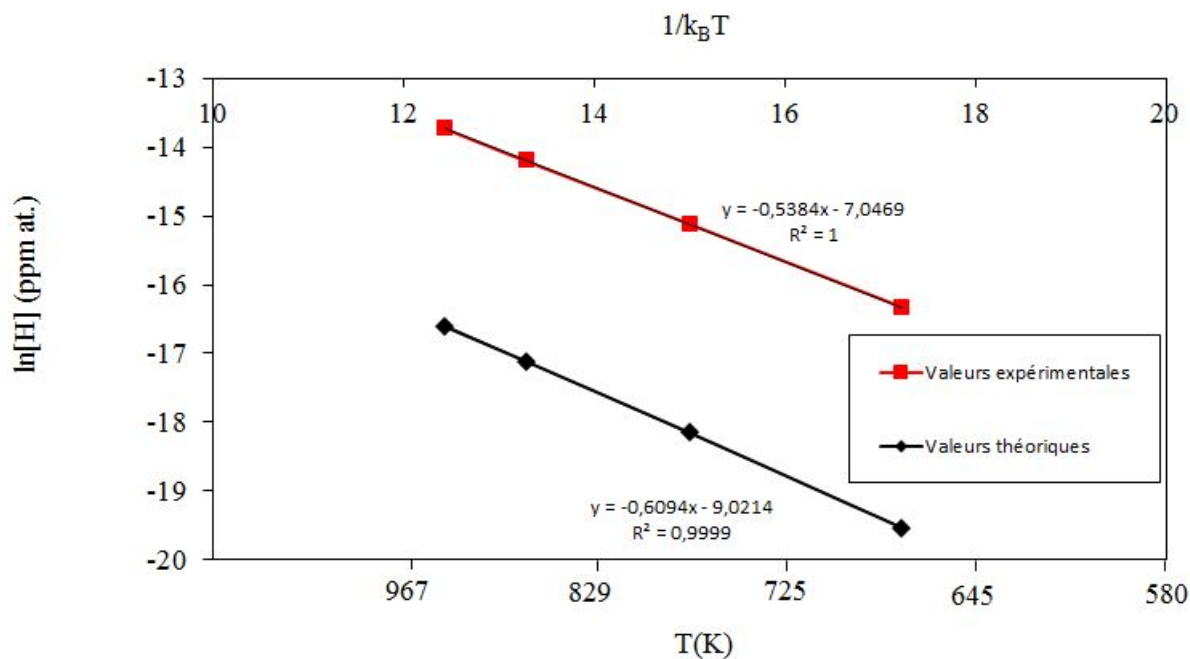


FIGURE J.1 – Concentration d'hydrogène par site tétraédrique en fonction de la température pour une atmosphère d'hydrogène. Les valeurs expérimentales sont reproduites d'après [199] et les valeurs théoriques sont calculées selon la relation J.1.

Les valeurs des coefficients sont proches. Nous pouvons remarquer que la pente n'est pas égale à l'énergie de formation de l'hydrogène $E^f(H) = 0,728$ eV. Cet écart est dû à la dépendance de K_0 avec la température. De plus, les valeurs théoriques ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales [199]. Un facteur correctif constant ($F=19$) est ajouté devant la relation J.1 afin de reproduire les valeurs expérimentales, comme représenté sur la figure J.2.

Afin de vérifier ce facteur correctif, la nouvelle loi est comparée aux valeurs expérimentales de la concentration d'hydrogène sous une atmosphère d'hydrogène à température ambiante. Eichenauer *et al.* [201] étudient la solubilité de l'hydrogène dans l'aluminium à différentes températures. Ces auteurs s'intéressent également aux obstacles à cette solubilité (lacunes, dislocations, joints de grains) en la mesurant au cours du temps. Une réduction de la solubilité est observée. A haute température, les lacunes diffusent trop rapidement pour influencer sur la solubilité de l'hydrogène. D'après ces auteurs, les dislocations n'ont pas non plus d'effet sur la solubilité de l'hydrogène, saturant rapidement en atomes d'hydrogène, avec un effet de deux à trois ordres de grandeurs inférieurs à la réduction de la solubilité observée. En revanche, l'hydrogène précipite sur les joints de grains. Dans leurs expériences, les joints de grains ne sont pas saturés et la réduction de la solubilité de l'hydrogène dans le volume est estimée due à la ségrégation de l'hydrogène sur les joints de grain. A notre connaissance, les autres études de la littérature ne considèrent pas ces obstacles et la valeur de la concentration d'hydrogène dans

