

## LES EXPÉRIENCES NUMÉRIQUES

# Modélisation multiéchelle des matériaux : de l'*ab initio* à la cinétique

Les méthodes de calcul de structure électronique *ab initio* permettent, depuis le début des années 90, de simuler les propriétés des matériaux cristallins parfaits, c'est-à-dire sans défauts. Grâce à l'amélioration de ces méthodes et à l'augmentation de la puissance des supercalculateurs, il est désormais possible de simuler les propriétés des défauts élémentaires, qui sont rarement accessibles directement par l'expérience. Cela a ouvert un champ vaste et fructueux de simulations multiéchelles, où ces données sont la base de simulations réalistes de la cinétique d'évolution des matériaux. Le Monte-Carlo cinétique donne ainsi les moyens de modéliser des phénomènes qui opèrent à l'échelle de la seconde, voire de l'année.

### La méthode multiéchelle

Sa stratégie consiste à chaîner diverses méthodes pour monter dans l'échelle de la taille des systèmes et aussi du temps simulé. À l'échelle la plus fine, les méthodes *ab initio*, fondées sur la mécanique quantique et plus spécifiquement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité<sup>(1)</sup>, offrent la possibilité de prédire, dans une large gamme de matériaux et avec une précision de quelques pour cent, la plupart des propriétés simulables par un volume de plusieurs centaines d'atomes. Ces méthodes présentent l'immense avantage d'être sans paramètre ajustable, même si elles ne sont pas exemptes d'approximations. Elles nécessitent, par contre, d'utiliser les supercalculateurs massivement parallèles, car

elles sont très gourmandes en ressources informatiques. Un travail considérable a été effectué ces dernières années pour, d'une part, diminuer le temps de restitution en employant simultanément jusqu'à plusieurs centaines de processeurs, et, d'autre part, améliorer la précision des propriétés calculées, pour des défauts de plus en plus complexes. Ces méthodes *ab initio* permettent de calculer, avec une précision le plus souvent suffisante pour les applications en métallurgie physique, les écarts d'énergies entre des configurations atomiques

(1) Théorie de la fonctionnelle de la densité : théorie se basant sur l'existence d'une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à  $n$  particules à partir de la densité électronique.



Le supercalculateur Titane du Centre de calcul recherche et technologie (CCRT) qui est une des composantes du complexe de calcul scientifique du CEA localisé sur le site de Bruyères-le-Châtel (Centre DAM Île-de-France). Des simulations réalistes hautes performances y sont menées pour mieux comprendre le comportement des matériaux, notamment sous irradiation.

P. Stroppa / CEA

différentes, comme par exemple entre deux phases cristallines, ou entre un cristal parfait et un cristal avec défaut (énergie de formation de défaut) ou encore entre le haut et le bas de la barrière d'énergie qu'un défaut doit franchir pour migrer (énergie de migration de défaut).

Le passage aux échelles supérieures – échantillon de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  et temps supérieurs à la seconde – s'accomplit en mettant en œuvre des modèles de physique statistique de type Monte-Carlo cinétique. Le nom de Monte-Carlo vient du fait que les événements élémentaires et leur durée, que ce soit le saut d'un défaut sur le réseau cristallin ou la réaction de deux défauts par diffusion, sont obtenus par tirage aléatoire. Ces modèles tiennent compte principalement des énergies des mécanismes élémentaires de diffusion et offrent la possibilité de simuler l'évolution spatio-temporelle de la chimie et des défauts du matériau. Ces simulations sont beaucoup moins coûteuses en temps de calcul.

Ce couplage entre les méthodes *ab initio* et le Monte-Carlo cinétique permet d'effectuer des « expériences numériques » très réalistes, qui peuvent être comparées directement aux expériences. Cette démarche sera illustrée dans deux cas : l'autodiffusion dans le silicium et les défauts d'irradiation dans le fer.

