

Sur la diffusion anormale des défauts ponctuels au voisinage d'une dislocation

M. Landeiro Dos Reis¹, A. El Hamidi¹, Philippe Carrez², Patrick Cordier^{2,3}, X. Feugas¹

¹ La Rochelle Université, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, UMR CNRS 7356, Avenue Michel Crépeau, 17000 La Rochelle, {mlandeir,aelhamid,xfeugas}@univ-lr.fr

² Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France {philippe.carrez,patrick.cordier}@univ-lille.fr

³ Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes 75005 Paris, France

Résumé — La diffusion des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) dans un matériau contenant des défauts de type dislocations est complexe. En effet, la relation entre le déplacement quadratique moyen et le temps devient non linéaire à proximité des dislocations, qui induisent une distorsion du réseau atomique ainsi qu'une modification du paysage énergétique des défauts. Cela conduit à une diffusion anisotrope et anormale. Nous proposons d'utiliser la méthode de Monte Carlo Cinétique afin d'évaluer ces processus de diffusion à proximité des dislocations coins dans un matériau métallique de structure cubique à faces centrées (Nickel) ainsi que dans un cristal ionique (MgO).

Mots clés — Dislocation, Diffusion anormale, Monte Carlo Cinétique

1 Introduction

Dans les matériaux, les dislocations sont largement reconnues comme des vecteurs possibles pour les phénomènes de court-circuit de diffusion, où la diffusion est localement accélérée dans une direction [1, 3]. Elles affectent la diffusion des défauts ponctuels non seulement à longue distance, en raison de l'interaction entre les défauts ponctuels et leur champ élastique, mais également dans leur voisinage proche, dans les zones où il y a un fort réarrangement atomique, *i.e.* au niveau du coeur des dislocations. En effet, ces régions fortement déformées peuvent agir comme un canal localisé pour la diffusion des défauts ponctuels, conduisant à un processus de diffusion anormale appelé communément dans ce cas particulier "pipe diffusion" [1, 3]. L'accélération de la diffusion à l'échelle du matériau peut provenir d'un gradient de concentration entre les zones proches des défauts de type dislocations et le volume, ainsi qu'une baisse de l'énergie d'activation pour la migration des défauts ponctuels localisés dans le coeur des dislocations. Cette dernière résulte notamment des réarrangements atomique de la zone de coeur. Dans ce cas le coefficient de diffusion D ne suit plus la fameuse dépendance en temps et en espace :

$$D \propto \frac{\langle \delta r(t)^2 \rangle}{t} \quad (1)$$

où $\langle \delta r(t)^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen au temps t . Cette expression peut se dériver à la fois des équations de Fick, du formalisme d'Einstein [4] dans le cas classique d'une marche aléatoire, des équations de Langevin [11] ou même de l'équation de Fock Planck [5].

Des mesures précises d'une telle accélération de la diffusion par les dislocations n'est pas une tâche aisée et différentes stratégies ont été proposées pour y parvenir, comme par exemple en effectuant des mesures in situ du taux de réduction des boucles de dislocation [10] ou des cavités [14, 9]. Dans cette étude nous proposons d'employer une approche par simulations atomistiques afin d'évaluer ces processus de diffusion qui bien que issus de mécanismes atomistiques, influencent l'échelle macroscopique.

2 Méthode employée

Les processus de diffusion dans les matériaux peuvent être induits par la migration de défauts ponctuels à l'échelle atomique. Chacun de ces sauts, décrit par leur tau d'occurrence et leur vecteur de saut, peut être caractérisé à l'échelle atomique en utilisant soit un potentiel interatomique dans le cadre de la mécanique classique (dynamique moléculaire MD) ou bien par la densité électronique dans le cadre de la mécanique quantique (Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT). Pour cette étude nous nous sommes placés dans le cadre de la mécanique classique [7, 8]. Le tau d'occurrence, γ_i , d'un événement i , impliquant le passage d'un système dans un état stable S_0 , *i.e.* dans un état de minimum énergie, vers un autre état stable S_f par activation thermique peut s'écrire dans le cadre de la théorie de l'état de transition (TST) via une loi d'Arrhenius standard [15]. Si le passage de S_0 à S_f , s'effectue par le mouvement d'un défaut cristallin, alors γ_i peut s'écrire [13] :

