



HAL
open science

Rétention du tritium dans les parois en béryllium d'ITER : modélisation ab initio de son insertion dans l'oxyde et aux joints de grains

Aurélien Riot

► **To cite this version:**

Aurélien Riot. Rétention du tritium dans les parois en béryllium d'ITER : modélisation ab initio de son insertion dans l'oxyde et aux joints de grains. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2023. Français. NNT : 2023INPT0010 . tel-04187723

HAL Id: tel-04187723

<https://theses.hal.science/tel-04187723>

Submitted on 25 Aug 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Physico-Chimie Théorique

Présentée et soutenue par :

M. AURÉLIEN RIOT

le vendredi 6 janvier 2023

Titre :

Rétention du tritium dans les parois en béryllium d'ITER : modélisation ab initio de son insertion dans l'oxyde et aux joints de grains

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse :

M. DAMIEN CONNETABLE

Rapporteurs :

MME MAYLISE NASTAR, CEA SACLAY

MME MONICA CALATAYUD, UNIVERSITE SORBONNE

Membre(s) du jury :

M. PHILIPPE MAUGIS, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE, Président

M. DAMIEN CONNETABLE, TOULOUSE INP, Membre

M. FRANÇOIS VIROT, IRSN, Membre

MME ANNE HEMERYCK, LAAS TOULOUSE, Membre

MME HELENA ZAPOLSKY, UNIVERSITE DE ROUEN, Membre

MME MARIE-FRANCE BARTHE, CNRS ORLEANS, Membre

Table des Matières

1	Introduction générale	7
1.1	Fusion nucléaire	8
1.2	Projet ITER	10
1.3	Contexte des travaux de recherche	12
2	Méthodologie	15
2.1	Structure électronique	16
2.1.1	Équation de Schrödinger	16
2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	16
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
2.2.1	Théorème de Hohenberg et Kohn	17
2.2.2	Équation de Khon-Sham (KS)	18
2.2.3	Fonctionnelles d'échange et corrélation	20
2.3	Systèmes périodiques	21
2.3.1	Périodicité du réseau et réseau de Bravais	21
2.3.2	Zone de Brillouin	22
2.3.3	Théorème de Bloch	23
2.3.4	Base d'ondes planes	24
2.3.5	Pseudo-potentiel	24
2.4	Potentiels inter-atomiques	25
2.4.1	Potentiel EAM	26
2.4.2	Potentiel ABOP	27
2.5	Propriétés vibrationnelles	28
2.5.1	Approximation harmonique	28
2.5.2	Méthode des déplacements finis	30
2.6	Défauts dans les matériaux	30
2.6.1	Défauts intrinsèques et extrinsèques dans les semi-conducteurs	30

2.6.2	Calcul de l'énergie de formation ou l'énergie d'insertion d'un défaut dans un semi-conducteur AB	32
2.6.3	Correction électrostatique	34
2.6.4	Correction élastique	35
2.7	Solubilité de l'hydrogène	35
2.8	Diffusion de l'hydrogène dans les solides	37
2.8.1	Recherche des états de transition	38
2.8.2	Processus à l'échelle atomique : calcul de la fréquence de saut	40
2.8.3	Approche formelle	41
2.8.3.1	Cas de H^- et H_2	41
2.8.3.2	Cas de H^0	43
2.8.4	Approche Monte-Carlo Cinétique	43
3	L'oxyde de béryllium	47
3.1	Introduction	48
3.2	Revue bibliographique	50
3.2.1	Données structurales	51
3.2.2	Énergies de formation et de cohésion	51
3.2.3	Propriétés électroniques	52
3.2.4	Propriétés élastiques	54
3.2.5	Propriétés vibrationnelles	56
3.3	Résultats sur l'oxyde de béryllium	57
3.3.1	Méthode de calcul	58
3.3.2	Données structurales	59
3.3.3	Énergies de formation et de cohésion	59
3.3.4	Propriétés électroniques	60
3.3.5	Propriétés élastiques	61
3.3.6	Propriétés vibrationnelles	62
3.4	Conclusion	65
4	Comportement des isotopes de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium	67
4.1	Introduction	68
4.2	Revue bibliographique	69
4.2.1	Insertion de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium	69
4.2.1.1	Description des sites d'insertion	69
4.2.1.2	Données théoriques	69
4.2.2	Solubilité du deutérium	72

4.2.3	Diffusion des isotopes de l'hydrogène	74
4.3	Résultats sur le comportement des isotopes de H dans BeO	76
4.3.1	Insertion de l'hydrogène	76
4.3.2	Interaction de deux hydrogènes en premier voisin	81
4.3.3	Solubilité de l'hydrogène et de ses isotopes dans BeO	83
4.3.4	Étude des chemins de diffusion de H dans BeO	85
4.3.4.1	Diffusion de H^- et H_2	86
4.3.4.2	Diffusion de H neutre	88
4.3.4.3	Diffusion de H^+	90
4.3.5	Coefficients de diffusion des isotopes H	93
4.4	Conclusion	97
5	Jointes de grains du béryllium	99
5.1	Le béryllium	100
5.1.1	Introduction	100
5.1.2	Méthode de calcul	102
5.1.2.1	DFT	102
5.1.2.2	Potentiels inter-atomiques	103
5.1.3	Données structurales	104
5.1.4	Propriétés électroniques	105
5.2	Insertion de l'hydrogène dans le béryllium	107
5.3	Construction des joints de grains	110
5.3.1	Généralités	110
5.3.2	Méthodologie	112
5.3.3	Validation de l'approche	115
5.3.4	Joint de grains du béryllium	117
5.4	Ségrégation de l'hydrogène dans les joints de grains du béryllium	121
5.4.1	Optimisation des joints de grains	121
5.4.2	Insertion de l'hydrogène dans les joints de grains	124
5.5	Conclusion	126
6	Conclusions générales et perspectives	127
	Bibliographie	130
	Annexes	149

1

Introduction générale

Sommaire

1.1	Fusion nucléaire	8
1.2	Projet ITER	10
1.3	Contexte des travaux de recherche	12

1.1 Fusion nucléaire

La fusion nucléaire est la réaction qui a lieu au centre du soleil et qui permet de produire une importante quantité d'énergie, dont nous ne recevons qu'une infime partie. Depuis que la fusion a été comprise dans les années 20 [1], de nombreuses recherches ont été menées pour la reproduire et la maîtriser. La fusion nucléaire consiste en la fusion de deux atomes légers pour former un atome lourd libérant une importante quantité d'énergie. Pour que la réaction se produise, les atomes doivent être sous forme de plasma, état dans lequel les électrons sont séparés des noyaux. En fonction des différentes réactions de fusion envisagées, les conditions de température et de densité nécessaires pour la formation du plasma sont très importantes. Ces contraintes impliquent qu'un nombre réduit de réaction est reproductible sur Terre : la fusion d'isotopes d'hydrogène (H-H, H-D, D-T, etc) ou en association avec de l'hélium voire du bore. Les réactions qui produisent le plus d'énergie sont la fusion deutérium-tritium ainsi que la fusion deutérium-l'hélium 3. Le tritium et l'hélium 3 ne sont présents qu'à l'état de traces dans l'environnement, cependant du tritium est produit par certaines centrales de fission nucléaire. Toutes les centrales produisent du tritium ; la principale source provient des réacteurs modérés à l'eau lourde [2] présent majoritairement au Canada. Dans ce cas-là, le tritium est produit par transmutation du deutérium, il peut aussi être obtenu par transmutation du lithium. C'est pour ces raisons que la majorité des projets de fusion nucléaire s'intéresse à la réaction D-T. Cette réaction produit une particule α (He^{2+}) et un neutron portant respectivement 20% et 80% de l'énergie de la réaction (fig. 1.1). La production d'énergie à partir de cette réaction de fusion consiste donc à récupérer l'énergie des neutrons ainsi créée. Pour les réactions de fusion nucléaire, on peut définir un facteur d'amplification, Q , qui correspond au rapport entre l'énergie nécessaire pour que la fusion nucléaire puisse se produire et l'énergie générée par celle-ci. Un $Q > 1$ correspond à une réaction qui a atteint le "break-even", c'est-à-dire le seuil à partir duquel l'énergie générée par la réaction de fusion est supérieure à l'énergie consommée pour maintenir le plasma.

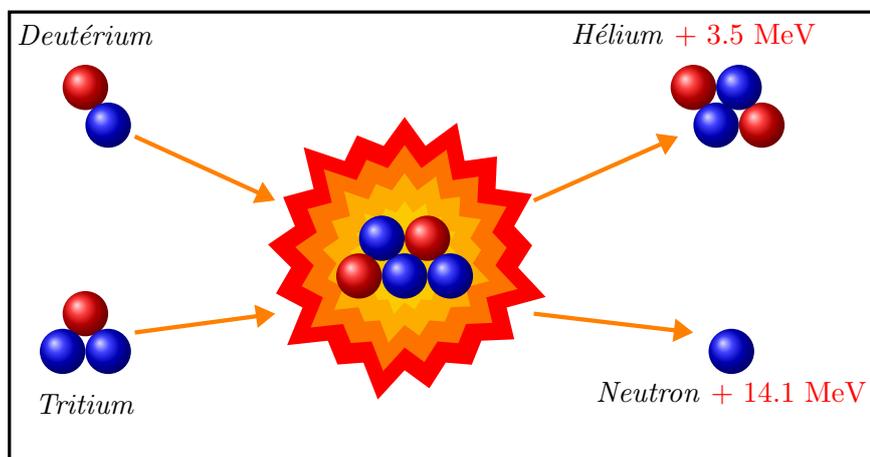


FIGURE 1.1 – Réaction de fusion deutérium-tritium.

Les deux méthodes principales qui permettent d'obtenir les conditions de température et de densité nécessaires pour la formation du plasma sont le confinement magnétique et le confinement inertiel. Le confinement magnétique peut se faire à l'aide d'un tokamak ou d'un stellarator, la différence notable étant que les tokamaks utilisent trois types d'aimants pour former des champs magnétiques permettant de confiner le plasma, alors que les stellarators ne nécessitent qu'un seul type d'aimant. Toutefois, pour permettre de confiner le plasma la forme de ces aimants est très complexe. Pour le confinement inertiel, la méthode qui prédomine est le confinement inertiel par laser. La réaction de fusion est obtenue à partir d'une capsule, constituée d'une enveloppe extérieure (ablator), d'une enveloppe intérieure en glace de D-T et d'un cœur en gaz de D-T. Cette capsule étant elle-même contenue dans un Hohlraum, dispositif permettant de produire un rayonnement de corps noir. La capsule est ensuite bombardée par des lasers, formant un plasma qui comprime le combustible. Le combustible ainsi comprimé voit sa température et sa densité augmenter, lorsqu'elles atteignent une valeur critique, la fusion se déclenche libérant ainsi une quantité très importante d'énergie. Une illustration des différents types de confinement est donnée sur la figure 1.2. Les installations de type tokamak sont les plus répandues et sont celles dont la recherche est la plus avancée, justifiant ainsi le choix de l'utilisation d'un tokamak pour ITER.

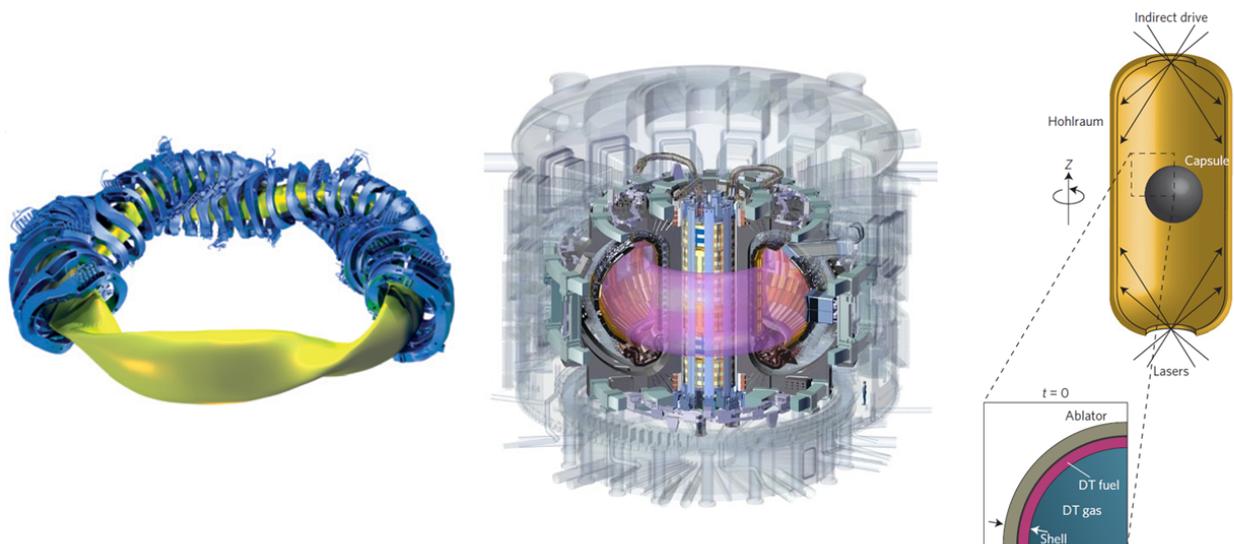


FIGURE 1.2 – Illustration d'un stellarator [3] (à gauche), d'un tokamak [4] (au milieu) et du confinement inertiel par laser [5] (à droite).

Parmi les différents tokamaks construits dans le monde, le premier à avoir utilisé un combustible D-T pour la réaction fusion est le réacteur TFTR aux États-Unis construit en 1982, produisant une puissance de 10.7 MW pendant quelques millisecondes [6]. Quelques années plus tard, le réacteur JT-60 a été construit au Japon pour y effectuer des expériences sur la fusion D-D. Ce réacteur a permis d'atteindre les conditions pour le seuil de rentabilité si le combustible D-D était remplacé par du D-T; par extrapolation, un facteur d'amplification supérieur à 1 a donc été atteint ($Q = 1.25$). Le

meilleur rendement réel pour la fusion D-T a été obtenu au sein du tokamak JET au Royaume-Uni, où un facteur Q de 0.67 a été obtenu. Des campagnes en actif (D-T) avec une première paroi en béryllium similaire à celle d'ITER, a permis de mieux étudier les contraintes que les parois subiront dans l'installation ITER. Pour finir, le tokamak Tore-Supra construit en France, dont la spécificité est d'utiliser des aimants supraconducteurs, est le tokamak qui détient le record de durée avec un plasma stable : 6 minutes. Une transformation (en 2013) du réacteur, nouvellement nommé WEST, a permis d'y inclure des éléments qui seront présents dans ITER, notamment du tungstène pour la paroi face au plasma ; ce qui permet là aussi d'anticiper les différentes conditions au sein d'ITER. Tous les acquis scientifiques issus des expériences passées vont donc être mis à profit dans ITER pour tenter d'obtenir un plasma D-T pendant plusieurs minutes avec un bilan énergétique positif.

1.2 Projet ITER

Le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) a pour objectif principal de démontrer que la fusion nucléaire peut être une source d'énergie viable. Il est dans la continuité des précédents projets sur la fusion nucléaire, qui ont montré que la réaction de fusion peut être maîtrisée. La prochaine étape à laquelle s'attelle ITER est d'atteindre le *break-even*, stade à partir duquel la réaction de fusion s'autoentretient. ITER naît en 1985 d'une collaboration internationale pour la recherche pacifique sur la fusion nucléaire entre les États-Unis et l'URSS [4]. Un accord est conclu en 1987, avec le concours de l'Union européenne et du Japon, pour la construction d'une installation de fusion nucléaire. Des études de conception, des études techniques ainsi que des recherches sur l'emplacement possible de l'installation ont eu lieu jusqu'en 2006, date à laquelle l'accord ITER est signé par ses sept membres : les États-Unis, la Russie, l'Union Européenne, le Japon, la Chine, la Corée du Sud et l'Inde. Il permet entre autre de définir de manière détaillée le concept définitif du réacteur, les différentes phases de construction, d'exploitation et de démantèlement ainsi que son emplacement dans le sud de la France près du CEA de Cadarache. La construction de l'installation a débuté en 2007 ; la formation du premier plasma étant prévue pour 2026.

α) Objectifs de l'installation ITER

Comme évoqué précédemment, l'objectif principal d'ITER est de démontrer la faisabilité de la production d'énergie par fusion thermonucléaire. En l'occurrence, générer 500 MW à partir de 50 MW de puissance en entrée avec des plasmas d'une durée de 400 à 600 s. ITER permettra d'obtenir des $Q > 1$, devenant ainsi le premier réacteur de fusion de ce type. ITER n'a pas pour but de produire de l'électricité, il est une étape intermédiaire avant le développement de réacteurs industriels de démonstration, appelés DEMO. ITER permettra de tester toutes les technologies qui pourront

par la suite être utilisées dans les installations futures, telles que le chauffage du plasma, les aimants supraconducteurs, la cryogénie, les équipements de diagnostic, la maintenance à distance ainsi que la production de tritium. Le tritium, utilisé pour la réaction de fusion, n'étant pas présent à l'état naturel, ITER va utiliser le tritium généré par certains réacteurs de fission nucléaire. Cependant, pour les futurs réacteurs de fusion, il sera nécessaire de trouver d'autres moyens pour produire le tritium. Pour cette raison, ITER testera différents concepts de modules tritigènes, où l'objectif est d'utiliser les neutrons générés par la réaction de fusion pour transmuter du lithium en tritium. Même si le but d'ITER est d'étudier la fusion D-T, les premières phases qui permettront d'étudier le comportement du plasma, sa stabilité, l'interaction avec la chambre à vide, seront non-nucléaires ; il y sera formé des plasmas d'hydrogène, de deutérium et d'hélium. Cette phase devrait durer jusqu'au milieu de la décennie 2030, où seront effectués les premiers tests de fusion d'un plasma D-T.