### L'autodiffusion dans le silicium

Depuis plus de 50 ans, l'autodiffusion dans le silicium fait l'objet de multiples études tant expérimentales que théoriques. Ce phénomène, pourtant *a priori* simple, est sujet à de nombreuses controverses. D'un point de vue expérimental, la difficulté provient de la compétition entre des mécanismes lacunaires et interstitiels, ainsi que de leur sensibilité à la température, aux contraintes ou encore au dopage. D'un point de vue théorique, la difficulté résulte de l'effet Jahn-Teller<sup>(2)</sup> et des différents états de charge de la lacune<sup>(3)</sup>. Dans ce cas précis, les méthodes *ab initio* sont donc incontournables car elles reproduisent avec exactitude ces effets électroniques.

Ainsi, en se basant sur des simulations de Monte-Carlo, les physiciens numériques du CEA ont montré que l'interaction lacune-lacune doit être prise en compte pour reproduire correctement les expériences effectuées à différentes températures et dans des conditions thermodynamiques variées (dopage ou irradiation sévères). Ceci aboutit à une

diffusion qui n'obéit pas à la loi d'Arrhenius<sup>(4)</sup> : il apparaît trois régimes de température, dont le domaine d'existence dépend fortement de la concentration en défauts (figure 1). À partir de ces simulations, il est possible de proposer un modèle phénoménologique reliant l'énergie de diffusion  $E$  à la concentration en lacunes  $C_v$  et à la température  $T - [E(C_v, T)]$ , qui permet de réconcilier les diverses expériences entre elles. Ce modèle phénoménologique peut ensuite être utilisé dans les simulateurs industriels de type *conception technologique assistée par ordinateur*, afin de définir les meilleures conditions d'élaboration des dispositifs de taille nanométrique pour lesquels la maîtrise de la diffusion est un

paramètre-clé. Il est alors question d'ingénierie des défauts ponctuels.

L'effet d'une contrainte biaxiale sur la diffusion est un autre phénomène à prendre en compte pour définir avec précision ces

(2) Effet Jahn-Teller : il correspond à une distorsion d'un système (réseau cristallin, molécule non linéaire...), qui a pour effet de lever la dégénérescence de certains niveaux électroniques (se trouvant à un même niveau d'énergie) et de diminuer l'énergie de ce système.

(3) Dans les matériaux isolants, les lacunes peuvent avoir un état de charge électrique neutre, positif, négatif, doublement négatif, doublement positif...

(4) Dont le logarithme d'une quantité mesurée ne varie pas linéairement avec l'inverse de la température.