2. Il y a deux sites tétraédriques par site atomique.

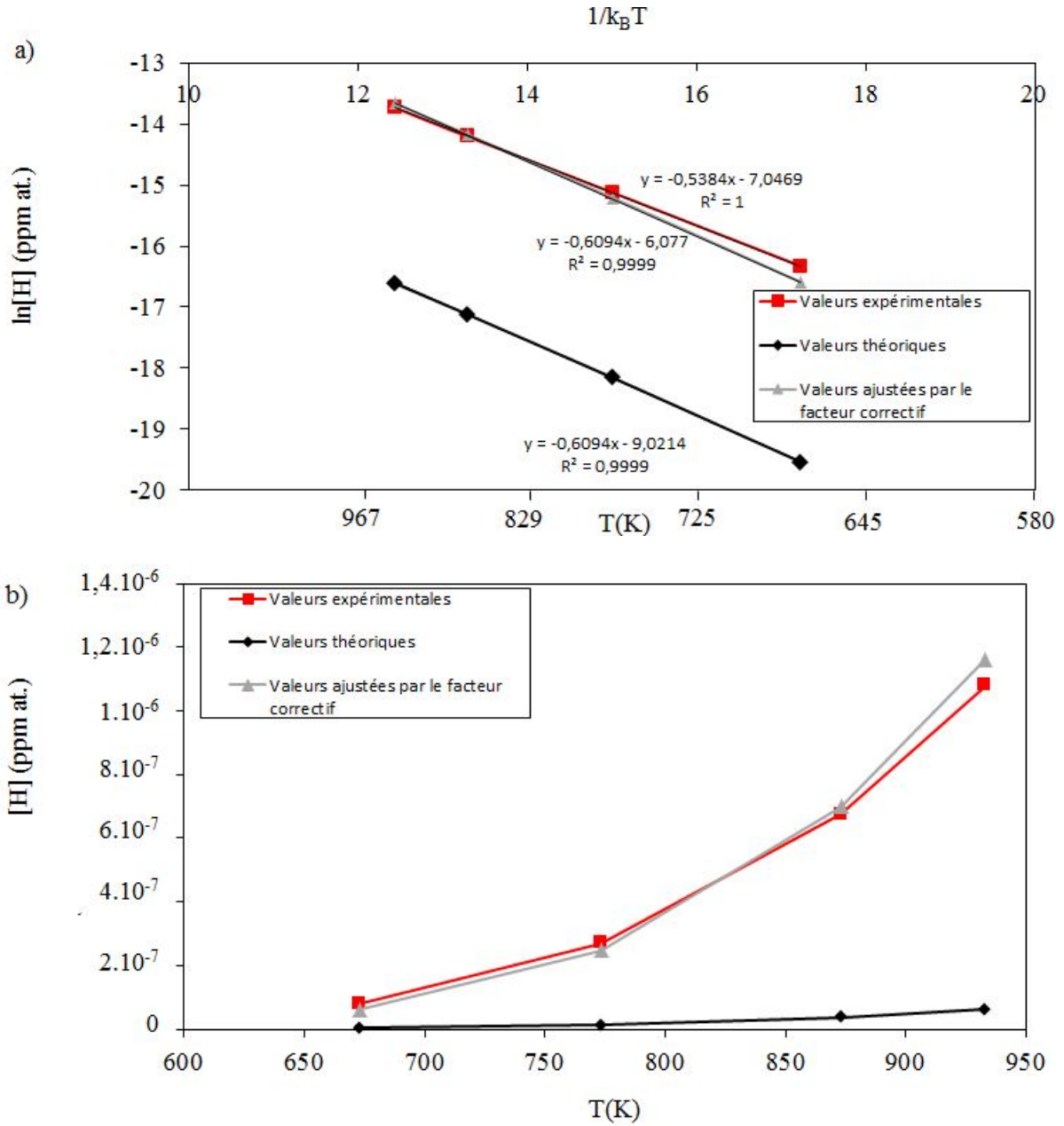


FIGURE J.2 – a) Logarithme de la fraction atomique d’hydrogène en fonction de la température pour une atmosphère d’hydrogène; b) Fraction atomique d’hydrogène en fonction de la température pour une atmosphère d’hydrogène. Les valeurs expérimentales sont reproduites d’après [199] et les valeurs théoriques sont calculées selon la relation J.1. Les valeurs théoriques sont corrigées par un facteur $F = 19$.

le volume est donc sur-estimée. La concentration d’hydrogène par site atomique est estimée à $[H]_{at} = 1,54 \cdot 10^{-14}$ à température ambiante ($T = 298,15 \text{ K}$) sous une atmosphère d’hydrogène. En considérant $E^f(H) = 0,728 \text{ eV}$ et les mêmes conditions expérimentales, notre modèle donne $[H]_{at} = 3,62 \cdot 10^{-14}$. En considérant la valeur de $E^f(H)$ ($0,6726 \text{ eV}$) [201] et en modifiant le facteur correctif obtenu à haute température en fonction de cette valeur, nous trouvons $[H]_{at} = 1,48 \cdot 10^{-13}$ soit un ordre de grandeur de différence. Les résultats du modèle sont donc en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Eichenauer *et al.* [201] et le facteur correctif est pris égal à $F = 19$.

Par conséquent, la relation **J.1** devient :

$$[H]^{eq} = F \left(\frac{(2\pi)^{3/4} \hbar^{5/2}}{(k_B T)^{7/4} m_H^{5/4} \sqrt{2d}} (p_{H_2})^{1/2} \exp \left(-\frac{E^f(H)}{k_B T} \right) \right) \quad (\text{J.5})$$

Annexe K

Modélisation de la microstructure irradiée à l'aide du code CRESCENDO

Le but de ce travail est de pouvoir reproduire l'évolution de la microstructure de l'aluminium sous irradiation aux électrons avec le code de dynamique d'amas CRESCENDO. La majorité des données d'entrées sont obtenues par calculs *ab initio*, par la littérature et par nos données expérimentales.

Les irradiations *in situ* menées dans cette thèse montrent que les boucles de dislocation apparaissent, grandissent et s'éliminent sur la surface du matériau. Le code CRESCENDO ne considère pas ces éliminations, et une boucle qui croît peut alors sortir du système et interagir avec ses images périodiques. Afin de simuler la germination, la croissance et la disparition des boucles dans la lame mince, et ainsi éviter de faire croître les boucles jusqu'à des tailles non physiques, la densité de boucles de dislocation est rapportée à une densité de dislocations, par la formule :

$$\rho_d = 2\pi r \rho_b \quad (\text{K.1})$$

Où r est le rayon moyen des boucles ($r=12$ nm) et ρ_b est la densité des boucles ($=3,53.10^{22} \text{ m}^{-3}$). On obtient alors $\rho_d = 2,66.10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Dans ce modèle, **les interstitiels ne peuvent pas former de boucles**. Cependant, ce code peut nous permettre d'étudier les premiers amas de lacunes lors des irradiations aux électrons, avec et sans hydrogène.

En dehors des défauts ponctuels et de l'hydrogène, les amas sont considérés comme immobiles sous irradiation, du fait de l'utilisation du mode continu de CRESCENDO. L'énergie de migration de l'hydrogène est donnée par les calculs *ab initio* [13, 38]. Les énergies de liaison des amas hydrogène-lacunes ont été déterminées dans le paragraphe 3.7 par calculs *ab initio* et par le modèle.

Les coefficients d'absorption des lacunes et des interstitiels (β_n) par une lacune contenant n lacunes s'écrivent :

$$\beta_n = 4\pi(r_{v,i} + r_n), \quad (\text{K.2})$$

où $r_{v,i}$ est le rayon des lacunes ou des interstitiels, et r_n est le rayon de la cavité contenant n lacunes. Pour une cavité de rayon r_n contenant n lacunes, on utilise :

$$r_n = \left(3n \frac{\Omega}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (\text{K.3})$$

avec Ω le volume atomique. Par conséquent, le modèle CRESCENDO considère l'absorption des défauts par une cavité sphérique.

Pour calculer r_i , on prend l'expression relative à une boucle de dislocation :

$$r_i = \left(\frac{\Omega}{b\pi} \right)^2, \quad (\text{K.4})$$

avec b le Burgers ($b = 2,33 \cdot 10^{-8}$ cm). Pour les petites cavités, si $\beta_n < 4\pi r_{v,i}$ avec $r_{v,i} = 6,5 \cdot 10^{-8}$ cm¹, alors on met $\beta_n = 4\pi r_{v,i}$.

Les autres données d'entrées pour le code CRESCENDO sont répertoriées dans le tableau **K.1**.

TABLEAU K.1 – Données d'entrées pour le code CRESCENDO dans le cas de l'aluminium sous irradiation.

Termes sources	Lacune	Interstitial	Hydrogène	Complexe VH
Energies de formation E^f (eV)	0,67	3,26		
Energies de migration E^m (eV)	0,61	0,105	0,18	0,54
Préfacteur du coefficient de diffusion (cm ² /s)	0,05	0,05	0,05	

La cinétique de pénétration de H dans l'aluminium est modélisée comme suit. L'échantillon de 50 nm est découpé en 10 tranches et la concentration de monomères de H donnée par la loi de Sieverts (annexe **J** équation **J.1**² est fixée en bord d'échantillon. Les atomes d'hydrogène peuvent alors diffuser vers le centre du matériau, soit sous forme de monomères, soit sous la forme de complexes VH .

Le modèle d'énergie d'énergie libre discret est d'abord utilisé, mais ne montre pas de germination de cavités. Par conséquent, le modèle d'énergie libre discret est utilisé pour des amas $V_n H_m$ avec $n < 5$ **et/ou** $m < 5$ pour les petits amas, puis le modèle continu (équations **3.137** et **3.138**) est utilisé. La figure **K.1** représente les distributions d'amas obtenues pour une pression partielle de 0 (sans H) et 1000 mbars (avec H). Dans ce cas, la germination des cavités se produit mais les concentrations restent très faibles. Les courbes avec et sans H sont superposées, ce qui indique que l'effet de H est négligeable dans la germination des cavités. Notons qu'une pression partielle en H de 1000 mbars à T=300K aboutit à une concentration $[H] = 1 \cdot 10^{-15}$ qui est très faible comparée à la concentration de lacunes générée sous irradiation $[V] \approx 10^{-7}$ (paragraphe **5.2**). De nouveaux calculs seront menés pour des concentrations en hydrogène bien plus fortes.

1. Cette valeur correspond à un rayon de recombinaison, fixé à une valeur pour le fer, mais qu'il faudrait trouver pour l'aluminium.

2. Notons que le facteur $F=19$ n'est pas pris en compte mais n'aura pas une grande influence sur les résultats du code CRESCENDO.