β) Description de l'installation

La réaction de fusion dans ITER aura lieu dans un tokamak, il s'agit d'un dispositif qui permet de confiner un plasma dans une chambre à vide en forme de tore grâce à un champ magnétique, comme illustré sur la figure 1.3. Le confinement du plasma, pour l'empêcher d'entrer en contact avec les parois, est obtenu grâce à des aimants supraconducteurs, qui sont utilisés pour générer des champs magnétiques très puissants, permettant ainsi de contrôler la trajectoire des particules chargées du plasma. Plusieurs types d'aimants, en termes de champs magnétiques créés (toroïdal, poloïdal et solénoïde) et de matériaux (nobium-étain et nobium-titane) seront agencés autour de la chambre à vide pour un poids total de plus 10 000 tonnes. Les aimants ont besoin d'être maintenus à une température de 4 K, obtenue par un flux d'hélium supercritique ; c'est le rôle du cryostat entourant la chambre à vide.

Le plasma est sensible à la moindre impureté, la chambre dans laquelle a lieu la réaction doit donc être dans un vide le plus absolu possible. À la base du tokamak se trouve un divertor, c'est un élément qui permet de récupérer les déchets issus de la fusion (He^{2+} , poussières résiduelles, combustible imbrûlé), stabilisant ainsi le plasma. Il est constitué de tungstène, un matériau qui possède une température de fusion très élevée, qui permet de supporter l'important flux de chaleur. Le divertor est alors l'élément soumis aux contraintes les plus importantes. Le reste de la surface interne du tore est constitué de modules permettant protéger l'installation et d'absorber la chaleur de la réaction de fusion. Les différents modules peuvent être remplacés indépendamment les uns des autres. Ces modules sont constitués de plusieurs matériaux. Une partie arrière en acier activement refroidie par de l'eau sert à récupérer la chaleur de la réaction. La partie faisant face au plasma, qui peut être en contact avec le plasma en condition accidentelle (première paroi), est constituée de béryllium déposé sur un substrat en alliage de cuivre. Cela permet de faciliter la diffusion de la chaleur vers les canaux de refroidissement, limitant ainsi l'élévation de température du béryllium. Cette première paroi représente

- **Tokamak**
 - Volume de la chambre à vide 1600 m³
 - 73 m de hauteur
- **Bobines**
 - Confinement magnétique
- **Chambre à vide**
 - Réaction de fusion
- **Parois**
 - En béryllium
 - Protection
 - Multiplicateur neutrons
- **Divertor**
 - En tungstène
- **Cryostat** (8500 m³)
 - Refroidissement des bobines

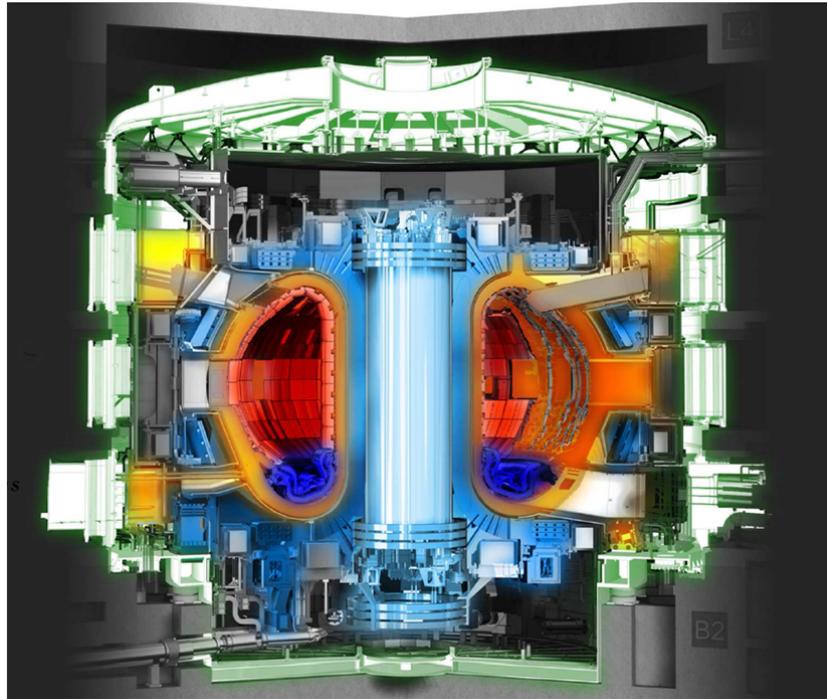


FIGURE 1.3 – Illustration du réacteur de ITER [4].

une surface d'environ 600 m². Elle peut souffrir de dommage et devra être réparée ou remplacée, d'où la modularité des éléments. Dans un événement hypothétique où tous les systèmes de refroidissement seraient en panne, la première paroi atteindrait une température maximale de 650 °C. Pour cette zone qui fait directement face au plasma, le béryllium a été choisi parce qu'il offre une protection vis-à-vis des neutrons de hautes énergies produits par la réaction de fusion [7]. Le béryllium va aussi pouvoir s'associer à des impuretés d'oxygène pour former de l'oxyde de béryllium, purifiant ainsi la chambre à vide. Enfin, le tokamak est équipé de ports, quelques uns de ces ports seront dédiés au TBM (Test Blanket Module) : des modules permettant d'étudier la production de tritium *in situ* par transmutation du lithium.

1.3 Contexte des travaux de recherche

Les travaux de cette thèse sont liés aux enjeux de sûreté d'ITER. Ils sont moins importants que pour la fission nucléaire, car la fusion ne produit pas de déchet de haute activité à vie longue. Contrairement à la fission nucléaire, un emballement de la réaction est physiquement impossible, la moindre instabilité dans le plasma provoque l'arrêt de la réaction. Malgré ses nombreux avantages par rapport à la fission, la fusion qui aura lieu au sein d'ITER va produire un certain nombre de déchets. Il est donc important d'évaluer la quantité et la forme chimique des espèces nocives pour l'homme et l'environnement, produites pendant le fonctionnement normal du réacteur ainsi que celles potentiellement rejetées en

situation accidentelle lors d'une perte de confinement de la chambre à vide. Pendant le fonctionnement normal d'ITER, des éléments vont être activés par les neutrons produits par la réaction, ces éléments deviennent alors radioactifs. Des éléments pourront également être contaminés par le tritium, lui-même radioactif (demi-vie de 12.3 ans). Enfin, des poussières potentiellement tritiées seront produites dans la chambre à vide par érosion. Elles seront, pour tout ou partie, composées de béryllium qui est extrêmement toxique [8]. Il est estimé que, au moment de l'arrêt d'ITER, environs 30 000 t de matériaux radioactifs auront été produits [9].

Des méthodes d'extraction et de confinement ont donc été mises en place pour éviter la propagation des différents éléments contaminés, le but étant de limiter l'exposition aux rayonnements et matières toxiques pour le personnel ainsi que la population en cas d'accident. Découlant de ces différentes contraintes, la quantité de tritium présente à tout moment dans la chambre à vide ne doit pas dépasser 1 kg. Le suivi de l'inventaire en tritium est par conséquent un objectif de sûreté. On estime que pour 100 g de tritium injecté seulement 0.4 g est consommé par la réaction de fusion et qu'environ 3 à 5 g de tritium pourraient être piégés dans la première paroi en béryllium [10]. Compte tenu de ces éléments, l'exploitant sera donc tenu de dé-tritier périodiquement la première paroi en béryllium. La méthode actuellement retenue est l'étuvage ; les parois seraient chauffées à 230°C pour activer thermiquement la désorption du tritium. Cependant, des expériences en laboratoire ont montré qu'en chauffant un échantillon de béryllium à 350°C, 90% du deutérium implanté pouvaient être récupérés, cette dernière diminuant avec des échantillons mixtes (Be-W, Be-C)[11, 12]. Par voie de conséquence, du point de vue de l'analyse de sûreté, l'importance d'étudier les interactions du tritium avec le béryllium réside alors dans la nécessité de pouvoir évaluer, sur la base de connaissances scientifiques solides, l'efficacité d'une telle méthode. Au-delà de cette question de sûreté de l'installation ITER, les connaissances acquises pourront également être valorisées au travers d'éventuelles questions de sûreté posées par les couvertures tritigènes des réacteurs de démonstration post-ITER qui devraient également contenir du béryllium.

L'analyse de sûreté de l'étuvage s'appuie, entre autre, sur l'acquisition de spectres de désorption thermique (TDS), dont l'interprétation requiert une connaissance à l'échelle atomique des possibles mécanismes pilotant la désorption. Cette dernière s'appuie sur des codes de réactions diffusion couplées qui modélisent le transport du tritium dans la matière ; ces outils permettront à terme de réaliser des simulations prédictives [13, 14, 15]. Compte tenu de la toxicité du béryllium et du tritium ainsi que de la complexité des mécanismes élémentaires à prendre en compte, l'acquisition des données nécessaires ne peut se faire raisonnablement que de manière théorique en étudiant le comportement du tritium dans le béryllium à l'échelle atomique (adsorption, diffusion, ségrégation, perméation, dépiégeage, *etc.*). Les principaux mécanismes élémentaires et défauts dans le béryllium sont illustrés sur la figure 1.4.

De précédents travaux théoriques ont étudié la solubilité et la diffusion des isotopes de l'hydrogène (^1H) dans le béryllium sans défauts ainsi que leur piégeage dans des défauts ponctuels [16]. Néanmoins,

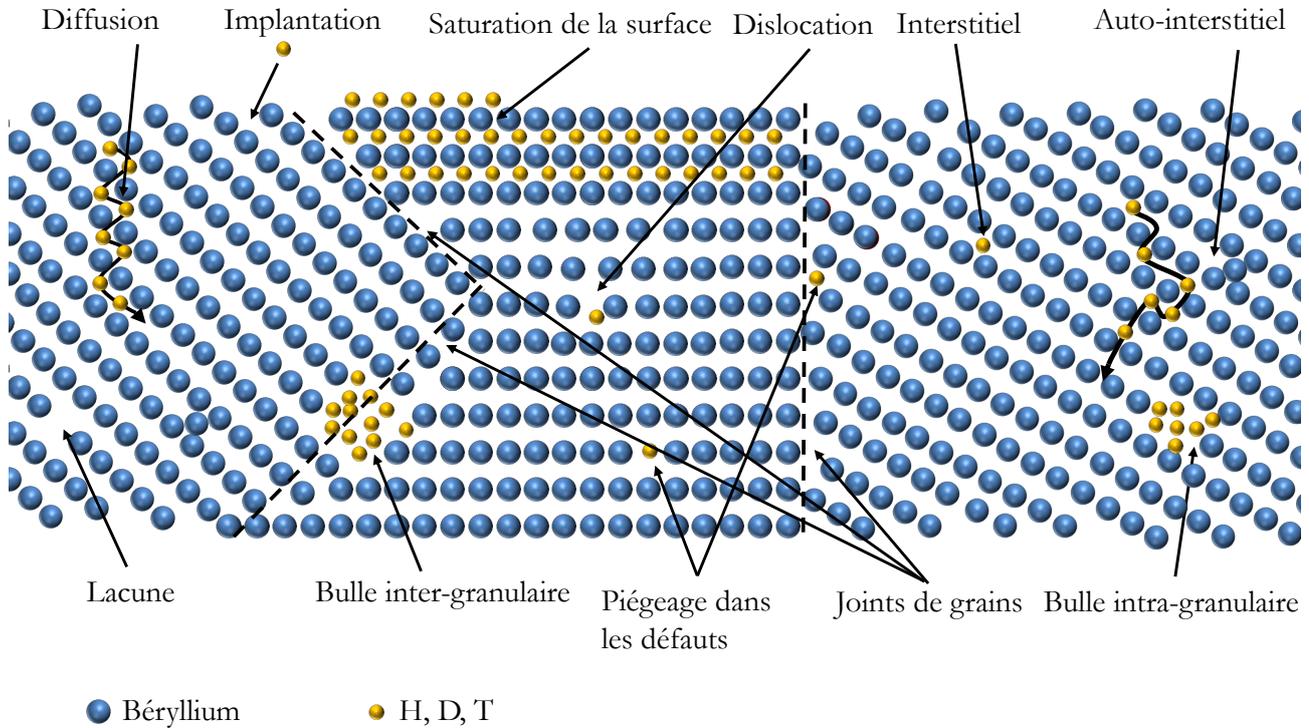


FIGURE 1.4 – Mécanismes élémentaires et défauts dans le béryllium des parois d'ITER.

leur réactivité avec des défauts plus complexes n'a pas encore été étudiée. Les parois d'ITER seront faites à partir de béryllium polycristallin, de nombreux joints de grains seront donc présents. Ces joints de grains sont susceptibles de modifier le comportement des différents isotopes de l'hydrogène dans le béryllium. En effet, ils peuvent être des chemins de fuite ou à l'inverse des pièges. Il est donc primordial d'étudier le rôle des différents joints de grains sur la rétention de l'hydrogène. Par ailleurs et comme énoncé précédemment, le béryllium possède une très grande affinité avec l'oxygène, il est alors attendu qu'il se forme de l'oxyde de béryllium (BeO) à la surface de la première paroi. Il est alors, de facto, nécessaire de prendre en compte cette couche d'oxyde de béryllium dans les analyses du comportement thermique du tritium et de sa désorption depuis la première paroi. Ce travail de recherche a donc eu vocation à étudier l'interaction des isotopes d'hydrogène au sein de l'oxyde de béryllium ainsi que leur ségrégation aux joints de grains dans le béryllium métallique.

Méthodologie

Sommaire

2.1	Structure électronique	16
2.1.1	Équation de Schrödinger	16
2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	16
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
2.2.1	Théorème de Hohenberg et Kohn	17
2.2.2	Équation de Khon-Sham (KS)	18
2.2.3	Fonctionnelles d'échange et corrélation	20
2.3	Systèmes périodiques	21
2.3.1	Périodicité du réseau et réseau de Bravais	21
2.3.2	Zone de Brillouin	22
2.3.3	Théorème de Bloch	23
2.3.4	Base d'ondes planes	24
2.3.5	Pseudo-potentiel	24
2.4	Potentiels inter-atomiques	25
2.4.1	Potentiel EAM	26
2.4.2	Potentiel ABOP	27
2.5	Propriétés vibrationnelles	28
2.5.1	Approximation harmonique	28
2.5.2	Méthode des déplacements finis	30
2.6	Défauts dans les matériaux	30
2.6.1	Défauts intrinsèques et extrinsèques dans les semi-conducteurs	30
2.6.2	Calcul de l'énergie de formation ou l'énergie d'insertion d'un défaut dans un semi-conducteur AB	32
2.6.3	Correction électrostatique	34
2.6.4	Correction élastique	35
2.7	Solubilité de l'hydrogène	35
2.8	Diffusion de l'hydrogène dans les solides	37
2.8.1	Recherche des états de transition	38
2.8.2	Processus à l'échelle atomique : calcul de la fréquence de saut	40
2.8.3	Approche formelle	41
2.8.4	Approche Monte-Carlo Cinétique	43

2.1 Structure électronique

2.1.1 Équation de Schrödinger

En mécanique quantique, un système de particules est caractérisé par sa fonction d'onde, Ψ . La connaissance de cette fonction d'onde permet d'accéder aux différentes propriétés du système en question. L'évolution temporelle et spatiale de la fonction d'onde est alors obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger. La forme indépendante du temps et non relativiste s'exprime sous la forme :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où Ψ est la fonction d'onde du système, E l'énergie totale du système et \hat{H} l'opérateur hamiltonien. Pour un système composé de Q noyaux (de masse M et de charge Z) et N électrons, l'opérateur hamiltonien s'exprime (en notation u.a., $\hbar = 1$ et $m_e = 1$) comme la somme de plusieurs contributions :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (2.2)$$

Avec :

- i) l'énergie cinétique des noyaux (n) : $\hat{T}_n = -\sum_{I=1}^Q \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$
- ii) l'énergie cinétique des électrons (e) : $\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$
- iii) l'énergie d'interaction électron-électron (e-e) : $\hat{V}_{ee} = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$
- iv) l'énergie d'interaction noyau-noyau (n-n) : $\hat{V}_{nn} = \sum_{I \neq J}^Q \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$
- v) l'énergie d'interaction noyau-électrons (n-e) : $\hat{V}_{ne} = -\sum_{I=1}^Q \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est possible uniquement pour un système avec un très petit nombre d'électrons, mais non-interagissant. Lorsque plusieurs électrons sont en interactions, il faut utiliser des approximations. Afin de contourner cette difficulté, différentes approches dérivées des principes de la mécanique quantique ont été proposées. L'une d'entre elle, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [17], est devenue l'une des approches les plus utilisées au cours de ces dernières années. La DFT permet de déterminer les différentes propriétés d'un système en considérant la densité électronique comme l'élément clef de la théorie et non plus la fonction d'onde électronique. La DFT est une théorie exacte de l'état fondamental, mais nous verrons qu'en pratique, il est nécessaire de faire de nombreuses approximations.