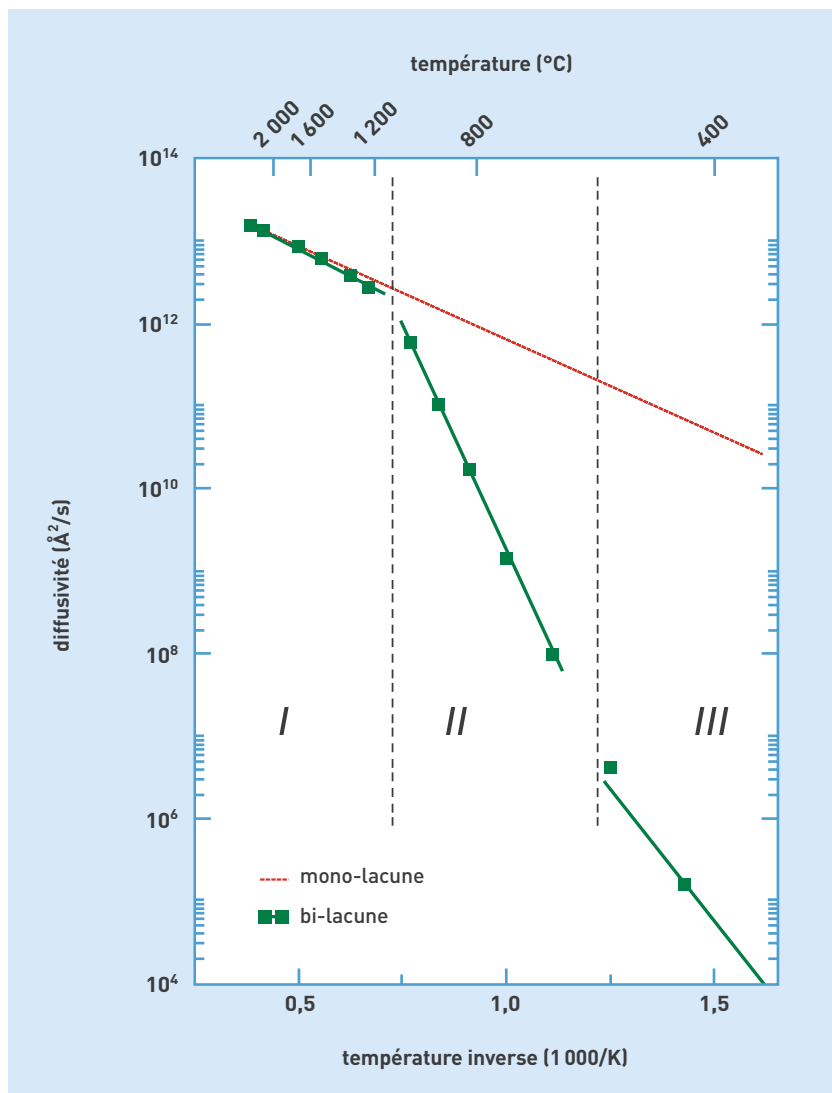


Figure 1. Diffusivité en fonction de la température dans le silicium. La courbe en pointillés rouges représente le cas d'une lacune seule (mono-lacune), qui se confond avec la simulation à haute température. La pente des segments verts mesure l'énergie effective de diffusion, qui peut être comparée à l'expérience. Une bi-lacune correspond à l'agrégation de 2 lacunes.

## LES EXPÉRIENCES NUMÉRIQUES

conditions d'élaboration. Ainsi, des expériences menées en 1994 ont montré une accélération de la diffusion lacunaire sous compression et une diminution sous tension, et inversement, une accélération de la diffusion interstitielle sous tension et une diminution sous compression. Les calculs *ab initio* effectués au CEA ont permis de prédire un comportement asymétrique de l'intensité de cet effet entre les contraintes de tension et les contraintes de compression. Cet effet purement électronique (Jahn-Teller) était négligé jusqu'à présent. Cette nouvelle analyse a par conséquent réconcilié les différentes mesures expérimentales qui apparaissaient dispersées.

### Les défauts d'irradiation dans le fer

Un matériau soumis à l'irradiation par des neutrons de haute énergie subit une modification, à la fois de sa structure par dommage balistique et de sa composition chimique par réaction nucléaire. Ces deux effets peuvent être « simulés » de manière accélérée, et sans activer le matériau, par des faisceaux d'ions (voir *Étude du comportement sous irradiation des matériaux nucléaires : apport de la plateforme JANNUS*, p. 35), en reproduisant en quelques heures et de façon très réaliste le dommage engendré par des neutrons pendant plusieurs dizaines d'années. L'état du matériau va dépendre, outre de ce flux de création de défauts et de produits de transmutation, de la cinétique d'évolution des défauts, qui est susceptible d'entraîner la formation de boucles de dislocations, de cavités ou de précipités, ou une ségrégation d'éléments d'alliages aux joints de grains. Ces phénomènes sont à l'origine des changements dimensionnels observés sous irradiation (gonflement, croissance) ou de la dégradation des propriétés thermomécaniques (durcissement, fragilisation). Il est possible, en augmentant la température, d'accélérer les divers processus thermiquement activés contrôlant cette cinétique d'évolution des défauts, de manière comparable à leur production. Toutefois, le lien entre des conditions d'irradiation aussi différentes ne peut se faire que par le biais d'une modélisation multiéchelle. Ce couplage entre calculs *ab initio* et simulations de Monte-Carlo cinétique est une des clés de la stratégie des directions d'objectifs Recherche scientifique et technologique de base (RSTB) et Simulation de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA pour améliorer la compréhension du