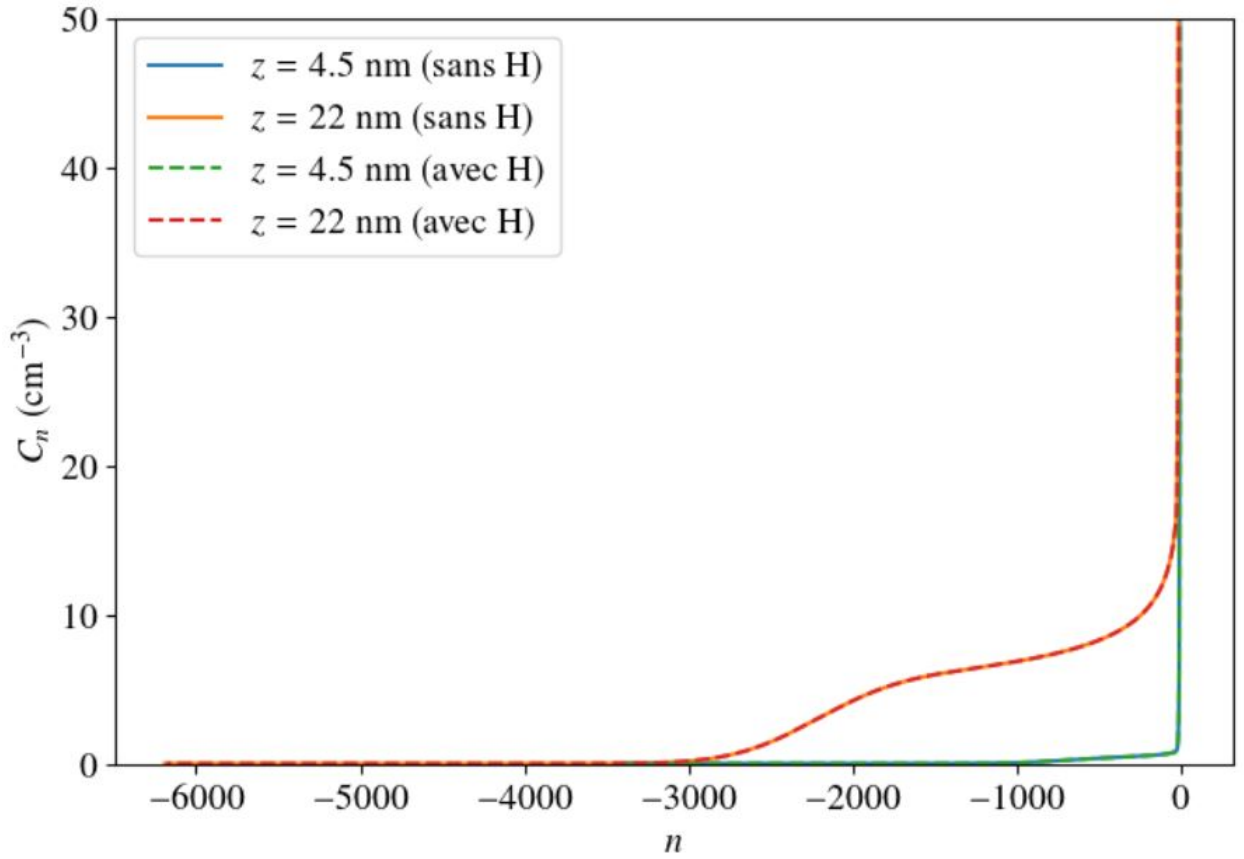


FIGURE K.1 – Distribution des amas de lacunes obtenues pour une pression de partielle de 0 (sans H) et 1000 mbars (avec H) par le code CRESCENDO. Le z représente le bord ($z=4,5$ nm) ou le milieu ($z=22$ nm) de la couche. n représente le nombre de lacunes composant l'amas V_n . C_n est la concentration des amas de lacunes contenant n lacunes.

Les concentrations les plus grandes obtenues par le code CRESCENDO ($2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-3}$) sont négligeables par rapport aux concentrations déterminées expérimentalement ($9,42 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$). Par conséquent, de nouvelles études sont nécessaires pour pouvoir reproduire le dommage d'irradiation généré par les électrons dans l'aluminium *via* le code CRESCENDO.

Bibliographie

- [1] J.L. Straalsund, R.W. Powell, and B.A. Chin. An overview of neutron irradiation effects in Imfbr materials. *Journal of Nuclear Materials*, 108-109 :299 – 305, 1982.
- [2] N.H. Packan. *Voids in neutron irradiated aluminum*. PhD thesis, University of Missouri, Colombia, 1970.
- [3] M-L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils, O. KaÅ-tasov, Y. de Carlan, and A. Legris. In situ tem study of the stability of nano-oxides in ods steels under ion-irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 428(1) :176 – 182, 2012. Special Issue of the International Workshop on Dispersion Strengthened Steels for Advanced Nuclear Applications-DIANA.
- [4] C. Lemaignan. *Science des matériaux pour le nucléaire*. EDP Sciences, 2004.
- [5] A. Wolfenden. The effects of different microstructures on the formation of dislocation loops in aluminium during electron irradiation. *Micron*, 3 :51–61, 1972.
- [6] H. H. Neely and W. Bauer. Electron irradiation damage rate measurement in aluminium. *Phys. Rev.*, 149 :535–539, 1966.
- [7] G. W. Iseler, H. I. Dawson, A. S. Mehner, and J. W. Kauffman. Production rate of electrical resistivity on copper and aluminum induced by electron irradiation. *Phys. Rev.*, 146 :478–471, 1966.
- [8] H. M. Simpson and R. L. Chaplin. Damage and recovery of aluminum for low energy electron irradiations. *Phys. Rev.*, 185 :958–961, 1969.
- [9] W. Xu, Y. Zhang, G. Cheng, W. Jian, P. C. Millett, C. C. Koch, S. N. Mathaudhu, and Y. T. Zhu. In-situ atomic-scale observation of irradiation-induced void formation. *Nature communications*, 4 :2288, 2013.
- [10] H. Wang, D. Rodney, D. Xu, R. Yang, and P. Veyssi re. Pentavacancy as the key nucleus for vacancy clustering in aluminum. *Phys. Rev. B*, 84 :220103, 2011.
- [11] H. Wang, D. Rodney, D.S. Xu, R. Yang, and P. Veyssi re. Defect kinetics on experimental timescales using atomistic simulations. *Philosophical Magazine*, 93(1-3) :186–202, 2013.
- [12] D. Connétable and M. David. Study of vacancy-(h,b,c,n,o) clusters in al using dft and statistical approaches : Consequences on solubility of solutes. *Journal of Alloys and Compounds*, 748 :12 – 25, 2018.
- [13] D. Simonovic and M. H. F. Sluiter. Impurity diffusion activation energies in al from first principles. *Phys. Rev. B*, 79 :054304, 2009.
- [14] Y. Shimomura and R. Nishiguchi. Vacancy clustering to faulted loop, stacking fault tetrahedron and void in fcc metals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 141(1-4) :311–324, 1997.
- [15] K. Tanaka and Y. Shimomura. Dependence of the growth rate of interstitial loops on irradiated crystallographic directions in electron irradiated pure aluminum. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(8) :1393, 1981.