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation est l'approximation dite de *Born-Oppenheimer*. Elle consiste à considérer les noyaux immobiles par rapport aux électrons. Les protons et les neutrons, constituant des noyaux, sont 1800 fois plus massifs que les électrons. Le terme d'énergie cinétique des noyaux (\hat{T}_n) est donc considéré comme nul et le terme d'énergie d'interaction noyau-noyau (\hat{V}_{nn}) devient une constante.

On peut alors décrire ce système comme un ensemble d'électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique généré par les noyaux. L'hamiltonien peut alors s'écrire sous la forme d'un hamiltonien électronique ($\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$) auquel on ajoute une constante V_{nn} , qui correspond au champ électrostatique généré par les noyaux. On peut donc écrire la fonction d'onde du système comme un produit de deux fonctions d'onde, une fonction d'onde électronique et une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi = \Psi_{nucl}(\{\vec{R}\}) * \Psi_{elec}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.3)$$

Avec $\{\vec{R}\}$ l'ensemble des vecteurs positions des noyaux et $\{\vec{r}\}$ des électrons. De la même façon, l'énergie totale du système peut s'écrire sous la forme :

$$E_{tot} = E_{nucl} + E_{elec} \quad (2.4)$$

La contribution nucléaire de l'hamiltonien étant une constante, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à la résolution de l'équation suivante :

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E_{elec}(\{\vec{R}\})\Psi_{elec}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.5)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher une fonction à $3N$ variables, avec N le nombre d'électrons du système. Cette dépendance en $3N$ provoque une augmentation exponentielle de la durée de calcul nécessaire à la résolution de l'équation avec l'augmentation du nombre d'électrons. C'est pour cette raison que la méthode DFT a été développée. Elle consiste à rechercher la densité électronique $\rho(x, y, z)$ du système au lieu de la fonction d'onde Ψ_{elec} . La densité électronique ne dépend alors que de trois variables, peu importe la taille du système. C'est cette méthode qui a été utilisée pour la suite de ce travail et qui sera explicitée dans les chapitres suivants.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.2.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) considère l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique. Hohenberg et Kohn [17] ont prouvé que la densité électronique est reliée à la fonction d'onde du système par l'équation :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \|\Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)\|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.6)$$

Cette approche repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Théorème 1 : Pour tous systèmes de N particules en interactions soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ce même potentiel peut être déterminé de façon exacte à une constante additive près par la densité électronique du système dans son état fondamental.

Théorème 2 : Il existe une unique fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, notée $E[\rho(\vec{r})]$, indépendante du potentiel externe V_{ext} , qui pour chaque V_{ext} particulier, l'énergie de l'état fondamental est la valeur qui minimise cette fonctionnelle (principe variationnel).

On peut écrire cette fonctionnelle sous la forme de trois termes :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

avec $T[\rho(\vec{r})]$ l'énergie cinétique des électrons, $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'interaction entre les électrons et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'interaction noyau-électron. Pour une densité électronique, $\rho_0(\vec{r})$, cette fonctionnelle possède un minimum, ρ_0 correspond alors à la densité de l'état fondamental du système :

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.8)$$

Il faut rajouter une contrainte de minimisation sur le nombre total d'électrons du système, N , qui est donné par :

$$N = \int \rho_0(\vec{r}) dr \quad (2.9)$$

De plus, le terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$, peut être séparé en deux termes, un premier qui correspond à la répulsion coulombienne classique entre deux charges de même signe, E_{cl} , et un deuxième terme non classique d'échange et corrélation, E_{XC} . On peut alors écrire la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{cl} + E_{XC} \quad (2.10)$$

En pratique, la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ n'est pas accessible notamment car les expressions de $T[\rho(\vec{r})]$ et $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues. Toute la difficulté sera de trouver des approximations pertinentes.

2.2.2 Équation de Kohn-Sham (KS)

L'approche de W. Kohn et L.J. Sham [18] consiste à remplacer le système réel par un système fictif. Dans ce système, les N particules sont soumises à un potentiel effectif, $\hat{v}_{KS}(\vec{r})$, mais n'interagissent pas entre elles. La densité électronique étant la même pour le système fictif et le système réel dans son état fondamental, on peut donc établir un lien entre les deux systèmes par l'intermédiaire de la densité électronique dans l'état fondamental, $\rho_0(\vec{r})$. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont utilisés pour établir le cycle d'auto-cohérence, qui permet de déterminer la densité électronique du système réel par l'intermédiaire du système fictif.

Les électrons qui constituent le système fictif sont décrit par des fonctions mono-électroniques ϕ_i , appelées orbitales de Kohn-Sham. Ces fonctions mono-électroniques sont des solutions des équations mono-électroniques du système fictif, qui peuvent être connues de façon exacte. On peut donc écrire la densité électronique du système réel en fonction des fonctions mono-électroniques du système fictif, tel que :

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.11)$$

Grâce au formalisme de Kohn et Sham, un problème à N électrons en interaction se réduit à un problème à N équations mono-électroniques, qui ont pour fonctions propres les orbitales de Kohn-Sham. Ces orbitales de Kohn-Sham permettent de construire la densité électronique qui permet de calculer l'énergie totale du système réel :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_{cl}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.12)$$

où l'on retrouve T_{KS} l'énergie cinétique du système fictif constitué des N électrons indépendants, E_{cl} l'énergie d'interaction coulombienne entre deux électrons, V_{ext} l'énergie d'interaction électrons-noyaux et E_{XC} l'énergie d'échange et corrélation.

L'énergie d'interaction coulombienne entre deux électrons s'écrit sous la forme :

$$E_{cl}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.13)$$

L'énergie cinétique du système fictif est décrite par :

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^P \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

De plus, les orbitales de Kohn-Sham doivent respecter une contrainte d'orthogonalisation :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.15)$$

Les équations de Kohn-Sham sont obtenues par minimisation de la fonctionnelle de la densité $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$ par rapport aux fonctions ϕ_i :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + \hat{v}_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

avec \hat{H}_{KS} l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham et \hat{v}_{KS} le potentiel effectif agissant sur un électron. ϵ_i est un multiplicateur Lagrangien introduit par la contrainte d'orthogonalisation des fonctions d'onde mono-électroniques ϕ_i .

Le potentiel effectif \hat{v}_{KS} s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{v}_{KS}(\vec{r}) &= \frac{\delta V_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{cl}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \hat{v}_{cl}(\vec{r}) + \hat{v}_{XC}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

avec :

$\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ le potentiel d'interaction électron-noyau,

$\hat{v}_H(\vec{r})$ le potentiel d'interaction coulombienne entre électrons

$\hat{v}_{XC}(\vec{r})$ le potentiel d'échange et corrélation.

\hat{H}_{KS} étant dépendant de la densité électronique, il est nécessaire de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente. Une densité électronique est dans un premier temps construite

à partir de fonction d'onde mono-électronique postulée. Un potentiel effectif est calculé à partir de la densité électronique. La résolution des équations de Khon-Sham permet de déterminer les orbitales de Khon-Sham, à partir desquels on peut calculer la nouvelle densité électronique. Ce cycle est répété jusqu'à ce qu'un certain critère de convergence soit atteint. La densité électronique ainsi obtenue permet de déterminer l'énergie du système dans son état fondamental.

2.2.3 Fonctionnelles d'échange et corrélation

Les équations de Khon-Sham sont exactes en théorie pour le calcul de l'état fondamental, mais dans la pratique la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connue. Il est donc nécessaire d'utiliser des approximations.

LDA

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) [19] consiste à considérer la densité électronique uniforme dans le modèle du gaz homogène d'électrons. Dans ce cadre, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.18)$$

où $\epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par électron du gaz homogène. Cette énergie peut être séparée en deux parties, une énergie d'échange ϵ_x et une énergie de corrélation ϵ_c . Pour un gaz d'électrons libre, l'énergie d'échange peut être calculé de façon exacte grâce au modèle développé par Thomas et Fermi [20, 21]. L'énergie d'échange n'étant pas connue, pour celle-ci Ceperley *et al.* [22] l'ont calculé par des méthodes Monte Carlo quantique en fonction de $\rho(\vec{r})$. Une interpolation des résultats permet d'obtenir une forme analytique, telle que celle donnée par Vosk *et al.* [23] et Perdew *et al.* [19]. Cette approximation permet d'obtenir de bons résultats pour les systèmes où la densité électronique varie peu.

GGA

La LDA peut être améliorée dans les cas où $\rho(\vec{r})$ varie rapidement en y ajoutant une dépendance au gradient de la densité électronique, $\Delta\rho(\vec{r})$, cette approximation est appelée l'approximation du gradient généralisé (GGA) [24].

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Ces fonctionnelles s'expriment toutes de la même façon :

$$E_X^{GGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int F_x(s) \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

avec $F_x(s)$ le facteur d'exaltation, qui permet de différencier les différents types de fonctionnelle GGA. Plusieurs formes de fonctionnelle GGA existent dans la littérature. Dans le cadre de cette thèse, l'approximation GGA pour la partie échange et corrélation a été utilisée avec la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [25].

meta-GGA

D'autres fonctionnelles qui ont pour but d'améliorer les fonctionnelles GGA ont été développées, les fonctionnelles de type méta-GGA. Les fonctionnelles meta-GGA reprennent la formulation de la fonctionnelle d'échange et corrélation de l'approximation GGA en y ajoutant un terme fonction du laplacien de la densité électronique.

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.21)$$

Ces fonctionnelles permettent d'améliorer la description des propriétés physiques du système, telles que les énergies de liaison. Cependant, ces fonctionnelles peuvent introduire des problèmes de convergence numérique, [26], il est donc recommandé de faire une première optimisation avec une fonctionnelle GGA. Dans le cadre de cette thèse, la fonctionnelle SCAN [27] a été utilisée pour améliorer les calculs d'énergie de formation.

2.3 Systèmes périodiques

2.3.1 Périodicité du réseau et réseau de Bravais

Dans l'étude des réseaux cristallins, les atomes du cristal forment une structure périodique infinie dans les trois dimensions de l'espace. Le potentiel externe créé par les noyaux possède donc la même périodicité de translation que les atomes du cristal :

$$V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

où \vec{r} représente un vecteur position et \vec{R} un vecteur de translation du réseau, $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ avec n_1, n_2 et n_3 des entiers relatifs et \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 les trois vecteurs qui définissent la maille du système. L'ensemble des vecteurs \vec{R} constituent le réseau de Bravais.

Le réseau de Bravais permet de définir le réseau réciproque, les vecteurs \vec{b}_i du réseau réciproque sont définis tel que :

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{V} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{V} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{V} \end{aligned} \quad (2.23)$$

avec V le volume de la maille, donné par $V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$ La maille primitive formée par le réseau réciproque est appelée zone de Brillouin (ZB).

2.3.2 Zone de Brillouin

Au cours de ce travail de thèse, je me suis intéressé à 2 systèmes hexagonaux compacts possédant la même zone de Brillouin, représentée sur la figure 2.1 avec ses points de hautes symétries. Pour

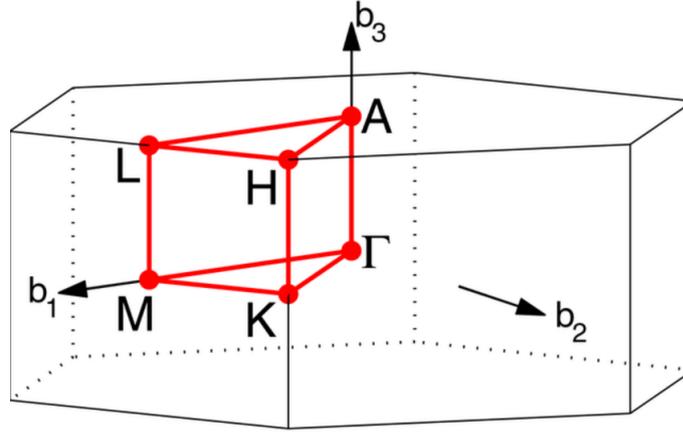


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la Zone de Brillouin et les points de hautes symétries d'un cristal de structure hexagonale compacte [28].

déterminer les propriétés d'un système, il faudrait effectuer une intégration des solutions de l'équation de KS sur toute la zone de Brillouin. En pratique, il n'est pas possible de faire une intégration sur une infinité de points \vec{k} . En choisissant un nombre de points \vec{k} fini et un maillage de la ZB adéquat, il est possible de calculer avec une précision suffisante la densité électronique qui s'exprime sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{IBZ}} \sum_n \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}}^n f_{\vec{k}}^n (E_{\vec{k}}^n - E_f) \|\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})\|^2 d\vec{k} \quad (2.24)$$

où Ω_{IBZ} est le volume de la IBZ, $w_{\vec{k}}^n$ le poids associé à chaque point \mathbf{k} par rapport à la symétrie du cristal, tel que $\sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}}^n = 1$. $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ correspond à la fonction d'onde mono-électronique de l'électron n au point \vec{k} et $f_{\vec{k}}^n$ la fonction d'occupation électronique dans l'état (n, \vec{k}) d'énergie $E_{\vec{k}}^n$. Au niveau de Fermi, $f_{\vec{k}}^n$ est définie telle que :

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}}^n(E_{\vec{k}}^n - E_f) &= 1 \text{ si } E_{\vec{k}}^n - E_f \leq 0 \\ &= 0 \text{ si } E_{\vec{k}}^n - E_f > 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Il faut alors dans un premier temps regarder la convergence de l'énergie du système en fonction du nombre de points \mathbf{k} , pour faire un compromis entre la précision souhaité et le temps de calcul. Les relations de symétrie de la structure cristalline étant également valables pour la ZB, il est ainsi possible de faire l'intégration sur une partie réduite de la ZB, la zone de Brillouin irréductible (IBZ), comme l'illustre la figure 2.2.

Pour ce travail, la méthode utilisée pour le maillage en point \mathbf{k} est celle de Monkhorst et Pack [29],

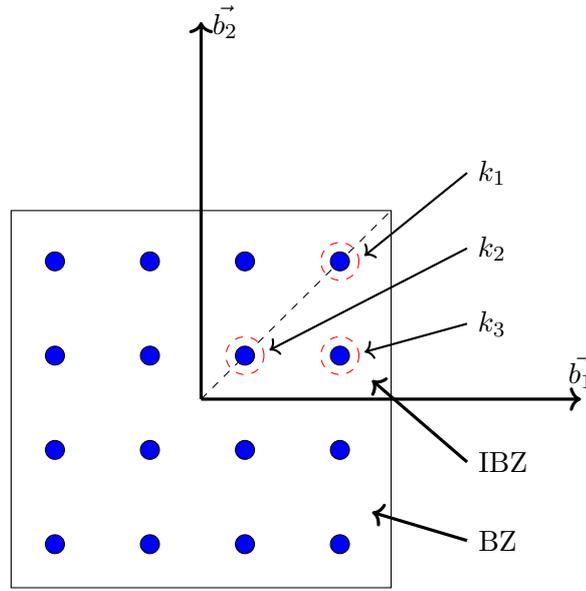


FIGURE 2.2 – Exemple d’un maillage en point \mathbf{k} avec la méthode Monkhorst et Pack [29] pour une maille carrée 2D.

qui permet de générer un maillage régulier. Chaque point \vec{k} est déterminé tel que :

$$\vec{k} = \vec{b}_1 \frac{n_1 + s_1}{N_1} + \vec{b}_2 \frac{n_2 + s_2}{N_2} + \vec{b}_3 \frac{n_3 + s_3}{N_3} \quad (2.26)$$

avec \vec{b}_i le vecteur unitaire dans la direction i , s_i un déplacement optionnelle dans la direction i , N_i le nombre de subdivisions suivant i et n_i un nombre entier.

2.3.3 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch permet d’établir que les solutions de l’équation de Schrödinger dans un potentiel périodique peuvent s’exprimer sous la forme d’une onde plane modulée par une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais.

$$\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

avec \vec{k} un vecteur d’onde de la zone de Brillouin. Dans le cas de la DFT, nous utilisons également ces fonctions de Bloch. En utilisant la périodicité du réseau, on peut écrire que :

$$\phi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r}) \quad (2.28)$$

avec \vec{R} un vecteur translation propre au cristal.