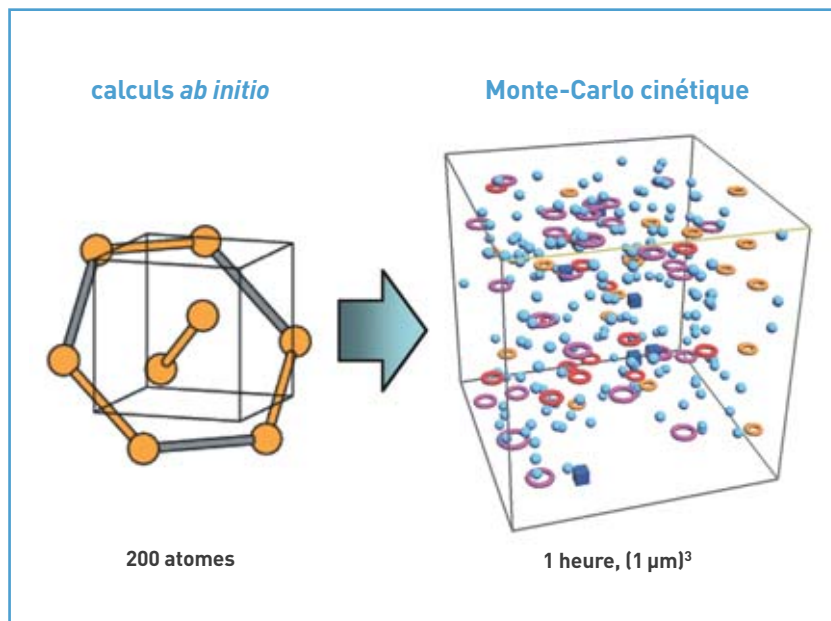


Figure 2. Modélisation multiéchelle des défauts d'irradiation dans le fer. À gauche, amas de 4 auto-interstitiels formé d'haltères (en orange) obtenu par calcul *ab initio*. À droite, instantané de l'évolution d'une population de défauts acquis par simulation de Monte-Carlo cinétique. Les anneaux, les boules bleues et les cubes bleus représentent respectivement des amas d'interstitiels, des lacunes et des amas de lacunes.

comportement des matériaux sous irradiation neutronique.

Dans les matériaux de structure cubique centrée à base de fer, dont les aciers ferritiques, l'un des goulots d'étranglement pour la modélisation de cette cinétique est la mobilité des petits amas de défauts. Plusieurs caps ont été franchis ces dernières années grâce à la simulation. Tout d'abord, les calculs *ab initio* ont permis d'identifier la structure et le mécanisme de migration de l'auto-interstitiel dans le fer. Une expérience complète de recuit des défauts dans le fer ultrapur après irradiation à faible dose par des électrons a pu être simulée en Monte-Carlo cinétique, à partir des énergies de migration et de dissociation des petits amas lacunaires et interstitiels calculées *ab initio*. Cette simulation multiéchelle a offert la possibilité de reproduire pour la première fois les quatre stades de recuit observés expérimentalement, suggérant que le paysage énergétique issu des calculs *ab initio* était plausible. Il en est ressorti notamment que les défauts qui deviennent mobiles vers 300K, objets d'une controverse de plus de vingt ans, sont bien les mono-lacunes. Il apparaît par ailleurs que les amas de 3 ou 4 lacunes sont beaucoup plus mobiles que les lacunes isolées. Ces résultats sont particulièrement importants pour les matériaux sous irradiation neutronique, pour lesquels ces défauts

sont susceptibles de se former directement dans les cascades de déplacements atomiques. Enfin, il est clair qu'au moins une partie des petits amas d'interstitiels est immobile (figure 2). Une étude multiéchelle, combinant la dynamique moléculaire et les calculs *ab initio*, a conduit à identifier des pistes pour la structure de ces défauts.

### Un couplage performant

Le couplage entre calculs *ab initio* et simulations de Monte-Carlo cinétique a été couronné de plusieurs autres succès. D'une part, la modélisation de la cinétique de précipitation du cuivre dans le fer a mis en évidence le rôle inattendu des petits amas de cuivre, qui sont plus mobiles que les solutés isolés. D'autre part, la modélisation de la cinétique de désorption de l'hélium a révélé le rôle crucial joué par la teneur résiduelle en carbone.

#### > François Willaime

Département des matériaux pour le nucléaire  
Direction de l'énergie nucléaire  
CEA Centre de Saclay

#### > Thierry Deutsch et Pascal Pochet

Institut nanosciences et cryogénie (Inac)  
Direction des sciences de la matière  
CEA Centre de Grenoble