- [16] A. Wolfenden. Electron radiation damage near the threshold energy in aluminum. *Radiation Effects*, 14(3-4) :225–229, 1972.
- [17] Z. Zhang, T. Liu, E. Smith Andrew, V. Medhekar Nikhil, N. H. Nakashima Philip, and L. Bourgeois. Mechanisms of void shrinkage in aluminium. *Journal of Applied Crystallography*, 49(5) :1459–1470, 2016.
- [18] O. S. Oen. Cross sections for atomic displacements in solids by fast electrons. *Oak Ridge National Laboratory*, 1973.
- [19] N.H. Packan. Fluence and flux dependence of void formation in pure aluminum. *J. Nucl. Mater*, 40(1) :1 – 16, 1971.
- [20] B. N. Singh, T. Leffers, W. V. Green, and S. L. Green. Effect of high rate of gas generation on the formation and spatial distribution of cavities in aluminium irradiated with 600 mev protons. *Scr. Metall. ; (United States)*, 15 :12, 1981.
- [21] P.T Heald and M.V Speight. Point defect behaviour in irradiated materials. *Acta Metallurgica*, 23(11) :1389 – 1399, 1975.
- [22] T. Jourdan. Influence of dislocation and dislocation loop biases on microstructures simulated by rate equation cluster dynamics. *J. Nucl. Mater*, 467 :286 – 301, 2015.
- [23] R. O. Simmons and R. W. Balluffi. Measurements of equilibrium vacancy concentrations in aluminum. *Phys. Rev.*, 117 :52–61, 1960.
- [24] M. J. Fluss, L. C. Smedskjaer, K. Chason, D. G. Legnini, and R. W. Siegel. Measurements of the vacancy formation enthalpy in aluminum using positron annihilation spectroscopy. *Phys. Rev.*, 17 :3444, 1978.
- [25] A.S. Berger, S.T. Ockers, M.K. Chason, and R.W. Siegel. A study of vacancy-iron interactions in quenched aluminum. *J. Nucl. Mater*, 69-70 :734 – 737, 1978.
- [26] P. Brault. *Dynamique moleculaire classique*, 2002.
- [27] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos. Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 59 :3393–3407, Feb 1999.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [29] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [30] A. Seeger, D. Wolf, and H. Mehrer. Analysis of tracer and nuclear magnetic resonance measurements of self diffusion in aluminium. *phys. stat. sol. (b)*, 48(2) :481–496, 1971.
- [31] M. Beyeler and Y. Adda. Détermination des volumes d’activation pour la diffusion des atomes dans l’or, le cuivre et l’aluminium. *J. Phys. France*, 29(4) :345–352, 1968.
- [32] C. Y. Sun. *Vacancy migration energy in aluminum : a determination by nuclear magnetic relaxation*. PhD thesis, University of Illinois, Illinois, 1971.
- [33] H. E. Schaefer, R. Gugelmeier, M. Schmolz, and A. Seeger. Positron lifetime spectroscopy and trapping at vacancies in aluminium. In *Vacancies and Interstitials in Metals and Alloys*, volume 15 of *Materials Science Forum*, pages 111–116. Trans Tech Publications, 1987.
- [34] W. DeSorbo and D. Turnbull. Kinetics of vacancy motion in high-purity aluminum. *Phys. Rev.*, 115 :560–563, 1959.
- [35] M. Doyama, J. S. Koehler, Y. N. Lwin, E. A. Ryan, and D. G. Shaw. Annealing study of dilute aluminum alloys electron irradiated at liquid-nitrogen temperature. *Phys. Rev. B*, 3 :1069–1081, 1971.

- [36] N. Kontoleon, K. Papathanassopoulos, and K. Chountas. The influence of magnesium impurity atoms on the annealing kinetics of low-temperature neutron-irradiated aluminum. *Radiation Effects*, 20(4) :273–282, 1973.
- [37] R. Nazarov, T. Hickel, and J. Neugebauer. Vacancy formation energies in fcc metals : Influence of exchange-correlation functionals and correction schemes. *Phys. Rev. B*, 85 :144118, 2012.
- [38] T. Angsten, T. Mayeshiba, H. Wu, and D. Morgan. Elemental vacancy diffusion database from high-throughput first-principles calculations for fcc and hcp structures. *New Journal of Physics*, 16(1) :015018, 2014.
- [39] A. Seeger. *Vacancies and interstitials in metals*. Wiley, 1970.
- [40] H. Wollenberg. R. w. cahn and p. haasen (eds). physical metallurgy 3rd revised and enlarged edition. north holland physics publishing, amsterdam, oxford, new york, tokyo 1983, part 2. *Crystal Research and Technology*, pages 1139–1222, 1983.
- [41] H. M. Simpson and R. L Chaplin. Interstitial migration in aluminum. *Phys. Rev.*, 187 :858–861, 1969.
- [42] B. J. Jesson, M. Foley, and P.A. Madden. Thermal properties of the self interstitial in aluminum : An ab initio molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*, 55 :4941–4946, 1997.
- [43] K. Farrell. Experimental effects of helium on cavity formation during irradiation : a review. *Radiation Effects*, 53(3-4) :175–194, 1980.
- [44] A. Risbet, G. Brebec, J. M. Lanore, and V. Levy. Influence de la dose de neutrons rapides sur la formation des cavites dans l’aluminium. *J. Nucl. Mater*, 56(3) :348 – 354, 1975.
- [45] T. K. Bierlein and B. Mastel. Defect structures observed in neutron bombarded aluminum. *Journal of Applied Physics*, 33(9) :2873–2875, 1962.
- [46] D. J. Mazey, R. S. Barnes, and A. Howie. On interstitial dislocation loops in aluminium bombarded with alpha-particles. *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 7(83) :1861–1870, 1962.
- [47] K. Ono, M. Inoue, T. Kino, S. Furuno, and K. Izui. Formation, coalescence amd stability of helium bubbles in high purity aluminum and some dilute alloys. *J. Nucl. Mater*, 133-134 :477 – 481, 1985.
- [48] Y. Satoh, T. Yoshiie, H. Mori, and M. Kiritani. Formation of stacking-fault tetrahedra in aluminum irradiated with high-energy particles at low-temperatures. *Phys. Rev. B*, 69 :094108, 2004.
- [49] L. M. Howe, J. F. McGurn, and R. W. Gilbert. Direct observation of radiation damage produced in copper, gold, and aluminum during ion bombardments at low temperatures in the electron microscope. *Met. Soc. Conf.*, 37 : 197-212(1967)., 1967.
- [50] S. K. McLaurin, G. L. Kulcinski, and R. A. Dodd. The irradiation of high purity and helium doped aluminum with aluminum ions. *J. Nucl. Mater*, 104 :1227 – 1230, 1981.
- [51] Y. Shimomura and S. Kuwabara. Nucleation of an interstitial loop at an impurity site in electron irradiated pure aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 42(4) :1221–1228, 1977.
- [52] K. Shiraishi, A. Hishinuma, Y. Katano, and T. Taoka. Electron irradiation damage in aluminum in a high voltage electron microscope. *J. Phys. Soc. Jpn*, 32(4) :964–971, 1972.
- [53] M. Kiritani, N. Yoshida, and H. Takata. Interstitial clusters in electron irradiated aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn*, 36(3) :720–729, 1974.
- [54] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Paschley, and M. J. Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. Robert E. Krieger, 1969.