On peut donc écrire les fonctions propres de l’hamiltonien, ou fonction de Block, tel que :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (2.29)$$

avec \vec{k} un vecteur d'onde de la ZB et n correspond à l'indice de la bande électronique. La fonction $u_k^n(\vec{r})$ est une fonction périodique tel que :

$$u_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (2.30)$$

2.3.4 Base d'ondes planes

La résolution numérique des équations de Khon-Sham pour un système périodique nécessite l'utilisation d'une base d'ondes planes associée à des conditions aux limites périodiques. Cela revient donc à décomposer la fonction périodique $u_k^n(\vec{r})$ en une base d'ondes planes de vecteurs \vec{G} appartenant au réseau réciproque qui prennent la forme d'une série de Fourier :

$$u_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\vec{G}} c_k^n(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.31)$$

où Ω_{cell} est le volume de la maille. Les fonctions d'ondes mono-électroniques peuvent donc être décrites comme le produit d'une onde plane par cette fonction périodique développée en série de Fourier :

$$\Phi_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_k^n(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.32)$$

avec $\Omega = \Omega_{cell} * N_{cell}$. Comme pour le maillage en point \vec{k} , il faudrait en théorie une infinité d'ondes plane pour décrire le système. En pratique, le nombre d'onde plane est évidemment fini. On définit alors une énergie de coupure, E_{cut} , énergie qui correspond à l'énergie cinétique maximale des ondes planes utilisées :

$$\frac{\|\vec{k} + \vec{G}\|^2}{2} \leq E_{cut} \quad (2.33)$$

Le choix de ce paramètre, E_{cut} , nécessite de faire des tests de convergence de l'énergie du système. Cette optimisation a été faite pour les deux systèmes étudiés et les détails seront donnés dans leurs chapitres respectifs.

2.3.5 Pseudo-potentiel

Les fonctions d'ondes planes sont bien adaptées pour décrire les électrons de valence qui participe aux liaisons chimiques, car ils sont relativement délocalisés. Les électrons de cœur sont, quant à eux, localisés dans une zone proche du noyau. Il faudrait donc un nombre important d'ondes plane pour les décrire. Les électrons de cœur n'intervenant que très peu dans les liaisons chimiques, il est raisonnable de les considérer comme "fixe" par rapport aux électrons de valence. L'idée de l'approximation est de ne pas résoudre les équations de KS pour ces électrons. Cependant, enlever des électrons nécessite de remplacer le potentiel attractif crée par les noyaux par un potentiel effectif (pseudo-potentiel) qui agit sur les électrons de valence.

Les pseudo-potentiels permettent de reproduire les interactions entre les électrons de cœur et les électrons de valence tout en adoucissant le potentiel ressenti par les électrons de valence au voisinage du noyau. Les pseudo-potentiels conduisent à utiliser des pseudo-fonctions d'onde dépourvues de nœuds dans les régions proches des noyaux, déterminé en fonction d'un certain rayon de coupure r_c .

Il existe trois types de pseudo-potentiels. Les pseudo-potentiels à norme conservés (NCPP) [30] ont été développés pour qu'à une distance inférieure à r_c , il y ait une charge équivalente entre la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde qui contient tous les électrons. Les pseudo-potentiels à norme conservés sont relativement fiables et transférables, cependant, ils nécessitent un nombre d'onde plane relativement important et donc une énergie de coupure, E_{cut} , très importante. Les pseudo-potentiels "ultra-soft" (USPP) [31] eux ne conservent pas la norme, il y a donc un déficit de charge autour des noyaux jusqu'à r_c , l'avantage est qu'ils nécessitent une énergie de coupure plus faible et donc moins d'ondes plane. La norme n'étant pas conservée il est nécessaire de corriger le déficit de charge près des noyaux. Plus récemment les pseudo-potentiels de type PAW (Projected augmented wave method) [32] ont été développés, ils permettent de mieux reproduire les oscillations de la fonction d'onde près des noyaux, ils sont considérés plus précis et plus cohérents d'un système à un autre. Ce sont ces pseudo-potentiels qui ont été utilisés pour ce travail.

2.4 Potentiels inter-atomiques

Lorsque le nombre de particules devient trop important (> 1000 atomes/boite de simulation), la DFT n'est pas utilisable pour différentes raisons (pour des raisons de temps de calcul rédhibitoire, quantité de mémoire, *etc.*). Dans ce cas, d'autres approches permettent de faire des calculs à l'échelle atomique, moyennant quelques approximations. L'une d'elle est l'utilisation de potentiels inter-atomiques, qui sont des fonctions dont les paramètres sont ajustés sur différents types de données (expérimentales ou DFT). Ces potentiels permettent de décrire au mieux l'interaction entre atomes et, par extension, entre molécules, mais ne prennent pas en compte directement les électrons. Ils consistent en la somme de deux contributions : une attractive et une répulsive. Ceci traduit une répulsion lorsque les atomes sont trop proches les uns des autres et une attraction lorsqu'ils s'éloignent. La forme et l'intensité de ces différentes contributions sont ainsi ajustées pour reproduire au mieux les données expérimentales et celles obtenues en DFT.

Il existe plusieurs façons de construire ces potentiels, dans cette thèse, nous avons utilisé deux types de potentiels : un potentiel de type EAM (Embedded Atom Model) [33] et un second de type ABOP (Analytic bond-order potentials) [34]. Pour le béryllium, il existe seulement deux potentiels inter-atomiques disponibles dans la littérature basés sur ces deux types de potentiel. Le premier, développé par Agrawal *et al.* [35] et noté dans la suite *Pot. EAM*, ne contient que les interactions Be-Be. Le second, développé par Bjorkas *et al.* [36] (*Pot. ABOP*), contient en plus les interactions Be-H.

2.4.1 Potentiel EAM

Les potentiels EAM ont été introduits par Murray S. Daw and M. I. Baskes en 1984 [33] pour permettre de décrire les propriétés des systèmes métalliques. Ils sont, en effet, particulièrement bien adaptés aux systèmes avec un nombre important d'atomes et aux systèmes métalliques avec des bandes d remplies ou pleines [37]. Ils permettent une bonne description des systèmes avec des liaisons non-directionnelles, les systèmes avec des liaisons covalentes sont donc moins bien décrits. L'énergie totale d'un système décrit par un potentiel EAM consiste en la somme des énergies E_i de chaque atome i , E_i est définie telle que :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) + F(\rho_i) \quad (2.34)$$

avec r_{ij} la distance entre les deux atomes i et j , ϕ l'énergie d'interaction entre deux atomes et F la fonction d'intégration qui dépend de la densité électronique. La densité électronique ρ_i est donnée par l'équation :

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f(r_{ij}) \quad (2.35)$$

Avec f la contribution à la densité électronique des atomes j à la position de l'atome i . Pour avoir un temps de calcul raisonnable, un rayon de coupure (r_c) est appliqué sur la distance des interactions entre les atomes. Pour le potentiel utilisé dans ce travail, f a la forme d'une fonction exponentielle :

$$f = Ae^{-B(r_{ij}-r_e)} \quad (2.36)$$

Avec A et B des constantes et r_e la distance inter-atomique dans le cristal. Une troncature est ensuite appliquée sur la fonction F , qui prend la forme :

$$F = F_0[1 - \ln(x)]x - F_1y, \quad x = \left(\frac{\rho_i}{\rho_0}\right)^\alpha, \quad y = \left(\frac{\rho_i}{\rho_0}\right)^\beta \quad (2.37)$$

F_0 et F_1 sont des constantes et ρ_0 , α et β sont des variables d'ajustements.

Pour finir, la fonction d'énergie d'interaction entre deux atomes, ϕ , est construite comme un potentiel de Morse [38] :

$$\phi = D_e \left(e^{-2\gamma(r_{ij}-r_e)} - 2e^{-\gamma(r_{ij}-r_e)} \right) \quad (2.38)$$

Avec D_e la profondeur du puits de potentiel (l'énergie de cohésion) et α la largeur du puits de potentiel. Pour éviter toutes discontinuités de ϕ et de sa dérivée à r_c , ϕ est atténué "en douceur" [39] :

$$\phi_{smooth} = \phi(r_{ij}) - \phi(r_c) + \frac{r_c}{m} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^m \right] \frac{d\phi}{dr} \Big|_{r_c} \quad (2.39)$$

Avec m une constante.

2.4.2 Potentiel ABOP

Le formalisme des potentiels ABOP est, quant à lui, issu des potentiels de type Tersoff [40], qui prennent en compte une dépendance dans l'orientation des liaisons avec l'environnement local. Il s'agit de l'introduction d'un terme angulaire qui permet une meilleure caractérisation des liaisons covalentes qui sont fortement directionnelles. Pour un potentiel ABOP l'énergie totale du système s'écrit comme la somme de chaque énergie de liaison :

$$E = \sum_{i>j} f^c(r_{ij}) \left[V^R(r_{ij}) - \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2} V^A(r_{ij}) \right] \quad (2.40)$$

f^c est à une fonction semblable à un rayon de coupure qui permet de limiter la distance de prise en compte des interactions entre les atomes, elle a la forme :

$$f^c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r \leq R - D, \\ \frac{1}{2} \left(1 - \sin \left(\frac{\pi}{2} (r_{ij} - R)/D \right) \right), & |R - r_{ij}| \leq D, \\ 0, & r \geq R + D. \end{cases} \quad (2.41)$$

R et D sont les paramètres qui définissent l'intervalle du rayon de coupure.

Dans l'équation 2.40, V^R et V^A sont les termes d'attraction et de répulsion qui ont la forme de potentiel de Morse [38] :

$$\begin{aligned} V^R(r_{ij}) &= \frac{E_0}{S-1} e^{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-r_0)}, \\ V^A(r_{ij}) &= \frac{SE_0}{S-1} e^{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-r_0)} \end{aligned} \quad (2.42)$$

avec S un paramètre d'ajustement, E_0 et r_0 , l'énergie et la longueur de liaison du dimère. β est quant à lui relié à la fréquence de vibration du dimère dans son état fondamental :

$$\beta = k \frac{2\pi c}{\sqrt{2E_0/\mu}} \quad (2.43)$$

avec k le nombre d'onde et μ la masse réduite du dimère.

Finalement b_{ij} et b_{ji} sont des termes reliés à l'ordre de liaison et s'écrivent sous la forme :

$$b_{ij} = \sqrt{\frac{1}{1 + \chi_{ij}}} \quad (2.44)$$

avec :

$$\chi_{ij} = \sum_{k \neq (i,j)} f^c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \omega_{ijk} e^{2\alpha_{ijk}(r_{ij}-r_{ik})} \quad (2.45)$$

Avec θ_{ijk} , ω_{ijk} et α_{ijk} des variables d'ajustement. La fonction angulaire $g(\theta)$ s'écrit sous la forme :

$$g(\theta) = \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h + \cos(\theta))^2} \right) \quad (2.46)$$

γ , c , d et h sont des variables d'ajustement.

2.5 Propriétés vibrationnelles

2.5.1 Approximation harmonique

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer les noyaux sont supposés fixes par rapport aux électrons, en réalité ils oscillent autour d'une position d'équilibre. Cette oscillation est aussi présente à 0 K et nécessite la prise en compte d'une énergie résiduelle, l'énergie de point zéro (ZPE). Ces oscillations sont décrites par des phonons qui correspondent aux modes propres de vibration du réseau. Ces modes de vibration permettent également de calculer les propriétés thermodynamiques du système en fonction de la température et par exemple de déterminer la stabilité du système. Nous allons décrire rapidement comment accéder aux propriétés vibrationnelles de systèmes cristallins.

Les noyaux se déplacent donc autour d'une position d'équilibre, l'énergie cinétique (classique) de ces noyaux peut ainsi s'exprimer sous la forme :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{kl\alpha} M_k \left(\frac{du_{lk}^\alpha}{dt} \right)^2 \quad (2.47)$$

où M_k correspond à la masse du noyau k et u_{lk}^α au vecteur déplacement de l'atome k dans la maille l dans la direction α . En notant "0" la position d'équilibre des noyaux et en considérant les déplacements des atomes comme étant faible, on peut exprimer l'énergie potentielle des noyaux, V_{nn} , par un développement limité de Taylor :

$$V_{nn} = V_0 + \sum_{lk\alpha} u_{lk}^\alpha \frac{\partial V_{nn}}{\partial u_{lk}^\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha l'k'\beta} u_{lk}^\alpha u_{l'k'}^\beta \frac{\partial^2 V_{nn}}{\partial u_{lk}^\alpha \partial u_{l'k'}^\beta} \quad (2.48)$$

L'approximation harmonique se limite aux termes d'ordre 2. V_0 est une constante qui ne dépend pas du déplacement, elle peut ainsi être prise comme étant égale à 0. À l'équilibre des forces, la dérivée première du potentiel est aussi nulle. À partir de cette expression du potentiel V_{nn} , on peut définir les constantes de force tel que :

$$\Phi_{lk'l'k'}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V_{nn}}{\partial u_{lk}^\alpha \partial u_{l'k'}^\beta} = \frac{\partial F_{lk}^\alpha}{\partial u_{l'k'}^\beta} \quad (2.49)$$

avec F_{lk}^α la composante α de la force \vec{F}_{lk} de l'atome k dans la maille l .

Avec le théorème de Lagrange et les équations précédentes on peut écrire les équations du mouvement des atomes sous la forme :

$$M_k \frac{d^2 u_{lk}^\alpha}{dt^2} = - \sum_{l'k'\beta} \Phi_{lk'l'k'}^{\alpha\beta} u_{l'k'}^\beta \quad (2.50)$$

La maille dans laquelle se situe l'atome étant périodique, le déplacement \vec{u}_{lk} doit satisfaire le théorème de Bloch et on peut donc l'écrire sous la forme :

$$\vec{u}_{lk} = \frac{1}{\sqrt{M_k}} \vec{e}_{lkq} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_l} e^{-i\omega_q t} \quad (2.51)$$

avec ω_q la fréquence de vibration, \vec{u}_{lk} la polarisation et \vec{q} le vecteur d'onde. À partir des deux équations précédentes, on arrive à la relation :

$$\sqrt{M_k}(-\omega_q^2)e^{i\vec{q}\vec{r}_l}e^{-i\omega_q t}e_{lkq}^\alpha = -\sum_{l'k'\beta} \Phi_{lk'l'k'}^{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{M_{k'}}} e^{i\vec{q}\vec{r}_{l'}} e^{-i\omega_q t} e_{l'k'q}^\beta \quad (2.52)$$

Du fait de la périodicité du réseau, on en déduit que les constantes de force $\Phi_{lk'l'k'}^{\alpha\beta}$ ne dépendent que de la distance $|\vec{r}_L| = |\vec{r}_{l'} - \vec{r}_l|$, on peut alors récrire l'expression précédente sous la forme :

$$\omega_q^2 e_{lkq}^\alpha = \sum_{k'L\beta} \Phi_{kk'L}^{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{M_{k'}M_k}} e^{i\vec{q}\vec{r}_L} e^{-i\omega_q t} e_{l'k'q}^\beta \quad (2.53)$$

On définit une matrice dynamique \mathbf{D} :

$$D_{kk'q}^{\alpha\beta} = \sum_L \frac{\Phi_{kk'L}^{\alpha\beta}}{\sqrt{M_{k'}M_k}} e^{i\vec{q}\vec{r}_L} \quad (2.54)$$

On obtient alors :

$$\omega_q^2 e_{lkq}^\alpha = \sum_{k'\beta} D_{kk'q}^{\alpha\beta} e_{l'k'q}^\beta \quad (2.55)$$

La résolution de ce système d'équation permet d'obtenir les modes (déplacements) et les fréquences de vibration des atomes. Une structure est considérée stable si l'énergie de la structure est minimum, le déplacement d'atomes dans n'importe quelle direction de l'espace entraîne donc une augmentation de l'énergie du système. Dans ce cas, toutes les fréquences de vibration du système ω sont positives. De la même façon, une structure se révèle instable si elle possède au moins une fréquence imaginaire, c'est-à-dire déplacer des atomes dans une direction donnée permet de réduire l'énergie du système. Le vecteur d'onde \vec{q} permet de caractériser les phonons, pour chaque vecteur \vec{q} on peut définir trois polarisations.

À partir des quantités calculées, nous pouvons après quantification calculer différentes quantités thermodynamiques associées à notre système. La contribution vibrationnelle à l'énergie libre de Helmholtz F_{vib} peut ainsi s'écrire sous la forme :

$$F_{vib} = k_B T \sum_{\vec{q}} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{2k_B T} \right) \right] \quad (2.56)$$

qui peut également se réécrire sous la forme :

$$F_{vib} = k_B T \int_0^{+\infty} g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (2.57)$$

où $g(\omega)d\omega$ est proportionnel au nombre de phonons, de fréquences entre ω et $\omega + d\omega$.

De la même façon, on peut déduire de F_{vib} les autres fonctions thermodynamiques, l'incrément enthalpique, $H(T) - H(0)$, et l'entropie, $S(T)$ en fonction de la température :

$$H(T) - H(0) = \int_0^{+\infty} \hbar\omega n(\omega) g(\omega) d\omega \quad (2.58)$$

$$S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (2.59)$$

avec $n(\omega) = (e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^{-1}$ la statistique de Bose (les phonons étant des bosons).