$$\gamma_i = \hat{\nu} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (2)$$

où $\hat{\nu}$ est une fréquence effective associée à la vibration du défaut cristallin dans la direction du point col. On notera S_c le système dans l'état de transition, *i.e.* au point col. Même si seulement un atome migre dans le processus élémentaire, le problème est à N_{at} -corps car l'atome migrant est entouré d'autres atomes avec lesquels il interagit. k_B est la constante de Boltzmann, T la température et E_m la quantité d'énergie requise pour passer du système S_0 au système S_f . E_m peut être déterminée notamment en utilisant la méthode de la Nudge Elastic Band [6]. La barrière énergétique pour franchir le saut, E_m , a été supposée en première approximation indépendante de la température, l'entropie est donc négligée ici. Cette approximation est certes un peu rude mais peut être corrigée en effectuant des calculs d'énergie libre [12]. Il est ensuite possible de décrire ces sauts atomiques comme processus de Markov stochastiques et discrets, de type Poisson. Nous utilisons alors l'algorithme de Monte Carlo Cinétique [2], afin de suivre ces sauts atomiques :

Algorithme

1. Initialisation du temps pour la configuration atomique initiale du système : $t = t_0$. Le nombre d'événement N_{tot} effectué est nul.
2. Lister le nombre de déplacements possibles N (migrations possibles) à l'instant t et déterminer les taux d'occurrence associés γ_i et leurs probabilités :

$$p_i = \frac{\gamma_i(t)}{\sum_{i=1}^N \gamma_i(t)} \quad (3)$$

3. Déterminer le saut à effectuer en fonction de sa probabilité p_i .
 - (a) On choisit u_1 via la loi uniforme $\mathcal{U} \sim Uniform(0, 1)$.
 - (b) L'événement n est sélectionné si $n \in [2; N]$ et $\sum_{i=1}^{n-1} p_i(t) < u_1 < \sum_{i=1}^n p_i(t)$ ou bien si $n = 1$ et que $0 \leq u_1 < p_1$.
 - (c) Effectuer l'événement et mettre à jour la configuration atomique
4. Déterminer le temps d'attente δt associé :
 - (a) On choisit u_2 via la loi uniforme \mathcal{U} .
 - (b) En utilisant le théorème de la réciproque dans le cas d'une distribution de type Poisson on trouve :

$$\delta t = -\frac{\ln(1 - u_2)}{\sum_{i=1}^N \gamma_i(t)} \quad (4)$$

- (c) Mise à niveau du temps, $t = t + \delta t$, ainsi que du nombre d'événements effectués, $N_{tot} = N_{tot} + 1$, et reprendre à l'étape 2.

Le déplacement quadratique moyen est déterminé au cours du temps en suivant le déplacement des atomes diffusants :

$$MSD(t) = \sum_{i=1}^{N_{tot}} |\delta r(t)|^2 \quad (5)$$

où N_{tot} est le nombre totale d'événements effectués au temps t , et δr le déplacement effectués au temps t .

Note : ce déplacement peut être anisotrope (ex : au voisinage d'une dislocation).

3 Résultats & discussion

Le déplacement quadratique moyen pour la direction cristallographique [001], *i.e.* ici le long de la ligne de dislocation, est tracé en fonction du temps t sur la Fig. 3 (courbe noire). Nous traçons également sur la Fig. 3 l'évolution de l'énergie d'interaction entre la dislocation et le défaut ponctuel (bleu clair). Lorsque le défaut ponctuel est suffisamment loin de la dislocation alors cette énergie est proche de zéro. Lorsque que le défaut ponctuel (ici la lacune) s'approche de la dislocation l'interaction devient non nulle. Une énergie d'interaction négative correspond à une interaction attractive et une énergie positive à une interaction répulsive [7]. On remarque que le déplacement quadratique moyen (courbe noire) devient non linéaire lorsque la lacune se rapproche de la dislocation, *i.e.* lorsque l'énergie d'interaction devient non nulle. De plus, il est intéressant de noter que la pente lorsque la lacune atteint la dislocation (trait rouge) augmente ce qui indique une accélération de la diffusion. En parallèle nous traçons l'énergie de migration E_m en fonction du temps. L'énergie de migration est également très fortement impactée par la présence de la dislocation. Celle ci diminue de manière très importante lorsque la lacune est dans le coeur de la dislocation du fait du phénomène de "pipe diffusion".