- [55] S. Jitsukawa and K. Hojou. Effect of temperature and flux change on the behavior of radiation induced dislocation loops in pure aluminum. *J. Nucl. Mater*, 212-215 :221 – 225, 1994.
- [56] J. H. Chen, P. Rao, and P. S. Ho. Growth kinetics and orientation dependence of dislocation loop, in electron irradiated aluminum. *Radiation Effects*, 18(3-4) :157–166, 1973.
- [57] T. Yoshiie, Y. Satoh, H. Taoka, S. Kojima, and M. Kiritani. Detection and analysis of microscopically invisible cascade defects in 14 mev neutron irradiated aluminum and iron. *J. Nucl. Mater*, 155-157 :1098 – 1103, 1988.
- [58] M. Kiritani. Formation of voids and dislocation loops in quenched aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn*, 19(5) :618–631, 1964.
- [59] S. Yoshida, M. Kiritani, and Y. Shimomura. Dislocation loops with stacking fault in quenched aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn*, 18(2) :175–183, 1963.
- [60] S. Yoshida and Y. Shimomura. New type dislocation loops in quenched aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn*, 18(11) :1590–1593, 1963.
- [61] W. J. Yang, R. A. Dodd, and G. L. Kulcinski. Electron irradiation damage in high purity aluminum. *J. Nucl. Mater*, 64(1) :157 – 166, 1977.
- [62] K. Furuya, M. Piao, N. Ishikawa, and T. Saito. High resolution transmission electron microscopy of defect clusters in aluminum during electron and ion irradiation at room temperature. *MRS Proceedings*, 439 :331, 1996.
- [63] M. Kiritani and Y. Shimomura. Shape of voids in quenched aluminum. *J. Phys. Soc. of Japan*, 19(9) :1624–1631, 1964.
- [64] K. Farrell, A. Wolfenden, and R. T. King. The effects of irradiation temperature and preinjected gases on voids in aluminum. *Radiation Effects*, 8(1-2) :107–114, 1971.
- [65] K.H Westmacott and R.E Smallman. The formation, stability and effect on yield stress of cavities in neutron-irradiated aluminium. *Materials Science and Engineering*, 5(6) :325 – 333, 1970.
- [66] J. E. Epperson, R. W. Hendricks, and K. Farrell. Studies of voids in neutron-irradiated aluminium single crystals : I. small-angle x-ray scattering and transmission electron microscopy. *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 30(4) :803–817, 1974.
- [67] Brimhall and Mastel. Neutron irradiation effects in fcc, bcc and cph metals. *J. Nucl. Mater*, 29 :123, 1967.
- [68] J.T. Houston and K. Farrell. Void coarsening in high purity aluminum during postirradiation annealing. *J. Nucl. Mater*, 40(2) :225–229, 1971.
- [69] K. Peterson, N. Thrane, G. Trumpy, and R. W. Hendricks. Positron annihilation study of voids in a neutron irradiated aluminum single crystal. *Appl. Phys.*, 10 :85 – 90, 1976.
- [70] K. Farrell and R. T. King. Supervoids in irradiated aluminum. *phys. stat. sol. (a)*, 2(1) :K5–K7, 1970.
- [71] *International Conference on Radiation Induced Voids in Metals, State University of New York, Albany*, 1971.
- [72] J.D. McGervey, V.W. Lindberg, and R.W. Hendricks. Positron lifetimes in voids and other defects in annealed, neutron-irradiated aluminum. *J. Nucl. Mater*, 69-70 :809 – 812, 1978.
- [73] D.J. Mazey, S. Francis, and J.A. Hudson. Observation of a partially-ordered void lattice in aluminium irradiated with 400 kev al⁺ ions. *J. Nucl. Mater*, 47(2) :137 – 142, 1973.

- [74] D.J. Mazey, R. Bullough, and A.D. Brailsford. Observation and analysis of damage structure in al and al/mg (n4) alloy after irradiation with 100 and 400 kev aluminium ions. *J. Nucl. Mater*, 62(1) :73 – 88, 1976.
- [75] H. Jang, J. Moteff, L. Levinson, R.D. Brown, and W.V. Green. Defect formation in 800 mev proton-irradiated aluminum. *J. Nucl. Mater*, 98(1) :98 – 106, 1981.
- [76] J.L. Brimhall and B. Mastel. Voids in neutron irradiated face centered cubic metals. *J. Nucl. Mater*, 29(1) :123 – 125, 1969.
- [77] B. N. Singh, J. B. Bilde-Sørensen, T. Leffers, L. S. Ozhigov, and V. V. Gann. Cavity formation in aluminium irradiated with a pulsating beam of 225 mev electrons. *J. Nucl. Mater*, 122(1) :542 – 546, 1984.
- [78] A. Wolfenden. Damage in aluminum by 200 kv electrons. *J. Nucl. Mater*, 38(1) :114 – 115, 1971.
- [79] R. Schäublin, Z. Yao, N. Baluc, and M. Victoria. Irradiation-induced stacking fault tetrahedra in fcc metals. *Philosophical Magazine*, 85(4-7) :769–777, 2005.
- [80] A. Hasnaoui, O. Politano, J.M. Salazar, G. Aral, R.K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta. Molecular dynamics simulations of the nano-scale room-temperature oxidation of aluminum single crystals. *Surface Science*, 579(1) :47 – 57, 2005.
- [81] D. G. Xie, Z. J. Wang, J. Su, J. Li, E. Ma, and Z. Shan. In situ study of the initiation of hydrogen bubbles at the aluminium metal/oxide interface. *Nature materials*, 14 9 :899–903, 2015.
- [82] Francesca Baletto and Riccardo Ferrando. Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, 77 :371–423, May 2005.
- [83] S. Valkealahti and M. Manninen. Diffusion on aluminum-cluster surfaces and the cluster growth. *Phys. Rev. B*, 57 :15533–15540, Jun 1998.
- [84] F. Seitz. On the formation of dislocations from vacancies. *Phys. Rev.*, 79 :890–891, 1950.
- [85] J. W. Edington and R. E. Smallman. Faulted dislocation loops in quenched aluminium. *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 11(114) :1109–1123, 1965.
- [86] S. Kritzing, R.E Smallman, and P.S Dobson. The formation and annealing behaviour of multi-faulted loops in an aluminium-magnesium alloy. *Acta Metallurgica*, 17(1) :49 – 58, 1969.
- [87] S. Yoshida, M. Kiritani, and Y. Shimomura. Observation of secondary lattice defects in quenched pure aluminum. *Journal of Electron Microscopy*, 12(3) :146–158, 1963.
- [88] K. H. Westmacott, R. E. Smallman, and P. S. Dobson. The annealing of voids in quenched aluminium and a determination of the surface energy. *Metal Science Journal*, 2(1) :177–181, 1968.
- [89] Y. Shimomura and S. Yoshida. Heterogeneous nucleation of voids in quenched aluminium. *J. Phys. Soc. Jpn*, 22(1) :319–331, 1967.
- [90] O. Kotaro and K. Takao. Thermal generation of vacancies from voids in aluminium. *Philosophical Magazine A*, 81(11) :2565–2575, 2001.
- [91] I. Mukouda, Y. Shimomura, and M. Kiritani. Cryo-transfer tem study of vacancy cluster formation in thin films of aluminum and copper elongated at low temperature. *Materials Science and Engineering : A*, 350(1) :37 – 43, 2003. Symposium on High-Speed Plastic Deformation.
- [92] M. Kiritani. Story of stacking fault tetrahedra. *Materials Chemistry and Physics*, 50(2) :133 – 138, 1997.