En particulier, l'énergie de point zéro, ZPE, est donnée par l'équation :

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \int_0^{\text{inf}} g(\omega) \hbar\omega d\omega \quad (2.60)$$

La résolution de ces équations nécessite la connaissance de la matrice dynamique \mathbf{D} . Pour ce faire, la section suivante détaille la méthode des déplacements finis, qui m'a permis d'obtenir les constantes des forces au cours de ce travail de thèse.

2.5.2 Méthode des déplacements finis

La méthode des déplacements finis consiste à déplacer un atome du cristal et à calculer les forces induites sur tous les autres atomes. Les déplacements étant de faible amplitude, l'équation 2.49 peut être simplifiée sous la forme :

$$\Phi_{lk'l'}^{\alpha\beta} \approx -\frac{F_{lk}^{\alpha}}{u_{l'k'}^{\beta}} \quad (2.61)$$

avec F_{lk}^{α} les forces sur les atomes induits par un déplacement fini de $u_{l'k'}^{\beta}$.

Le calcul des constantes de force nécessite la construction d'une supercellule. La matrice dynamique est obtenue par l'application d'une transformée de Fourier sur la matrice des constantes des forces. Sa diagonalisation permet d'obtenir les fréquences des modes des phonons (valeurs propres) pour un point \mathbf{q} dans l'espace réciproque et le déplacement associé (vecteurs propres).

2.6 Défauts dans les matériaux

Pour l'étude du comportement de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium et le béryllium, il est nécessaire de déterminer l'énergie nécessaire pour l'insertion de l'hydrogène dans chacun de ces matériaux. Le béryllium étant un métal, les défauts se trouvent uniquement sous forme neutre alors que l'oxyde de béryllium étant un semi-conducteur, les défauts peuvent aussi être chargés. La première section détaillera l'impact du niveau de Fermi sur l'énergie d'insertion des défauts chargés. Ensuite, il sera explicité la méthode pour calculer l'énergie d'insertion pour les défauts neutres et chargés. Enfin seront détaillées les différentes corrections à appliquer lors des calculs DFT des défauts chargés.

2.6.1 Défauts intrinsèques et extrinsèques dans les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs, l'hydrogène atomique peut se trouver sous trois formes différentes : H^+ (chargé positivement), H^0 (neutre) et H^- (chargé négativement), mais également sous forme d'hydrogène moléculaire, H_2 . Comme nous allons le voir la stabilité de ces formes va dépendre de la

position du niveau de Fermi, qui correspond au potentiel chimique avec lequel le système échange des électrons. L'énergie d'insertion de l'hydrogène (ou de formation dans le cas des défauts intrinsèques) en fonction du niveau de Fermi peut être calculée, et l'état de charge privilégié du système peut être ainsi déduite en fonction du type de dopage du matériau (dopé "n" ou "p"). Il a été montré que l'hydrogène possède un caractère *amphotère*, c'est à dire qu'il peut se comporter à la fois comme un accepteur et un donneur d'électrons, dans certains semi-conducteurs [41]. Dans les semi-conducteurs de type *p*, l'hydrogène est sous la forme H^+ et agit en tant que donneur d'électrons. Dans les semi-conducteurs de type *n*, l'hydrogène est sous la forme H^- et agit en tant qu'accepteur d'électrons. Dans ces matériaux, l'hydrogène va donc avoir tendance à neutraliser la conductivité prédominante de celui-ci.

Dans le cas du silicium, on peut voir sur la figure 2.3 que pour un niveau de Fermi inférieur à 0,8 eV, H^+ est le plus stable alors que pour un niveau de Fermi supérieur à 0,8 eV, H^- est le plus stable. On peut ainsi en déduire que lorsque le silicium possède un dopage de type *p* l'insertion de H^+ est favorisée tandis que pour un dopage de type *n*, c'est H^- qui est favorisée. On peut également remarquer que H neutre n'est jamais l'état privilégié de l'hydrogène [41] dans le silicium.

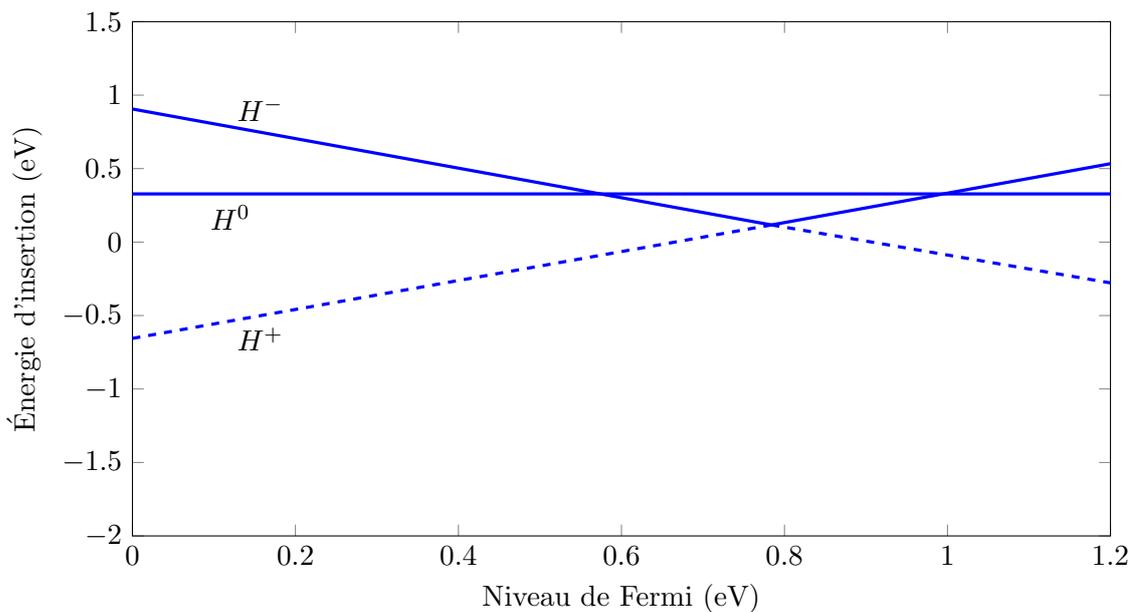


FIGURE 2.3 – Énergie d'insertion de l'hydrogène pour différents états de charge en fonction du niveau de Fermi dans le silicium, d'après [41].

Ce caractère amphotère de l'hydrogène n'est pas présent dans tous les semi-conducteurs. Ainsi dans l'oxyde de zinc ZnO [42], seul H^+ est stable et ce, quelle que soit la position du niveau de Fermi, comme on peut le voir sur la figure 2.4. H^+ possède l'énergie d'insertion la plus faible pour toutes les valeurs de niveau de Fermi, du haut de la bande de valence à 0 eV jusqu'à la bande de conduction localisée à 1,9 eV. Dans ce cas-ci, le type de dopage de ZnO n'a pas d'influence sur l'insertion de l'hydrogène. Dans le cas du ZnO, si on le dope en type *p*, l'hydrogène étant sous la forme H^+ neutralisera la

conductivité du matériau [42].

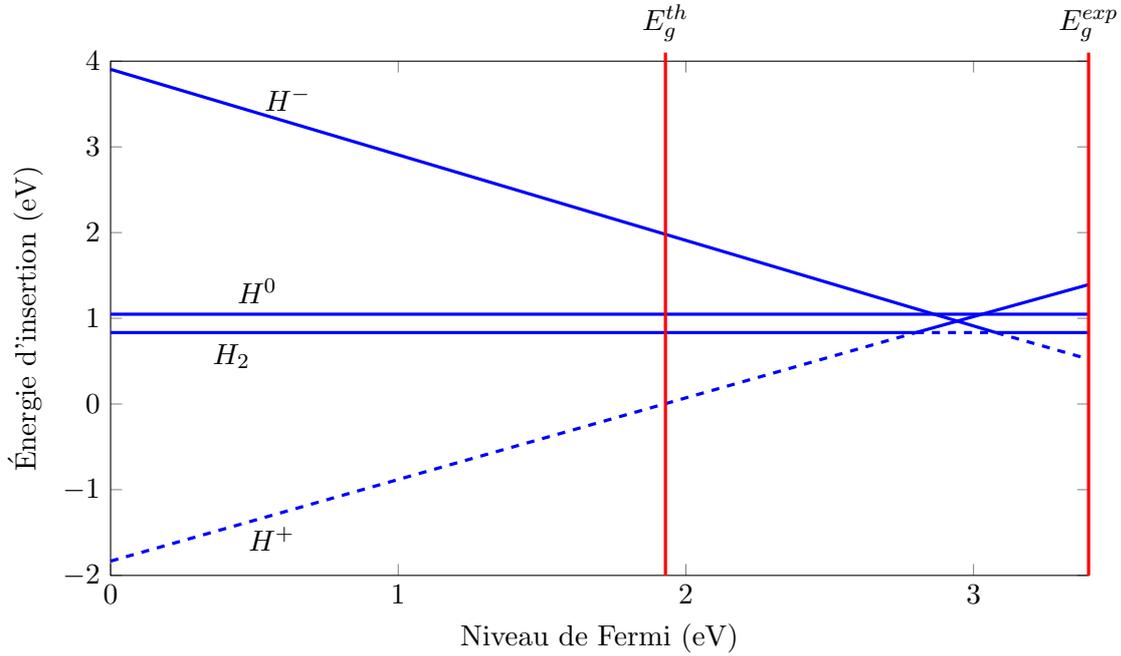


FIGURE 2.4 – Énergie d'insertion de l'hydrogène pour différents états de charge en fonction du niveau de Fermi dans ZnO, d'après [42].

2.6.2 Calcul de l'énergie de formation ou l'énergie d'insertion d'un défaut dans un semi-conducteur AB

Contrairement aux métaux où il n'y a que des défauts neutres (les électrons sont délocalisés), les défauts peuvent donc être chargés dans les semi-conducteurs. Il faut donc ajouter un terme relatif à la charge, comme explicité dans la précédente section, à l'énergie d'insertion par rapport à celle dans un métal. L'expression générale pour le calcul de l'énergie de formation d'un défaut (noté X) possédant une charge q , $E_f(X^q)$, est donnée par :

$$E_f(X^q) = \underbrace{E_{\text{dft}}(X^q) - E_{\text{dft}}(\text{bulk}) - \sum_i n_i \mu_i}_{\text{défaut neutre}} + \underbrace{q(\epsilon_{\text{VBM}} + E_{\text{Fermi}}) + E_{\text{corr}}}_{\text{termes pour un défaut chargé}} \quad (2.62)$$

avec $E_{\text{dft}}(X^q)$ l'énergie du système avec le défaut (simple ou complexe), $E_{\text{dft}}(\text{bulk})$ l'énergie du système idéal sans défaut. La différence de ces deux termes correspond à l'énergie grand canonique du défaut. μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i composant le défaut et n_i le nombre de défauts i . Lorsque l'on considère une insertion, n est positif, dans le cas d'une lacune n est négatif. Par exemple, pour un

défaut composé d'une lacune de Be et de l'insertion de H, on aura : $\sum_i n_i \mu$. Le terme ϵ_{VBM} correspond à l'énergie du haut de la bande de valence du cristal sans défaut, et E_{Fermi} l'énergie du niveau de Fermi. Pour finir, E_{corr} regroupe l'énergie liée aux corrections électrostatiques et élastiques générées par l'introduction d'un défaut chargé. En effet, comme nous le verrons plus loin, l'introduction d'une charge dans un système périodique induit un terme d'interaction électrostatique qui doit être compensé. Par ailleurs, afin de calculer avec précision les énergies de systèmes chargés, nous avons opté pour des calculs à volume fixe [43]. La correction à l'énergie due à cette approche a également été prise en compte.

Le potentiel chimique de l'espèce i est imposé par le réservoir avec lequel le système échange des atomes i . Pour une espèce constituée d'un seul type d'atome A, le potentiel chimique de A est :

$$\mu_A = \mu_A^0 = \frac{1}{N} E_{dft}(A) \quad (2.63)$$

où $E_{dft}(A)$ est l'énergie de A dans son état standard et N le nombre d'atomes de A composant l'état standard. Lorsque l'espèce possède plus d'un type d'atome, le réservoir impose seulement que la somme des potentiels chimiques de chaque type d'atome soit égale au potentiel chimique du matériau. Pour un cristal binaire noté AB, on a donc :

$$\mu_A + \mu_B = \mu_{AB} = \mu_{AB}^0 = E_{dft}^0[AB] \quad (2.64)$$

Malheureusement dans ce cas de figure, on ne peut pas déterminer directement le potentiel chimique de A et de B dans AB. Par la suite, nous avons considéré uniquement les cas limites. L'enthalpie de formation de AB, ΔH_f , s'exprime alors par :

$$\Delta H_f = \mu_{AB}^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0 \quad (2.65)$$

Si l'on suppose que AB est plus stable que A et B pris séparément (le cas de BeO), on a donc ΔH_f qui est négatif, on peut en déduire que :

$$\mu_A < \mu_A^0 \quad \text{et} \quad \mu_B < \mu_B^0 \quad (2.66)$$

À partir de l'équation 2.64 on en déduit deux inégalités :

$$\mu_A = \mu_{AB}^0 - \mu_B > \mu_{AB}^0 - \mu_B^0 = \mu_A^0 + \Delta H_f \quad (2.67)$$

$$\mu_B = \mu_{AB}^0 - \mu_A > \mu_{AB}^0 - \mu_A^0 = \mu_B^0 + \Delta H_f \quad (2.68)$$

On peut alors déterminer un encadrement pour les valeurs des potentiels chimiques μ_A et μ_B :

$$\mu_A^0 + \Delta H_f < \mu_A < \mu_A^0 \quad (2.69)$$

$$\mu_B^0 + \Delta H_f < \mu_B < \mu_B^0 \quad (2.70)$$

On pourra donc déterminer deux conditions limites, lorsque μ_A approche de μ_A^0 et lorsque μ_B approche de μ_B^0 . La première condition est riche en A (A-rich) et la deuxième riche en B (B-rich); ce qui correspond à un système sur ou sous stœchiométrique Be_xO_{1-x} , $x \neq 0.5$. Dans chaque cas, le potentiel du deuxième atome étant déterminé à partir de l'équation 2.64.

2.6.3 Correction électrostatique

L'introduction d'un défaut chargé crée une interaction coulombienne avec les charges au voisinage du défaut. Cette interaction est à longue portée, avec une décroissance en $1/r$. Dans un calcul périodique (ce qui est notre cas ici), un défaut interagit donc avec ses répliques. L'énergie d'interaction coulombienne doit donc être retirée dans la mesure où nous supposons ces défauts comme étant infiniment dilués. Un moyen de limiter cette interaction consiste à augmenter la taille de la cellule. Cependant, pour l'interaction coulombienne, la décroissance en fonction de la taille de la cellule est trop lente. Il est moins coûteux, en termes de temps de calcul, de déterminer une correction pour cette interaction, plutôt que déterminer une taille de cellule où elle est négligeable. Dans un article de 2012, Komsa *et al.* [44] comparent trois méthodes pour calculer cette correction liée à l'interaction coulombienne avec une extrapolation à une taille de cellule infinie. Ils concluent que celle de Freysoldt, Neugebauer et Van de Walle [45] est la plus robuste. Cette méthode calcule une bonne correction pour les charges localisées, mais est plus approximative pour les charges délocalisées, problème qui est aussi rencontré par les deux autres méthodes comparées dans l'article de Komsa *et al.*. C'est cette méthode qui a été utilisée pour la suite de ce travail.

Pour le calcul de la correction électrostatique, il y a ainsi deux termes à prendre en compte. Le premier terme, E_q , correspond à l'effet direct associé à l'interaction d'un défaut chargé avec ses images périodiques. Le second terme, ΔV , est lié au potentiel électrostatique et est appelée alignement du potentiel. Sans l'addition d'une charge, le potentiel électrostatique à mi-distance de deux défauts tend vers 0, mais la présence d'une charge le fait tendre vers une autre valeur, non nulle, ce qui modifie la position du niveau de Fermi. La correction électrostatique s'exprime sous la forme :

$$E_{correc} = E_q - q\Delta V_{align} \quad (2.71)$$

où E_q est donné par :

$$E_q = \int_{\Omega} \left[\frac{1}{2} [q_d(r) + n] [V_q^{lr}(r) - V_q^{lr}(r)] + nV_q^{lr}(r) \right] d^3r \quad (2.72)$$

et ΔV_{align} :

$$\Delta V_{align} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{q/0}^{sr}(r), V_{q/0}^{sr}(r) d^3r = V_{q/0}(r) - V_{q/0}^{lr}(r) - C \quad (2.73)$$

Ce sont ces équations qui permettent de calculer la correction électrostatique à partir de la valeur non corrigée de l'énergie de formation d'un calcul DFT.

Pour déterminer la valeur d'alignement du potentiel, il est nécessaire de calculer la différence entre le potentiel électrostatique de BeO avec le défaut chargé et celui de BeO sans le défaut, auquel on doit ajouter le potentiel électrostatique créé par la charge seule, suivant les trois directions de la maille. Dans la zone loin du défaut, cette différence forme un plateau, la valeur d'alignement du potentiel est la moyenne de la valeur du plateau dans les trois directions.