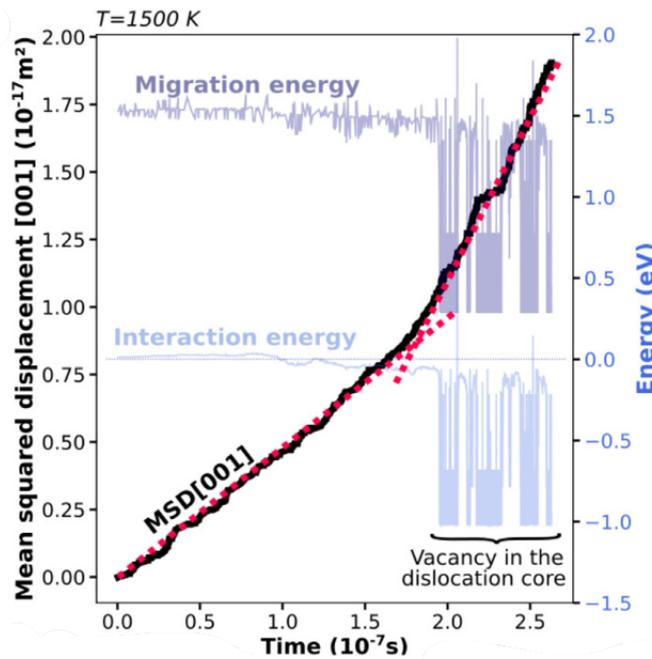


FIGURE 1 – Déplacement quadratique moyen en fonction du temps pour une lacune au voisinage d'une dislocation coin.

On note qu'avec cette approche il est possible de déterminer les processus d'accélération ou de ralentissement de diffusion au voisinage de défauts à l'échelle atomique. Le passage au continu nécessiterai de tenir compte de la densité de défauts en question ainsi qu'une prise en compte de ces processus d'accélération/ralentissement dans l'équation standard de diffusion (ex : Fick). En première approximation, nous avons supposé que

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{bulk}} + \rho \cdot a \cdot D_{\text{dislo}}, \quad (6)$$

où D_{bulk} est le coefficient de diffusion dans un cristal parfait pour l'oxygène d'un monocristal de MgO et D_{dislo} est le coefficient de diffusion de l'oxygène le long d'un cœur de dislocation qui est extrait de nos simulations de Monte Carlo Cinétique [8].

Dans Eq. 6, ρ correspond à la densité de dislocations et a est la section efficace d'une dislocation.

La comparaison de ce modèle vis-à-vis des résultats expérimentaux est tracé Fig. 6

On peut noter que lorsque la densité de dislocation est faible (ici $\rho = 10^9 \text{m}^{-2}$) alors la diffusion des lacunes dans le matériau est peu impactée par ces dislocations. On retrouve la diffusion normale d'un cristal parfait (trait pointillé sur la Fig. 3).

Plus la densité de dislocation augmente plus il y a une compétition entre D_{bulk} et $\rho \cdot a \cdot D_{\text{dislo}}$. Dans ce cas on observe un changement de pente sur D_{eff} notamment à basses températures. C'est dans ce régime de température que l'effet des dislocations est plus marqué.

Dans ce cas, lorsqu'elles se retrouvent à proximité du coeur les lacunes sont fortement attirées et migrent dans la zone de coeur. Elles n'ont alors pas suffisamment d'énergie pour se dépiéger et retourner dans le volume. Ainsi la "pipe diffusion" est plus marquée dans ce régime.