- [93] X. L. Wu, B. Li, and E. Ma. Vacancy clusters in ultrafine grained al by severe plastic deformation. *Applied Physics Letters*, 91(14) :141908, 2007.
- [94] Y. Shimomura, K. Sugio, and M. Kiritani. Vacancy generation in deformed thin metal. *Computational Materials Science*, 14(1) :97 – 102, 1999.
- [95] A. Wolfenden. Multi-faulted dislocation loops in electron bombarded aluminium. *Micron* (1969), 4(3) :295 – 305, 1972.
- [96] K. Ono, T. Kino, S. Furuno, K. Hojou, K. Izui, K. Mizuno, and K. Ito. Effect of hydrogen on the formation of interstitial loops in hydrogen-irradiated aluminum. *J. Nucl. Mater*, 179-181 :978 – 981, 1991.
- [97] J. H. Evans, S. N. Buckley, and S. Manthorpe. The utilisation of a dual irradiation facility to examine the effect of hydrogen on void swelling in aluminium. *J. Nucl. Mater*, 55 :233 – 235, 1975.
- [98] L. Yang, X. T. Zu, and F. Gao. Ab initio study of formation, migration and binding properties of helium vacancy clusters in aluminum. *Physica B : Condensed Matter*, 403(17) :2719 – 2724, 2008.
- [99] Y. Shimomura and Y. Moritaki. Formation of voids in pure aluminum quenched in hydrogen gas. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(10) :1787, 1981.
- [100] Y. Shimomura, K. Kitagawa, and Y. Moritaki. On the important effect of water vapor in the atmosphere on void formation in quenched pure aluminum. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(12) :2287, 1981.
- [101] Y. Shimomura, I. Mukouda, Q. R. Chen, and T. Diaz de la Rubia. Impurity atoms responsible for the void formation in quenched pure aluminum. *Materials Transactions, JIM*, 36(3) :413–419, 1995.
- [102] S. Yoshida, M. Kiritani, and Y. Shimomura. Dislocation loops with stacking fault in quenched aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn*, 18(2) :175–183, 1963.
- [103] K. Farrell and J. T. Houston. Suppression of radiation damage microstructure in aluminum by trace impurities. *J. Nucl. Mater*, 83(1) :57 – 66, 1979.
- [104] A. I. Kartamyshev, D. D. V., and A. G. Lipnitskii. The interaction between light impurities and vacancies in titanium and aluminum metals : A dft study. *St. Petersburg Polytechnical University Journal : Physics and Mathematics*, 2(2) :96 – 102, 2016.
- [105] I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic, and S. Ozawa. Surface tension of liquid metals and alloys : Recent developments. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2) :198 – 212, 2010.
- [106] J.M. Molina, R. Voytovych, E. Louis, and N. Eustathopoulos. The surface tension of liquid aluminium in high vacuum : The role of surface condition. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(5) :394 – 401, 2007. EUROMAT 2005.
- [107] J. P. Anson, R. A. L. Drew, and J. E. Gruzleski. The surface tension of molten aluminum and al-si-mg alloy under vacuum and hydrogen atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30(6) :1027–1032, 1999.
- [108] V. Sarou-Kanian, F. Millot, and J. C. Rifflet. Surface tension and density of oxygen-free liquid aluminum at high temperature. *International Journal of Thermophysics*, 24(1) :277–286, 2003.
- [109] F. Aqra and A. Ayyad. Surface tension (lv), surface energy (sv) and crystal-melt interfacial energy (sl) of metals. *Current Applied Physics*, 12(1) :31 – 35, 2012.
- [110] W.R. Tyson and W.A. Miller. Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62(1) :267 – 276, 1977.

- [111] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen. *Cohesion in metals*. North Holland, 1988.
- [112] S. S. Gupta, M. A. Van Huis, M. Dijkstra, and M. H. F. Sluiter. Depth dependence of vacancy formation energy at (100), (110), and (111) al surfaces : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 93 :085432, 2016.
- [113] S. Cheng, C. M. Tan, T. Deng, F. He, S. Zhang, and H. Su. Investigation of work function and surface energy of aluminum : An ab-initio study. In *2013 IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC)*, pages 473–475, 2013.
- [114] X. Z. Wu, R. Wang, S. F. Wang, and Q. Y. Wei. Ab initio calculations of generalized-stacking-fault energy surfaces and surface energies for fcc metals. *Applied Surface Science*, 256(21) :6345 – 6349, 2010.
- [115] N. E. Singh-Miller and N. Marzari. Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Phys. Rev. B*, 80 :235407, 2009.
- [116] Juarez L. F. Da Silva. All-electron first-principles calculations of clean surface properties of low-miller-index al surfaces. *Phys. Rev. B*, 71 :195416, 2005.
- [117] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Koll  r. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411(1) :186 – 202, 1998.
- [118] Juarez L. F. Da Silva. *The Nature and Behavior of Rare-gas Atoms on Metal Surfaces*. PhD thesis, Technische Universit  t Berlin, 2003.
- [119] J. Sch  chlin, K. P. Bohnen, and K. M. Ho. Structure and dynamics at the al(111)-surface. *Surface Science*, 324(2) :113 – 121, 1995.
- [120] M. Jo, Y.W. Choi, Y.M. Koo, and S.K. Kwon. Scaling behavior of the surface energy in face-centered cubic metals. *Computational Materials Science*, 92 :166 – 171, 2014.
- [121] R. Li, Y. Zhong, C. Huang, X. Tao, and Y. Ouyang. Surface energy and surface self diffusion of al calculated by embedded atom method. *Physica B : Condensed Matter*, 422 :51 – 55, 2013.
- [122] B. Jelinek, S. Groh, M. H. Horstemeyer, J. Houze, S. G. Kim, G. J. Wagner, A. Moitra, and M. I. Baskes. Modified embedded atom method potential for al, si, mg, cu, and fe alloys. *Phys. Rev. B*, 85 :245102, 2012.
- [123] E. Ringe, R. P. Van Duyne, and L. D. Marks. Wulff construction for alloy nanoparticles. *Nano Letters*, 11(8) :3399–3403, 2011. PMID : 21744799.
- [124] L. D. Marks. Particle size effects on wulff constructions. *Surface Science*, 150(2) :358 – 366, 1985.
- [125] F.L. Tang, X.X. Che, W.J. Lu, G.B. Chen, Y. Xie, and W.Y. Yu. Surface structure and solidification morphology of aluminum nanoclusters. *Physica B : Condensed Matter*, 404(16) :2489 – 2494, 2009.
- [126] A. Seeger. Investigation of point defects in equilibrium concentrations with particular reference to positron annihilation techniques. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 3(2) :248, 1973.
- [127] M. J. Fluss, S. Berko, B. Chakraborty, P. Lippel, and R. W. Siegel. A monovacancy-divacancy model interpretation of positron annihilation measurements in aluminium. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 14(12) :2855, 1984.
- [128] K. Carling, G. Wahnstr  m, T. Mattsson, R. Thomas, A. E. Mattsson, N. Sandberg, and G. Grimvall. Vacancies in metals : From first-principles calculations to experimental data. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :3862–3865, 2000.