Pour certains cas, où la charge est délocalisée, on peut ne pas observer de plateau bien défini. La valeur retenue est alors la moyenne du potentiel à une distance d'une demi cellule du défaut. Cette méthode produit un résultat permettant directement de contrôler la validité de la méthode, avec la présence ou non d'un plateau. Le fait de ne pas observer de plateau pour certains cas donne une correction plus approximative.

2.6.4 Correction élastique

Pour les systèmes chargés, la prise en compte de la correction électrostatique impose de faire des calculs à volume constant en conservant les paramètres de maille de BeO sans défaut. Ce calcul à volume constant conduit alors à des contraintes résiduelles ce qui modifie l'énergie totale du système avec le défaut. Il faut donc corriger l'énergie de la cellule avec défaut en y apportant une correction. La correction a été calculée grâce au code *Aneto* [46]. Varvenne *et al.* [46] ont montré que les dipôles élastiques peuvent être estimés à partir des contraintes résiduelles après optimisation à volume constant.

$$P_{ij} = -V\sigma_{ij} \quad (2.74)$$

avec P_{ij} les dipôles élastiques, σ_{ij} les contraintes résiduelles et V le volume de la maille.

La correction liée à l'interaction du défaut avec son image périodique est prise en compte avec la fonction de Green [47] :

$$\epsilon_{ij} = - \sum_{R \neq 0} G_{ik,jl}(R) P_{kl} \quad (2.75)$$

où $G_{ik,jl}(R)$ est la fonction de Green élastique. La fonction de Green est calculée à partir des constantes élastiques déterminées en DFT. Finalement, l'énergie liée à la correction élastique $E_{corr\ elastic}$ est exprimée sous la forme :

$$E_{corr\ elastic} = E_{d,iso} - E_{d,DFT} = \frac{1}{2} P_{ij} \epsilon_{ij} \quad (2.76)$$

avec $E_{d,iso}$ l'énergie d'un défaut infiniment dilué et $E_{d,DFT}$ l'énergie d'un défaut calculée en DFT.

2.7 Solubilité de l'hydrogène

Nous avons, dans la section précédente, expliqué comment calculer l'énergie d'insertion de l'hydrogène dans un système cristallin. Nous allons maintenant présenter le calcul de la concentration en hydrogène.

La description d'un système physique à température et pression fini ce fait grâce à l'énergie de Gibbs, $G_i(H^q)$, qui s'exprime sous la forme :

$$G = H - TS \quad (2.77)$$

avec H et S respectivement l'enthalpie et l'entropie du système. On va supposer que l'hydrogène peut se trouver sous forme atomique ou sous forme moléculaire, H_2 , dans l'oxyde de béryllium. L'énergie de Gibbs présente trois contributions : une contribution électronique, une contribution translationnelle-rotationnelle et une contribution vibrationnelle. La contribution électronique correspond à l'énergie d'insertion. La contribution translationnelle-rotationnelle correspond aux différents de degrés de liberté de la molécule de H_2 . Cette contribution est donc nulle pour l'oxyde de béryllium. La contribution vibrationnelle correspond à l'énergie associée aux vibrations du réseau. Pour évaluer la solubilité de l'hydrogène atomique, la réaction suivante est considérée :



L'énergie libre de Gibbs de H^q pour cette réaction est :

$$\begin{aligned} G_i(H^q) = & E_i(H^q) - \left(\frac{1}{2}h_{tran,rot}^{H_2} - \frac{1}{2}T s_{tran,rot}^{H_2} \right) \\ & + H(H^q)_{vib} - H(BeO)_{vib} - \frac{1}{2}H(H_2)_{vib} \\ & - T \left(S(H^q)_{vib} - S(BeO)_{vib} - \frac{1}{2}S(H_2)_{vib} \right) \end{aligned} \quad (2.79)$$

Les contributions à l'enthalpie et l'entropie vibrationnelles de $BeO+H$ et BeO ($H(H^q)_{vib}$, $H(BeO)_{vib}$, $S(H^q)_{vib}$ et $S(BeO)_{vib}$) sont calculées avec phonopy [48]. $H(H_2)_{vib}$ et $S(H_2)_{vib}$ correspondent aux contributions à l'enthalpie et l'entropie vibrationnelles de H_2 . $h_{tran,rot}^{H_2}$ est l'enthalpie libre pour les composantes translationnelles et rotationnelles, $s_{tran,rot}^{H_2}$ est l'entropie libre pour les composantes translationnelles et rotationnelles de H_2 . Ces contributions sont calculées à partir des équations suivantes :

$$H(H_2)_{vib} = \frac{h\nu_{H_2}}{2} + h\nu_{H_2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{H_2}}{k_B T}} - 1} \quad (2.80)$$

$$S(H_2)_{vib} = \frac{h\nu_{H_2}}{T} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{H_2}}{k_B T}} - 1} - k_B \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{H_2}}{k_B T}} \right) \quad (2.81)$$

$$h_{tran,rot}^{H_2} = h_{tran} + h_{rot} = \frac{5}{2}k_B T + k_B T \quad (2.82)$$

et

$$\begin{aligned} s_{tran,rot}^{H_2} = s_{tran} + s_{rot} = & k_B \left(1 + \ln \left[\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right] \right) + \\ & k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{k_B T}{P^0} \left(\frac{2\pi m_{H_2} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.83)$$

où m est la masse de la molécule de H_2 , I le moment d'inertie de H_2 et $\sigma = 2$ pour une molécule diatomique.

Pour de faibles concentrations, comme c'est le cas pour l'hydrogène dans BeO, la concentration peut s'exprimer sous la forme d'une loi de Sieverts. La concentration de l'hydrogène atomique, $C[H^q]$, est donnée par l'équation :

$$C[H^q] = \sqrt{\frac{P}{P^0}} \exp\left(-\frac{G_f(H^q)}{k_B T}\right) \quad (2.84)$$

Dans le cas où l'hydrogène serait sous forme moléculaire, la réaction et son énergie libre d'insertion sont alors :



avec

$$\begin{aligned} G_i(H_2) = & E_i(H_2) - \left(h_{tran,rot}^{H_2} - T s_{tran,rot}^{H_2}\right) \\ & + H(H_2)_{vib} - H(BeO)_{vib} - H(H_2)_{vib} \\ & - T (S(H_2)_{vib} - S(BeO)_{vib} - S(H_2)_{vib}) \end{aligned} \quad (2.86)$$

La concentration de H_2 , $C[H_2]$, est alors donnée par l'équation :

$$C[H_2] = \frac{P}{P^0} \exp\left(-\frac{G_f(H_2)}{2k_B T}\right) \quad (2.87)$$

À partir de ces équations de solubilité, nous avons pu calculer la concentration des différentes espèces en fonction de la température pour une pression $P = P^0$ (un bar).

2.8 Diffusion de l'hydrogène dans les solides

La diffusion joue un rôle important, souvent fondamental dans toute la vie d'un matériau, que ce soit durant les étapes de préparation, de transformation ou de vieillissement. Dans notre cas, c'est l'inventaire du tritium qui nous amène à étudier sa diffusion dans les différents systèmes dans lesquels il peut pénétrer. Dans le cas qui nous intéresse, nous nous sommes intéressés à la diffusion d'atomes ou de molécules composés de tritium. Nous avons cherché à quantifier son coefficient de diffusion dans la paroi de béryllium et son oxyde. Nous avons supposé, en première approche, que l'hydrogène se déplaçait dans un sous-réseau (qu'il soit de Be ou de BeO) constitué de sites stables, dans lequel il peut se mouvoir (par agitation thermique) de sites stables en site stables. Notre étude a donc consisté à identifier et étudier les chemins à l'échelle atomique et à déterminer les états de transition, comme illustré sur la figure 2.5. La première section explicite la méthode utilisée pour rechercher ces états de transition. La connaissance de l'état de transition nous permet ensuite de calculer la fréquence de saut, qui correspond à la probabilité qu'à l'atome de migrer d'un site stable vers un autre. Cette fréquence de saut sera ensuite utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion, quantité macroscopique. Deux méthodes seront plus loin détaillées pour le calcul du coefficient de diffusion

en fonction de la température : une approche formelle et une approche numérique au moyen d'une méthode Monte-Carlo Cinétique.

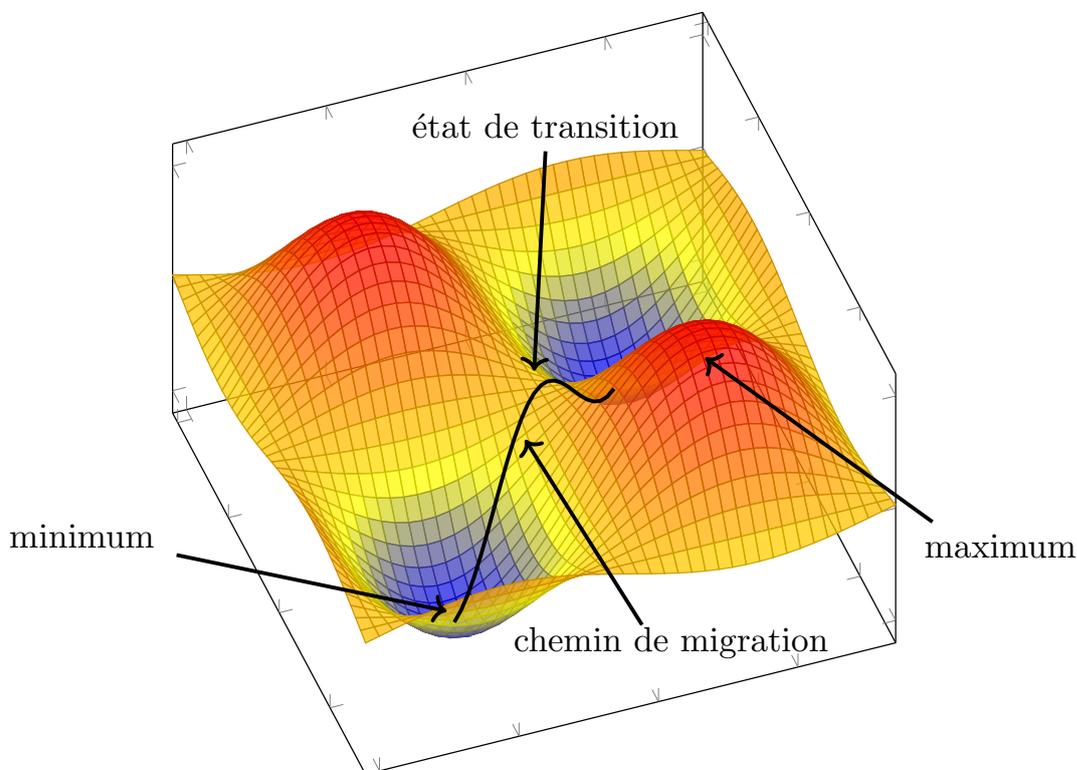


FIGURE 2.5 – Surface d'énergie potentielle

2.8.1 Recherche des états de transition

L'état de transition correspond à l'état intermédiaire particulier, sur le chemin de réaction, qui possède l'énergie la plus élevée. La différence d'énergie entre l'état de transition et le site stable est appelé énergie d'activation, E_a . Sur la figure 2.6 est représenté, de façon schématique, un chemin de diffusion entre deux sites stables d'énergies différentes. ΔE_{a1} correspond à l'énergie d'activation à partir du site 1 et ΔE_{a2} correspond à l'énergie d'activation à partir du site 2. L'état de transition est caractérisé par une ou plusieurs fréquences imaginaires : un état de transition avec une fréquence imaginaire d'ordre 1 correspond à un état de col entre deux vallées énergétiques, deux fréquences imaginaires nous indique que nous nous trouvons au sommet d'énergie potentielle (ordre 2) et 3, que nous avons un site instable. Le déplacement associé à la fréquence imaginaire correspond à la direction du chemin de migration de l'hydrogène entre les deux sites stables.

Pour ce travail, c'est la méthode CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) [49] qui a été utilisée pour trouver les différents états de transition et caractériser les chemins de migration. Cette méthode consiste à générer des structures intermédiaires qui correspondent au passage d'un site stable à un autre. Ces structures intermédiaires sont ensuite optimisées en ajoutant des forces de rappel

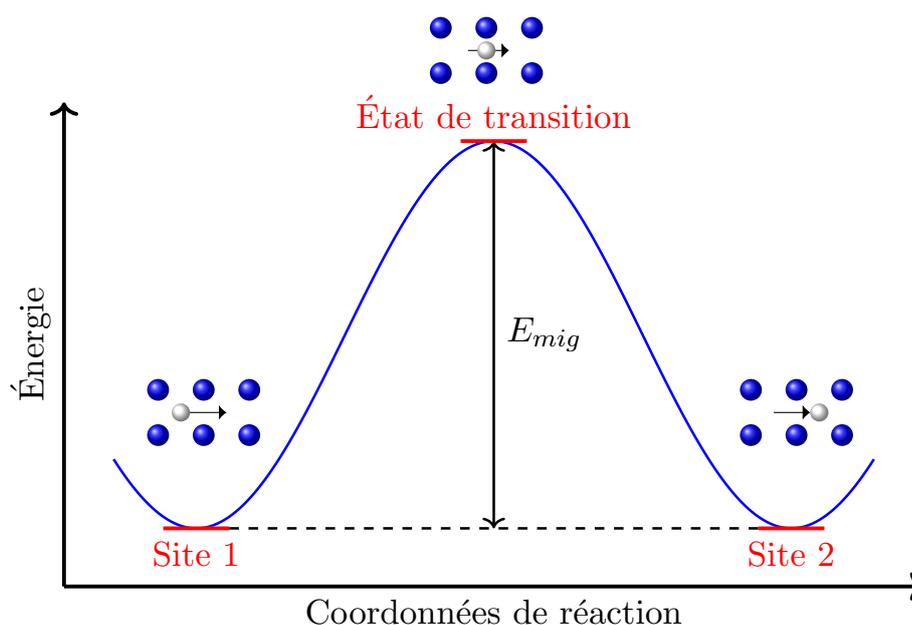


FIGURE 2.6 – Représentation schématique d'un chemin de diffusion

pour que les structures restent sur le chemin de diffusion. Ces forces de rappel imposent à chaque structure de rester sur un même chemin entre les deux sites stables. Les structures sont optimisées en même temps, en déplaçant les images les unes par rapport aux autres, en minimisant les forces. La minimisation des forces réelles, lors de l'optimisation, entraîne un déplacement des images, à l'origine équidistances, vers les minimums. On obtient alors une répartition non homogène des images sur le chemin de diffusion, la surface d'énergie potentielle autour de l'état de transition est moins bien décrite. Pour résoudre ce problème, la méthode NEB utilise un schéma de projection des forces. Pour les forces de rappel, seule la composante parallèle au chemin de diffusion est conservée, alors que pour les forces réelles, seule la composante normale au chemin de diffusion est conservée. L'optimisation des structures consiste donc à minimiser ces forces.

Une fois toutes les structures optimisées, il n'est cependant pas assuré qu'une image coïncide avec l'état de transition. L'état de transition peut être déterminé par interpolation des coordonnées atomique et des énergies des structures. L'apport de la méthode CI-NEB est la technique de l'image dite "*grimpeuse*". Après quelques itérations du NEB, la structure avec l'énergie la plus importante est identifiée et le signe de sa force réelle normale au chemin de diffusion est inversé. Ceci implique que la structure doit converger vers une structure de plus haute énergie. En parallèle sa force de rappel est supprimée, la configuration va ainsi pouvoir se déplacer le long du chemin de diffusion vers la structure de plus haute énergie. La méthode CI-NEB permet alors d'obtenir une meilleure estimation du chemin de diffusion emprunté par l'atome et ainsi la position de l'état de transition.

2.8.2 Processus à l'échelle atomique : calcul de la fréquence de saut

Dans cette partie est présentée la relation entre le coefficient de diffusion et la fréquence de saut. Einstein a montré que dans le cas d'un mouvement brownien, le déplacement quadratique moyen $\langle R^2 \rangle$ d'une particule pendant un temps t s'exprime sous la forme :

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt \quad (2.88)$$

De plus, on peut exprimer le nombre de sauts moyen $\langle n \rangle$ pendant un temps t en fonction du temps moyen de chaque saut $\langle \tau \rangle$:

$$\langle n \rangle = \frac{t}{\langle \tau \rangle} = t\Gamma\zeta \quad (2.89)$$

où Γ est la fréquence de saut, c'est-à-dire la probabilité qu'un atome pour passer d'un site vers un autre, et ζ le nombre de sauts possible à partir d'un site spécifique. En multipliant $\langle n \rangle$ par la distance caractéristique de saut au carré, λ^2 , on obtient le déplacement quadratique. En combinant l'équation 2.88 et 2.89, on obtient :

$$\langle R^2 \rangle = t\lambda^2\Gamma\zeta \quad (2.90)$$

Avec l'équation 2.88 on obtient :

$$D = \frac{1}{6}\lambda^2\Gamma\zeta \quad (2.91)$$

On constate que le coefficient de diffusion dépend de cette fréquence de saut qui doit être calculée. La théorie d'Eyring [50], qui fait le lien entre la vitesse d'une réaction et la température, permet de formuler la fréquence de saut, Γ , d'un site a à un site b , telle que :

$$\Gamma_{ab}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{vib}^{TS}}{Z_a} e^{-\frac{\Delta E_m^{ab}}{k_B T}} \quad (2.92)$$

ΔE_m^{ab} est l'énergie d'activation, Z_{vib}^{TS} et Z_a les fonctions de partition vibrationnelles de l'état de transition et du site initial. k_B et h la constante de Boltzmann et la constante de Planck respectivement. La fonction de partition est reliée à l'énergie libre par l'équation :

$$F_v(T) = -k_B T \ln Z = k_B T \int_0^\infty g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (2.93)$$

avec $g(\omega)$ la densité d'états vibrationnels et ω les fréquences vibrationnelles du réseau. La probabilité de saut permet ensuite de calculer le coefficient de diffusion.