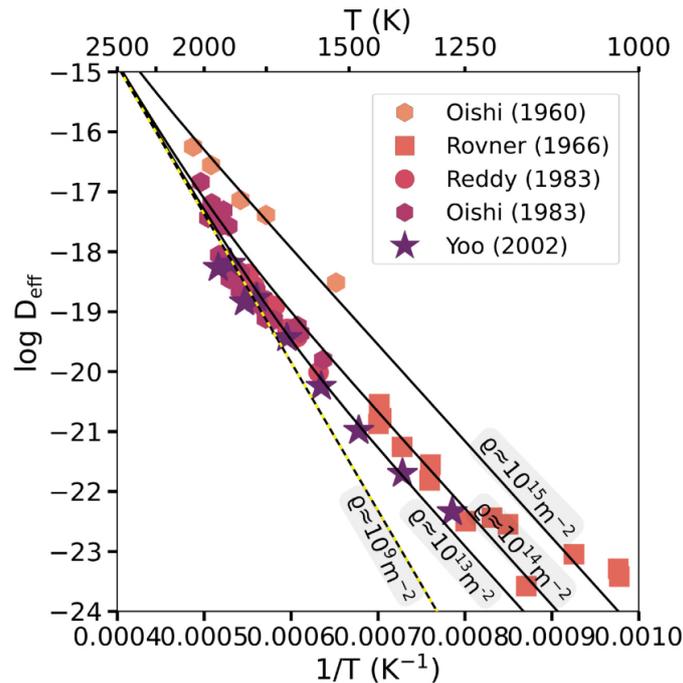


FIGURE 2 – Évolution du coefficient de diffusion effectif D_{eff} en fonction de la température T . D_{eff} est calculé selon Eq. 6 pour différentes densités de dislocations ρ . Les points correspondent aux résultats expérimentaux (voir dans l'article [8] pour plus de détails). À faible densité de dislocations (représentée par une ligne en pointillés), l'effet de la "pipe" diffusion est négligeable et le coefficient de diffusion effectif est similaire à celui observé dans un solide parfait.

Références

- [1] P. Anderson, J. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocations*. Cambridge University Press, 2017.
- [2] A. Bortz, M. Kalos, J. Lebowitz *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems*, J. Comput. Phys., vol. 17, p. 10-18, 1975.
- [3] W. Cai, W. Nix, *Imperfections in crystalline solids*. Cambridge University Press, 2016.
- [4] A. Einstein, *On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat*, Annalen der physik, vol. 17, p 208, 1905
- [5] C. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, 3rd ed. Springer Berlin & Heidelberg, 2004.
- [6] G. Henkelman, B. Uberuaga, H. Jonsson, *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*, J Chem. Phys., vol. 113, p. 9901-9904, 2000.
- [7] M. Landeiro, P. Carrez, P. Cordier. *Interaction between dislocation and vacancies in magnesium oxide : Insights from atomistic simulations and elasticity theory*, Phys. Rev. Materials, vol. 5, p 063602, 2021
- [8] M. Landeiro, Y. Gillet, P. Carrez, P. Cordier. *Efficiency of the vacancy pipe diffusion along an edge dislocation in MgO*, Comput. Mater. Sci., vol. 211, p 111490, 2022
- [9] M. Legros, G. Dehm, E. Arzt, J. Balk. *Observation of giant diffusivity along dislocation cores*. Science, vol. 319, p. 1646-1649, 2008.
- [10] J. Narayan, J. Washburn, *Self-climb of dislocation loops in magnesium oxide*, Phil. Mag., vol 26, p. 1179-1190, 1970
- [11] D. Lemons, A. Gythiel, *Paul langevin's 1908 paper "on the theory of brownian motion"*, Am. J. Phys., vol. 65, p. 1079, 1997.
- [12] T. Swinburne, C. Marinica, *Unsupervised Calculation of Free Energy Barriers in Large Crystalline Systems*, Phys. Rev. Lett. 120, 135503, 2018

- [13] G. Vineyard, *Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes*, J. Phys. Chem. Sol., vol 3, p. 121-127, 1957.
- [14] T. Volin, R. Balluffi, *Direct observation of rapid self-diffusion along dislocations in aluminum*, Appl. Phys. Lett., vol. 11, p. 259-261, 1967
- [15] E. Wigner, *The transition state method*. Transactions of the Faraday Society, vol. 34, p 29-41, 1938.