- [129] T. Uesugi, M. Kohyama, and K. Higashi. Ab initio study on divacancy binding energies in aluminum and magnesium. *Phys. Rev. B*, 68 :184103, 2003.
- [130] G. Lu and E. Kaxiras. Hydrogen embrittlement of aluminum : The crucial role of vacancies. *Phys. Rev. Letters*, 94 :155501, 2005.
- [131] S. J. Zinkle, L. E. Seitzman, and W. G. Wolfer. Energy calculations for pure metals. *Philosophical Magazine A*, 55(1) :111–125, 1987.
- [132] S. Yoshida and Y. Shimomura. New type dislocation loops in quenched aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn*, 18 :1590–1593, 1963.
- [133] X. Zhang and G. Lu. Electronic origin of void formation in fcc metals. *Phys. Rev. B*, 77 :174102, 2008.
- [134] B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, and J. Neugebauer. Ab initio up to the melting point : Anharmonicity and vacancies in aluminum. *Phys. Rev. B*, 79 :134106, 2009.
- [135] J. E. Hatch. *Aluminum : properties and physocal metallurgy*. American society for metals, 1984.
- [136] R. Berthier, N. Bernier, D. Cooper, C. Sabbione, F. Hippert, and P. Noé. *In situ STEM observation of the impact of surface oxidation on the crystallization of GeTe Phase Change Material thin films*, pages 195–196. American Cancer Society, 2016.
- [137] T. Epicier. Nanoparticles in the etem : From gas-surface interactions of single objects to collective behavior of nanocatalysts. *Microscopy and Microanalysis*, 23(S1), 2017.
- [138] M. Kiritani. Nucleation and growth of secondary defects in quenched face-centered cubic metals. *J. Phys. Soc. of Japan*, 20(10) :1834–1853, 1965.
- [139] M. Kiritani. Formation of voids and dislocation loops in quenched aluminum. *J. Phys. Soc. Jpn*, 19(5) :618–631, 1964.
- [140] P. B. Hirsch, J. Silcox, R. E. Smallman, and K. H. Westmacott. Dislocation loops in quenched aluminium. *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 3(32) :897–908, 1958.
- [141] C. Flament. *Study of microstructural evolutions of the 6061-T6 aluminium alloy under irradiation*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [142] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, 1996.
- [143] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558–561, 1993.
- [144] C. Wolverton, V. Ozolins, and M. Asta. Hydrogen in aluminum : First-principles calculations of structure and thermodynamics. *Phys. Rev. B*, 69 :144109, 2004.
- [145] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, 1976.
- [146] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, 40 :3616–3621, 1989.
- [147] B. Harmon, W. Weber, and D. Hamann. vibrational energies via frozen phonons. *Journal de Physique Colloques*, 42(C6) :C6–628–C6–630, 1981.
- [148] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :515–562, Jul 2001.
- [149] G. Wulff. Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflagen. *Zeitschrift für kristallographie - crystalline materials*, 34 :449 – 480, 1901.

- [150] T. Schuler. *Influence des amas lacunes-solutés sur le vieillissement des solutions solides de Fer- α* . PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, 2015.
- [151] G. Lu, D. Orlikowski, I. Park, O. Politano, and E. Kaxiras. Energetics of hydrogen impurities in aluminum and their effect on mechanical properties. *Phys. Rev. B.*, 65, 2001.
- [152] K.C Russell. Nucleation of voids in irradiated metals. *Acta Metallurgica*, 19(8) :753 – 758, 1971.
- [153] W. B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press, 1964.
- [154] J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. *Surface Science*, 600(3) :703 – 715, 2006.
- [155] R. Gaudoin, W. M. C. Foulkes, and G. Rajagopal. Ab initio calculations of the cohesive energy and the bulk modulus of aluminium. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(38) :8787, 2002.
- [156] A. Kiejna and B. I. Lundqvist. First-principles study of surface and subsurface structures at al(111). *Phys. Rev. B*, 63 :085405, 2001.
- [157] M. Fuchs, J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer, and M. Scheffler. Cohesive properties of group-iii nitrides : A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 65 :245212, 2002.
- [158] A. Khein, D. J. Singh, and C. J. Umrigar. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. *Phys. Rev. B*, 51 :4105, 1995.
- [159] J. M. Ducere, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, and A. Esteve. Role of impurities, defects and their complexes on the trapping of hydrogen in bulk aluminum and on the al(111) surface. *Computational Materials Science*, 126(Complete) :272–279, 2017.
- [160] C. Varvenne, F. Bruneval, M. C. Marinica, and E. Clouet. Point defect modeling in materials : Coupling ab initio and elasticity approaches. *Phys. Rev. B*, 88 :134102, 2013.
- [161] R. Alexander, M. C. Marinica, L. Proville, F. Willaime, K. Arakawa, M. R. Gilbert, and S. L. Dudarev. Ab initio scaling laws for the formation energy of nanosized interstitial defect clusters in iron, tungsten, and vanadium. *Phys. Rev. B*, 94 :024103, 2016.
- [162] A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer. Breakdown of the arrhenius law in describing vacancy formation energies : The importance of local anharmonicity revealed by ab initio thermodynamics. *Phys. Rev. X*, 4 :011018, 2014.
- [163] E. Ising. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift fur Physik*, 31 :253–258, February 1925.
- [164] K. F. Kelton, A. L. Greer, and C. V. Thompson. Transient nucleation in condensed systems. *The Journal of Chemical Physics*, 79(12) :6261–6276, 1983.
- [165] S. Dais, R. Messer, and Alfred Seeger. Nuclear-magnetic-resonance study of self-diffusion in aluminium. In *Vacancies and Interstitials in Metals and Alloys*, volume 15 of *Materials Science Forum*, pages 419–424. Trans Tech Publications, 1 1987.
- [166] F. A. Nichols. On the estimation of sink-absorption terms in reaction-rate-theory analysis of radiation damage. *J. Nucl. Mater.*, 75 :32, 1978.
- [167] D. Carpentier, T. Jourdan, Y. Le Bouar, and M. C. Marinica. Effect of saddle point anisotropy of point defects on their absorption by dislocations and cavities. *Acta Materialia*, 136 :323 – 334, 2017.

- [168] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky de Grande, and A. Barbu. Micro-structure modelling of ferritic alloys under high flux 1 mev electron irradiations. *J. Nucl. Mater*, 302(2) :143 – 155, 2002.
- [169] Y. N. Osetsky, A. Serra, B. N. Singh, and S. I. Golubov. Structure and properties of clusters of self-interstitial atoms in fcc copper and bcc iron. *Philosophical Magazine A*, 80(9) :2131–2157, 2000.
- [170] F. Rioux. The covalent bond examined using the virial theorem. *The chemical educator*, pages 10–12, 2003.
- [171] M. Benediktsson, K. K. G. Myrdal, P. Maurya, and A. Pedersen. Stability and mobility of vacancy h complexes in al. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(37) :375401, 2013.
- [172] D. S. Larsen and J. K. Norskov. Calculated energies and geometries for hydrogen impurities in al and mg. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 9(10) :1975, 1979.
- [173] G. Solt, M. Manninen, and H. Beck. Lattice relaxation around interstitial hydrogen in aluminium. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 13(7) :1379, 1983.
- [174] D. V. Duy, A. G. Lipnitskii, and T. D. Duc. Formation energies of complexes of hydrogen and carbon atoms with vacancy in fcc aluminum from first principles. *Bulletins scientifiques de l'Université d'état de Belgorod*, 33 :123–131, 2013.
- [175] B. Diu, S. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique Statistique*. Hermann, 1989.
- [176] T. Jourdan. private communication, July 2018.
- [177] R. Nazarov, T. Hickel, and J. Neugebauer. Ab initio study of h-vacancy interactions in fcc metals : Implications for the formation of superabundant vacancies. *Phys. Rev. B*, 89 :144108, 2014.
- [178] M. Hara, K. Domen, T. Onishi, H. Nozoye, C. Nishihara, Y. Kaise, and H. Shindo. Formation and desorption of aluminum hydride from hydrogen adsorbed aluminum surfaces. *Surface Science*, 242(1) :459 – 463, 1991.
- [179] K. Tatsumi. Chemical bonding of alh₃ hydride by al-l_{2,3} electron energy-loss spectra and first-principles calculations. *Materials*, 5(4) :566–574, 2012.
- [180] *Effects of radiation on materials :15th international symposium, Nashville, Tennessee, june 1990*. ASTM, 2009.
- [181] V. V. Sagaradze. *Metal science and heat treatment*. Springer, 2003.
- [182] S. I. Porollo, Y. V. Konobeev, and F. A. Garner. Swelling and microstructure of austenitic stainless steel chs 68 cw after high dose neutron irradiation. *J. Nucl. Mater*, 393(1) :61–66, 2009.
- [183] *Proceedings of radiation-induced voids in metals, USAEC Technical Information Center, Oak Ridge, Tennessee*. TN, 1972.
- [184] A. Takahashi and N. M. Ghoniem. Structure of self-interstitial atom clusters in iron and copper. *Phys. Rev. B*, 80 :174104, 2009.
- [185] O. Kotaro and K. Takao. Migration energy of mono-vacancy in aluminum at high temperature. *J. Phys. Soc. Jpn*, 44(3) :875–881, 1978.
- [186] F. Taherkhani, H. Akbarzadeh, H. Abroshan, and A. Fortunelli. Dependence of self-diffusion coefficient, surface energy, on size, temperature, and debye temperature on size for aluminum nanoclusters. *Fluid Phase Equilibria*, 335 :26 – 31, 2012.
- [187] R. El Bouayadi, G. Regula, M. Lancin, B. Pichaud, and M. Desvignes. Influence of metal trapping on the shape of cavities induced by high energy he+ implantation. *Journal of Applied Physics*, 99(4) :043509, 2006.