Deux approches s'offrent à nous pour calculer le coefficient de diffusion : nous utiliserons soit i) une approche formelle, lorsque nous avons connaissance du coefficient de diffusion explicite en fonction des différentes probabilités de sauts et des paramètres de maille du cristal, soit ii) une approche numérique, par des méthodes de type Monte Carlo. Nous commençons par présenter la première approche.

2.8.3 Approche formelle

La connaissance de tous les chemins de migration possibles entre les sites stables est un prérequis à l'utilisation d'une approche formelle. Pour extraire des expressions formelles des coefficients de diffusion, nous avons deux approches à notre disposition : celle utilisée par Trinkle [51] ou celle de Landman [52]. Dans ce travail de thèse, nous avons opté pour la seconde approche. Elle permet de formuler des expressions de coefficient de diffusion et de discrétiser les composantes : normale au plan ou dans le plan basal. Deux cas sont présentés ici, le premier cas applicable à H^- et H_2 , le deuxième cas à H^0 .

2.8.3.1 Cas de H^- et H_2

Dans ce cas, seul un site est stable, le site O_O de position de Wyckoff $2a$. Deux sauts, vers un autre site O_O , sont possibles : un saut dans le plan Γ_{ooXY} avec 6 sauts équivalents et un saut normal au plan Γ_{ooZ} avec 2 sauts équivalents comme illustré sur la figure 2.7.

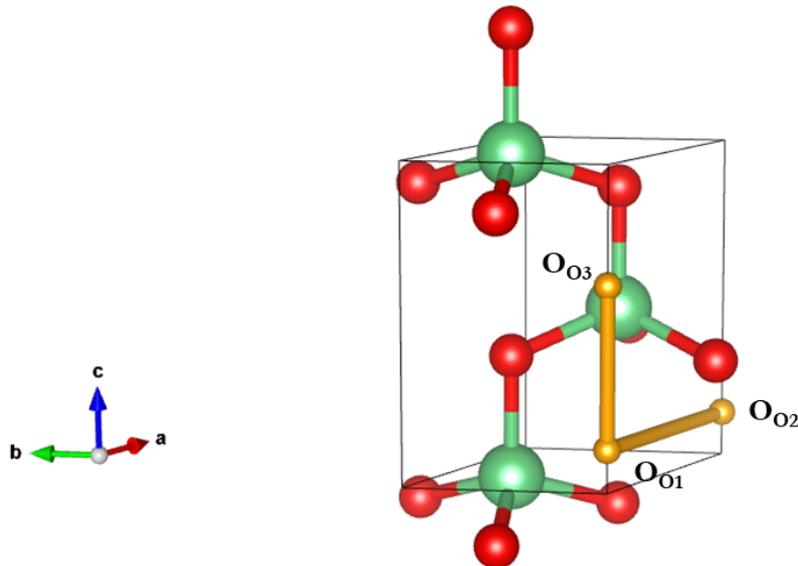


FIGURE 2.7 – Chemins de migration de H^- et H_2 entre deux sites O_o dans BeO.

À partir de la méthode proposée par Landman [52], on peut en déduire les expressions des coefficients de diffusion :

$$D_{x,y}[T] = \frac{3a^2}{2} \Gamma_{ooXY}[T] \quad (2.94)$$

$$D_z[T] = c^2 \Gamma_{ooZ}[T] \quad (2.95)$$

Pour obtenir ces équations, nous devons construire une matrice de densité et une matrice de déplacements à partir des déplacements à l'échelle atomique. Il faut donc dans un premier temps

déterminer le nombre de positions non équivalentes dans la maille primitive. Dans le cas présent où H^- est stable dans les seuls sites O_o , on doit déterminer la transformée de Laplace de la matrice de la densité de temps d'attente, $\underline{\psi}(u)$, puis la transformée de Fourier de la matrice des déplacements de H dans BeO, $\underline{p}(k)$. La taille de ces matrices dépendent du nombre de sites accessibles non équivalents dans la cellule représentant le système. Ainsi dans le cas de H^- , ce sont des matrices 2×2 , puisque le nombre de sites accessibles à H^- (O_o) dans BeO est de 2 (2 sites $2a$) :

$$\underline{\psi}(u) = \begin{matrix} & 2a_1 & 2a_2 \\ 2a_1 & \begin{bmatrix} \frac{6\Gamma_b}{K} & \frac{2\Gamma_c}{K} \\ \frac{2\Gamma_c}{K} & \frac{6\Gamma_b}{K} \end{bmatrix} \\ 2a_2 & \end{matrix} \quad (2.96)$$

avec $K = 6\Gamma_{ooXY} + 2\Gamma_{ooZ} + u$, et $\underline{p}(k)$ par : La matrice $\psi(t)$, qui est la matrice de distribution des temps d'attente, est composée d'éléments, $\psi_{ij}(t)$, donnés par $n\lambda_{ij} \exp(-\Lambda_j t)$. n est ici le nombre de chemins partant du site i considéré pouvant atteindre les sites j premiers voisins avec la même probabilité de saut λ_{ij} . Λ_j est la somme de toutes les probabilités de sauts partant du site i . $\underline{\psi}(u)$ est alors la transformée de Laplace de $\psi(t)$.

La seconde matrice, $\underline{p}(k)$, représente la matrice de déplacements. Pour chaque saut, nous devons cette fois-ci préciser si la particule qui diffuse a quitté ou non la cellule. Pour une cellule périodique 3D, soit \mathbf{l} la position de la particule dans la cellule et $\mathbf{l}^j - \mathbf{l}^i = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$ le vecteur de déplacement de la cellule après avoir sauté du site i à j (a_i sont les vecteurs de la cellule et m_i des entiers relatifs). Ainsi les éléments de la matrice $p(l)$ (dans l'espace réel) correspondent aux déplacements de i vers j . $\underline{p}(k)$ correspond à la transformée de Fourier de $p(l)$. Dans notre cas on a :

$$\underline{p}(k) = \begin{matrix} & 2a_1 & 2a_2 \\ 2a_1 & \begin{bmatrix} B & A \\ A & B \end{bmatrix} \\ 2a_2 & \end{matrix} \quad (2.97)$$

avec

$$\begin{aligned} B &= [e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ia(k_y + k_x)} + e^{-ia(k_y + k_x)}] / 6 \\ A &= [e^{ik_z c} + e^{-ik_z c}] / 2. \end{aligned} \quad (2.98)$$

À partir de ces matrices, on construit la matrice $R(k, u)$:

$$R_{ij}(k, u) = \delta_{ij} - \underline{p}_{ij}(k) \underline{\psi}_{ij}(u) \quad (2.99)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. On en déduit ensuite les coefficients de diffusion, et en particulier ici $D_{x,y}$ et D_z .

2.8.3.2 Cas de H^0

Comme nous le verrons plus tard dans la partie 4.3.1, H^0 possède trois sites stables dans BeO, O_o (2a), BC_c (2b) et BC_b (6c), sites que nous avons représenté Figure 2.8. Pour ces trois sites, seulement

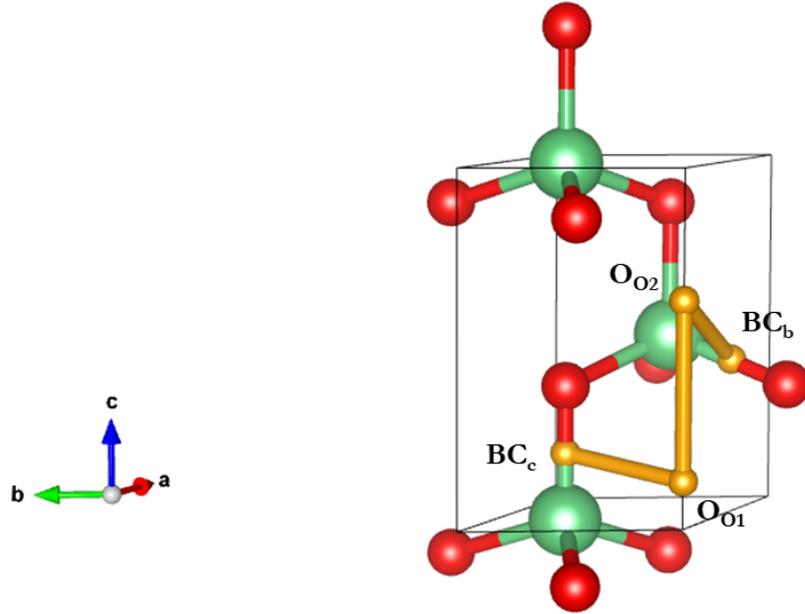


FIGURE 2.8 – Chemins de migration de H^0 entre les sites O_o , BC_c et BC_b dans BeO.

trois chemins de migration sont possibles et donc trois fréquences de sauts :

- i) Γ_{ooZ} : associée au saut normal au plan entre deux sites O_o
- ii) Γ_{bo} et Γ_{ob} : entre deux sites O_o et BC_b
- iii) Γ_{co} et Γ_{oc} : entre deux sites O_o et BC_c

Comme précédemment, on peut déterminer les coefficients de diffusion, dans le plan $D_{x,y}$ et normal au plan D_z , à partir des probabilités de saut :

$$D_{x,y}(T) = \frac{a^2}{4} \frac{\Gamma_{co}\Gamma_{bo}(2\Gamma_{oc} + 3\Gamma_{ob})}{\Gamma_{bo}\Gamma_{co} + \Gamma_{bo}\Gamma_{oc} + 3\Gamma_{co}\Gamma_{ob}} \quad (2.100)$$

$$D_z(T) = \frac{c^2}{4} \frac{\Gamma_{bo}\Gamma_{co}\Gamma_{ooZ}}{\Gamma_{bo}\Gamma_{co} + 3\Gamma_{co}\Gamma_{ob} + \Gamma_{bo}\Gamma_{oc}} \quad (2.101)$$

2.8.4 Approche Monte-Carlo Cinétique

Dans le cas de H^+ , le calcul du coefficient de diffusion avec la méthode précédente n'a pas été possible. Afin de calculer son coefficient de diffusion à partir des informations obtenues par DFT, nous avons utilisé une approche numérique utilisant une méthode Monte Carlo cinétique sur réseau fixe. Le programme Monte-Carlo Cinétique utilisé pour cette thèse reprend celui utilisé développé lors de la thèse de Laura Ferry [16] sur la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium.

La méthode Monte-Carlo Cinétique consiste à générer de manière aléatoire la trajectoire d'un atome en fonction de la température. Pour chaque trajectoire, on peut déterminer le temps et le déplacement quadratique moyen pour chaque saut, le coefficient de diffusion peut ensuite être calculé en fonction de la température grâce à l'équation d'Einstein 2.88. À partir du coefficient de diffusion à différentes températures, on en déduit, grâce à une loi de type Arrhenius, le coefficient en fonction de la température :

$$\ln[D(T)] = \ln(D_0) - \frac{E_0}{k_B T} \quad (2.102)$$

La trajectoire consiste en une marche aléatoire entre les différents sites stables. Pour déterminer le temps entre chaque saut, un temps de résidence τ_{res} est déterminé, à chaque pas de temps un saut est effectué et le temps de résidence est déterminé au moyen de l'équation suivante :

$$\tau_{res}^{-1} = \sum_{i=1}^{\text{sauts possibles}} \Gamma_i = \Gamma_{tot} \quad (2.103)$$

Γ_{tot} est la fréquence totale de saut en s^{-1} . À partir de Γ_{tot} , on peut également déterminer la probabilité P_i , d'un atome d'aller dans le site i :

$$P_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{tot}} \quad (2.104)$$

Parmi tous les sauts possibles, celui choisi l'est par un tirage aléatoire entre 0 et 1 où à chaque saut est attribué un certain intervalle au prorata de sa probabilité de saut. Le temps t est la somme des temps de résidence de tous les sauts possibles :

$$t = \sum_{k=1}^{N_P} \tau_{res}^k \quad (2.105)$$

Le premier site du Monte-Carlo Cinétique est déterminé aléatoirement parmi tous les sites possibles. Le premier saut est déterminé à partir des sites i accessibles à partir du site initial avec leur probabilité de saut Γ_i déterminer à partir de l'équation 2.104. Un tirage aléatoire permet de déterminer le deuxième site de la trajectoire, ainsi de suite pour les N_P sauts de la simulation à différente température.

L'évaluation du coefficient de diffusion nécessite la connaissance du déplacement quadratique moyen $\langle R^2 \rangle$ de l'atome pendant la trajectoire pour différentes températures. La trajectoire et le temps sont échantillonnés suivant la méthode de la fenêtre glissante [53]. Les points p de la trajectoire sont parcourus par une fenêtre d'échantillonnage de largeur k , seuls les couples de point (p_i, p_j) tels que, $j = i + k$, sont retenus. Pour chaque largeur k , la distance quadratique $\langle R_k^2 \rangle$ et le temps moyen $\langle t_k \rangle$ sont calculés à partir des équations :

$$\langle R_k^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_k} R_{i,k}^2}{N_k} \quad (2.106)$$

$$\langle t_k \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_k} t_{i,k}}{N_k} \quad (2.107)$$

N_k est le nombre de couples points de la trajectoire pour une largeur de fenêtre de k , $R_{i,k}^2$ et $t_{i,k}$, sont la distance quadratique et le temps pour le couple i d'une fenêtre d'échantillonnage k . La trajectoire

est échantillonnée pour des largeurs de fenêtre jusqu'à $k = \frac{N_p}{2}$. Pour chaque largeur de fenêtre, un coefficient de diffusion D_k peut être déterminé :

$$D_k = \frac{1}{6} \frac{\langle R_k^2 \rangle}{\langle t_k \rangle} \quad (2.108)$$

Finalement, le coefficient pour une température donnée est obtenu en faisant la moyenne sur toutes les largeurs de fenêtre. On en déduit le coefficient de diffusion par :

$$D = \frac{2}{N_p} \sum_{k=1}^{N_p/2} D_k \quad (2.109)$$

Le calcul du coefficient de diffusion à plusieurs températures, à chaque pas de la simulation, permet de déterminer le nombre de pas nécessaire pour obtenir une convergence satisfaisante. Le nombre de pas de la trajectoire est déterminé pour obtenir une convergence sur le calcul du coefficient de diffusion à chaque température. Le coefficient de diffusion en fonction de la température est finalement obtenue par une régression linéaire de l'équation 2.102.

L'oxyde de béryllium

Sommaire

3.1	Introduction	48
3.2	Revue bibliographique	50
3.2.1	Données structurales	51
3.2.2	Énergies de formation et de cohésion	51
3.2.3	Propriétés électroniques	52
3.2.4	Propriétés élastiques	54
3.2.5	Propriétés vibrationnelles	56
3.3	Résultats sur l'oxyde de béryllium	57
3.3.1	Méthode de calcul	58
3.3.2	Données structurales	59
3.3.3	Énergies de formation et de cohésion	59
3.3.4	Propriétés électroniques	60
3.3.5	Propriétés élastiques	61
3.3.6	Propriétés vibrationnelles	62
3.4	Conclusion	65

3.1 Introduction

L'oxyde de béryllium, aussi appelé glucine ou beryllia, est le premier de la série des oxydes alcalino-terreux; il possède des propriétés très différentes de ses homologues (MgO, CaO, SrO et BaO). Il combine un caractère isolant et une très bonne conductivité thermique (légèrement inférieure à celle du cuivre), une dureté très importante et une température de fusion élevée comme indiqué dans le tableau 3.1. En tant qu'isolant, l'oxyde de béryllium possède la deuxième meilleure conductivité thermique, après le diamant, ce qui en fait un matériau idéal pour les dissipateurs de chaleur [54].

Résistivité électrique ($\Omega.cm^{-1}$) [55]	1015
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) [56] pour un monocristal à 300 K	370
Dureté de Vickers [57]	18.6
Dureté de Mohs [58]	9
Température de fusion ($^{\circ}C$) [59]	2550

TABLEAU 3.1 – Quelques propriétés physiques de l'oxyde de béryllium.