- [188] R. Cade. A perturbation method for solving torus problems in electrostatics. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 21(3) :265–284, 1978.
- [189] R. Hales, P. S. Dobson, and R. E. Smallman. The production of vacancies by oxidation in zinc and magnesium. *Metal Science Journal*, 2(1) :224–227, 1968.
- [190] M. A. Goryaev. Vacancy mechanism of the photolysis of aluminum hydride. *Optics and Spectroscopy*, 88(1) :42–45, Jan 2000.
- [191] J. P. Crocombette. private communication, August 2016.
- [192] A. Zaluska, L. Zaluski, and J.O Strom Olsen. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 288(1) :217 – 225, 1999.
- [193] H. Rajainmäki, S. Linderöth, H. E. Hansen, R. M. Nieminen, and M. D. Bentzon. Nucleation and growth of helium bubbles in aluminum between 20 and 900 k. *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 38(2) :1087–1094, 1988.
- [194] R. C. Birtcher, S. Donnelly, and C. Templier. Evolution of helium bubbles in aluminum during heavy-ion irradiation. *Phys. Rev. B (Condensed matter)*, 50 :764–769, 1994.
- [195] J. C. Rife, S. E. Donnelly, A. A. Lucas, J. M. Gilles, and J. J. Ritsko. Optical absorption and electron-energy-loss spectra of helium microbubbles in aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 46 :1220–1223, 1981.
- [196] N. M. Rosengaard and H. L. Skriver. Calculated stacking-fault energies of elemental metals. *Phys. Rev. B*, 47 :12865–12873, 1993.
- [197] A. Duong-Hardouin Du Parc. *Etude de la formation sous irradiation des amas de défauts ponctuels dans les alliages ferritiques faiblement alliés*. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, 1998.
- [198] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 2009.
- [199] P. Rozenak. States of hydrogen and deuterium in chemically charged high purity aluminum. *Journal of Alloys and Compounds*, 587 :800 – 806, 2014.
- [200] J. Meija, T. B Coplen, M. Berglund, W. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N. Holden, J. Irrgeher, R. D Loss, T. Walczyk, and T. Prohaska. Atomic weights of the elements 2013. *IUPAC Technical Report*, 88 :265–291, 01 2016.
- [201] R.A.H. Edwards and W. Eichenauer. Reversible hydrogen trapping at grain boundaries in superpure aluminium. *Scripta Metallurgica*, 14(9) :971 – 973, 1980.

Titre : Nanodéfauts formés sous irradiation aux électrons dans l'aluminium

Mots clés : cavités, boucles de dislocation, irradiations aux électrons *in situ* haute résolution, trempe, DFT, modélisation

Résumé :

Sous irradiation, les flux de particules (neutrons, ions, électrons) créent des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) qui génèrent des défauts étendus (boucles de dislocation, cavités) responsables de la fragilisation des matériaux. L'aluminium est un matériau de faible masse et de faible énergie seuil de déplacement ($E_d=16-19$ eV) ce qui permet de créer les nanodéfauts étendus directement sous irradiation aux électrons dans un microscope électronique à transmission haute résolution (HRMET). Cet instrument permet non seulement de caractériser finement les nanodéfauts mais également d'étudier leur évolution *in situ* sous irradiation, ceci en fonction de la température, du taux de dommage et d'une pression partielle d'hydrogène. Nous avons constaté un effet important de la pression partielle d'hydrogène sur la cinétique de formation des boucles de dislocation et des cavités. Parallèlement, nous avons mis en place une modélisation multi-échelle des effets de taille finie et de discrétisation du réseau sur la morphologie d'équilibre des cavités à partir de calculs *ab initio* des énergies de surface et de liaison de petits amas lacunaires et des amas mixtes lacune-hydrogène. La

caractérisation expérimentale des morphologies des cavités en fonction de leur taille met en évidence trois formes régulières : une forme de croix bordée par des surfaces $\{100\}$, une forme d'octaèdre non tronqué bordée par des surfaces $\{111\}$ et une forme d'octaèdre tronqué, bordée par les surfaces $\{111\}$ et $\{100\}$ ainsi qu'un effet de taille finie entre ces formes prédit par le modèle. De même, la mesure des fluctuations morphologiques d'une cavité au cours de sa croissance ou de sa décroissance en taille révèle le rôle déterminant des nombres magiques fixés par la géométrie et la discrétisation du réseau. A partir du modèle thermodynamique des cavités et d'une caractérisation expérimentale de la densité volumique et de la distribution en taille des nanodéfauts, nous proposons un modèle de germination des cavités sous irradiation. Nous en déduisons une taille du germe critique et un taux de germination des cavités en fonction de la température et du taux de dommage, qui sont comparés aux valeurs expérimentales correspondantes extraites des observations *in situ*. Enfin, nous discutons de l'effet de l'hydrogène sur la stabilité des amas mixtes lacune-hydrogène et sur la cinétique de germination des cavités.

Title : Nanodefecteds formed under electron irradiation in aluminum

Keywords : cavities, dislocation loops, high-resolution *in situ* electron irradiation, quenching, DFT, modelisation 3 à 6 mots clés

Abstract : Under irradiation, flows of particles (neutrons, ions, electrons) induce ponctual defects (vacancies and interstitials) which generate extended defects (dislocation loops, cavities) that are responsible for materials weakening. Aluminum is a low mass material with a low displacement energy ($E_d=16-19$ eV) which allows the creation of extended defects directly under electron irradiation in a high resolution transmission electron microscope (HRTEM). This instrument allows not only a fine characterization of nanodefecteds but also to study their evolution *in situ* under irradiation, depending on temperature, damage rate and a partial pressure of hydrogen. We noticed an important effect of the hydrogen partial pressure on the kinetic of formation of the cavities and dislocation loops. Simultaneously, we developed a multiscale modelisation of finite size effects and structure discretisation on equilibrium shapes of cavities based on binding and surface energies determined by *ab initio* calculation of small vacancy clusters and mixed hydrogen vacancy clusters. Experimental characteri-

zation of cavity shapes according to the cavity radius reveals three regular shapes : a cross shape bounded by $\{100\}$ surfaces, an octahedral non-truncated shape bounded by $\{111\}$ surfaces and an octahedral truncated shape, bounded by $\{100\}$ and $\{111\}$ surfaces as well as the determination of a finite size effect predicted by the model. Also, measurements of cavity shape dispersion during its growth and decrease showed a dominant effect of magic numbers, fixed by geometry and frustration of the structure. Based on a thermodynamic model and a fine experimental characterization of volumic density, we propose a nucleation model of cavities under irradiation. We deduce from this model a critical cluster size and a rate of cavity nucleation depending of temperature and damage, which are compared to the corresponding experimental values extracted from *in situ* observations. Finally, we discuss the effect of hydrogen on the stability of vacancy-hydrogen clusters and on the kinteic of cavity nucleation.