La constante diélectrique de l'oxyde de béryllium est supérieure à celle du SiO_2 , son angle de perte est faible [60] (valeur qui caractérise la dissipation d'énergie en fonction de la fréquence du courant auquel il est soumis) et sa stabilité interfaciale avec le silicium est bonne [61]. Toutes ces propriétés font de lui un matériau prometteur dans le développement de transistors à effet de champs pour les circuits électroniques à haute fréquence. L'oxyde de béryllium est très stable, il est inerte chimiquement vis-à-vis de nombreux composés et réfractaire; il est donc un très bon choix pour faire des creusets [62]. Le comportement de l'oxyde de béryllium par rapport aux neutrons est similaire à celui du béryllium, il permet de les disperser et ainsi réduire leurs énergies [60]. Cette propriété ainsi que sa température de fusion élevée et sa conductivité thermique importante font de lui un matériau de choix en tant que revêtement de protection et modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires [63, 64, 65]. Malgré ses nombreuses propriétés très intéressantes, l'oxyde de béryllium est extrêmement toxique même à faible dose [8] : son inhalation peut provoquer la béryllose (un cancer du poumon). Sa valeur limite d'exposition professionnelle dans l'atmosphère est fixée à $0.2 \mu g/m^3$ (article R. 4412-149 du Code du travail).

Le béryllium et l'oxygène sont liés entre eux par des liaisons hybrides sp^3 , chaque atome possède une coordinence de 4. C'est le seul composé à avoir ce type de structure parmi les oxydes de la série, ses homologues cristallisent dans le système cubique à faces centrées (type NaCl) à température et

pression standard ; leur coordinence est donc de 6. Comme illustré sur le diagramme isobare du binaire

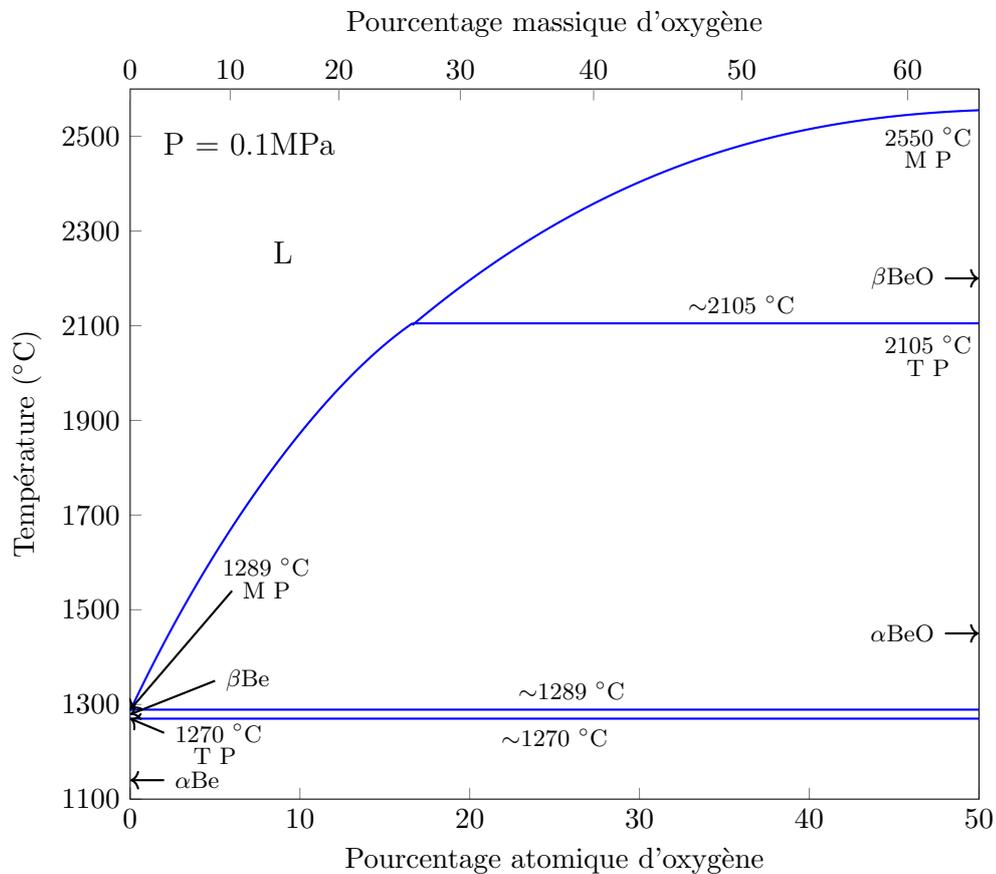


FIGURE 3.1 – Diagramme binaire isobare du système Be-O reproduit à partir de l'article de Wriedt *et al.* [66].

Be-O (fig. 3.1), à pression atmosphérique et température ambiante, l'oxyde de béryllium cristallise dans la phase α -BeO, une structure hexagonale compacte de type wurtzite décrite par le groupe d'espace $P6_3mc$ (n°186)[59]. Il existe une transformation de phase vers β -BeO à 2105 °C. Il s'agit d'une structure tétragonale de type rutile [67] ; elle est stable jusqu'à la température de fusion de 2550 °C. Pour le système Be-O, le seul composé défini est BeO. Lors de campagnes expérimentales au JET avec des tuiles de béryllium, il a été montré que localement la température au niveau de la paroi pouvait atteindre la température de fusion du béryllium (1289 °C) [68, 69]. Pour le projet ITER, que ce soit en fonctionnement normal ou en situation accidentelle, il est attendu que la température au niveau des parois soit à minima similaire, dans ces conditions la phase β -BeO ne devrait pas exister ; c'est donc la phase α -BeO qui a été étudiée dans le cadre de ce travail.

La structure wurtzite est définie comme une imbrication de deux structures hexagonales compactes de Be et O ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) qui correspond à un empilement ABAB de plans hexagonaux. Elle possède deux atomes de béryllium et deux atomes d'oxygène par maille élémentaire qui occupent tous les deux les positions de Wyckoff $2b$ du groupe d'espace $P6_3mc$ (fig. 3.2). La structure

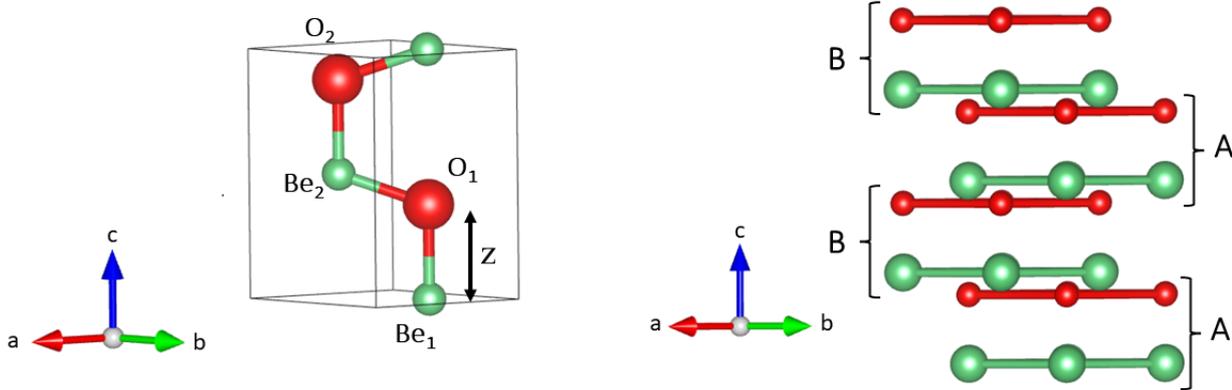


FIGURE 3.2 – Maille élémentaire de BeO wurtzite (à gauche), représentation des plans AB dans BeO (à droite); vert : atome de béryllium ; rouge : atome oxygène.

	a (Å)	c (Å)	c/a	$\alpha = \beta$	γ
Paramètres de maille	2.698	4.359	1.616	90°	120°

Coordonnées fractionnaires	a	b	c
Be_1	1/3	2/3	0
Be_2	2/3	1/3	1/2
O_1	1/3	2/3	$z = 0.378$
O_2	2/3	1/3	$1/2 + z = 0.878$

TABEAU 3.2 – Paramètres cristallins de l'oxyde de béryllium avec une structure wurtzite [70].

de BeO est caractérisée par deux paramètres de maille a et c et un paramètre z , ce dernier correspond au décalage d'un plan de Be par rapport à celui de O. Par rapport à une structure wurtzite idéale ($c/a = 1.633$ et $z = 0.375$), BeO possède un rapport c/a plus faible et un paramètre z plus élevé, comme indiqué dans le tableau 3.2.

3.2 Revue bibliographique

Dans cette section sont reportées les différentes propriétés d'intérêt de l'oxyde de béryllium pour cette étude. Une comparaison des données structurales, des énergies de formation et de cohésion, des propriétés électroniques, élastiques et vibrationnelles est ainsi faite. Les différences entre la théorie et

l'expérience sont également discutées.

3.2.1 Données structurales

De nombreuses études théoriques (établies à 0 K) et expérimentales ont évalué les paramètres structuraux de BeO, toutes ces données sont regroupées dans les tableaux A.1 et A.2 de l'annexe A. On observe un très bon accord sur les paramètres de maille entre les différentes données expérimentales. Les mesures réalisées par Sirota *et al.* ([71] et références associées) montrent que la différence entre les paramètres de maille à 10 K et 300 K est très faible ; en accord avec la valeur du coefficient d'expansion thermique, α , qui est très faible [72] (figure 3.3). À température ambiante, le coefficient de dilatation linéaire est de trois à dix fois plus faible que certains métaux [73] et deux fois plus faible que celui du béryllium [74].

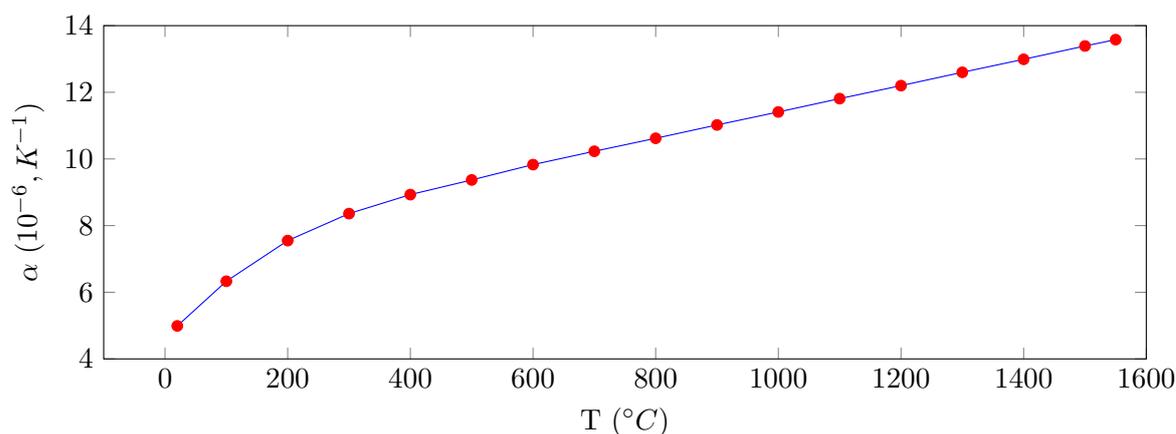


FIGURE 3.3 – Évolution du coefficient de dilatation linéaire expérimental ($\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}$) en fonction de la température [72].

Au sujet des études théoriques, celles utilisant la fonctionnelle PBE ont tendance à surestimer les paramètres a et c alors que celles utilisant H-F, une fonctionnelle hybride (HSE06) ou encore la LDA les sous-estiment par rapport aux résultats expérimentaux. Cette constatation est cohérente avec les autres résultats issus de la littérature sur ces fonctionnelles [75, 76]. Dans tous les cas, le rapport c/a et le paramètre z sont très bien reproduits avec des différences inférieures à 1% ce qui démontre une bonne aptitude de l'ensemble des méthodes à décrire la morphologie de BeO.

3.2.2 Énergies de formation et de cohésion

L'énergie de formation, E_f , est définie comme la différence entre l'énergie du composé et la somme des énergies de ses éléments dans leur état le plus stable aux conditions de température et de pression standard (298.15 K et 1 bar). Dans le cas de BeO, le béryllium se trouve sous forme solide dans la

Publication	Méthode	E_f (eV.atome ⁻¹)
Byggmästar <i>et al.</i> [77]	LAMMPS/ABOP	-2.46
MP database [78]	PBE-GGA	-3.11
JANAF [79]	Exp. à 0 K	-3.13 ± 0.01
	Exp. à 298 K	-3.15 ± 0.03

TABLEAU 3.3 – Comparaison de l'énergie de formation de BeO entre les études théoriques expérimentales.

phase α -Be de structure hcp et l'oxygène se trouve sous forme gazeuse O_2 (triplet) :

$$E_f = E_{BeO} - E_{Be_{hcp}} - \frac{1}{2}E_{O_2} \quad (3.1)$$

L'énergie de formation calculée par Byggmästar *et al.* pour le BeO est environ 20% plus élevée que l'énergie de formation expérimentale disponible dans les tables thermodynamiques de JANAF (voir tableau 3.3). L'énergie de formation disponible dans la base de données de *Materials Project* [78] est quant à elle beaucoup plus proche de la valeur expérimentale, avec une différence de seulement 0.02 eV.atome⁻¹. *Materials Project* est une base de données regroupant plus de 140 000 matériaux inorganiques, 60 000 molécules et 500 000 matériaux nanoporeux, pour lesquels de nombreuses propriétés sont évaluées par l'intermédiaire de calculs DFT automatisés.

L'énergie de cohésion, E_c , est, quant à elle, définie comme la différence entre l'énergie du composé et la somme des énergies de ses constituants sous forme atomique :

$$E_c = E_{BeO} - E_{Be} - E_O \quad (3.2)$$

Dans le tableau 3.4 sont reportées les énergies de cohésion disponibles dans la littérature. On observe des différences de 10 à 20% entre les valeurs théoriques et la valeur expérimentale. On remarque aussi que les calculs utilisant la fonctionnelle LDA surestiment l'énergie de cohésion alors que ceux utilisant la PBE la sous-estiment, ce qui est cohérent avec les données structurales ; l'énergie de cohésion augmente avec des paramètres de maille plus faibles.

3.2.3 Propriétés électroniques

La structure de bandes et la densité d'états électroniques de BeO calculées en DFT par Duman *et al.* [87] sont représentées sur la figure 3.4. Les bandes de valence sont séparées en deux groupes.

Publication	Fonctionnelle	Pseudo	E_c (eV.atome ⁻¹)
Byggmästar <i>et al.</i> 2018 [77]	-	ABOP ^a	5.6
	PBE	PAW	5.5
Cinthia <i>et al.</i> 2015 [80]	PBE	PAW	5.2
Wrasse <i>et al.</i> 2012 [81]	LSDA	USPP	7.9
Sorokin <i>et al.</i> 2006 [82]	LDA	USPP	7.2
Park <i>et al.</i> 1999 [83]	PW91	TM	6.5
Lambrecht <i>et al.</i> 1992 [84]	LDA	-	6.8
Chang <i>et al.</i> 1984 [85]	LDA	NC	7.2
Handbook of Chemistry and Physics [86]	Exp. à 0 K		6,1 ± 0,1

TABLEAU 3.4 – Comparaison de l'énergie de cohésion (E_c) de BeO entre les études théoriques et expérimentales. ^a potentiels inter-atomiques déterminés avec le code TULIP à partir de calculs DFT

Le premier entre -16 et -19 eV correspond aux orbitales $2s$ de l'oxygène avec une légère contribution des orbitales $2s$ du béryllium. Le deuxième groupe entre -7 et 0 eV (0 étant la position du niveau de Fermi) correspond aux orbitales $2p$ de l'oxygène avec une faible contribution des orbitales $2s$ du béryllium. On peut en conclure que la liaison Be-O est iono-covalente. En utilisant la fonctionnelle hybride HSE06 et en ajustant la fraction d'échange Hartree-Fock à 0.36 pour reproduire la largeur de bande interdite expérimentale, Marilopoulos *et al.* [88] ont calculé une largeur de bande interdite de 10.58 eV. Néanmoins, en utilisant d'autre fonctionnelle (LDA, PBE) des valeurs comprises entre 7 et 8 eV sont obtenues [80, 81, 89, 87, 90, 91]; ces valeurs sont environ 30% inférieures à la valeur expérimentale de 10.63 eV [92]. Il s'agit d'un phénomène connu de la DFT qui a tendance à sous-estimer la largeur de la bande interdite [93]. Cette erreur peut être attribuée à deux sources : l'approximation employée pour la fonctionnelle d'échange et corrélation et le fait que la vraie fonction de densité n'est pas continue avec le nombre d'électrons du système, ce qui induit une discontinuée dans la dérivée [94]. Le deuxième aspect est généralement considéré comme la contribution la plus grande à l'erreur. Plusieurs méthodes ont été mises en place pour corriger cette erreur, tel que celle de Chan et Ceder (delta-sol) [95], Heyd *et al.* (fonctionnelle hybride) [96] et Setyawan *et al.* (ajustement empirique) [97].

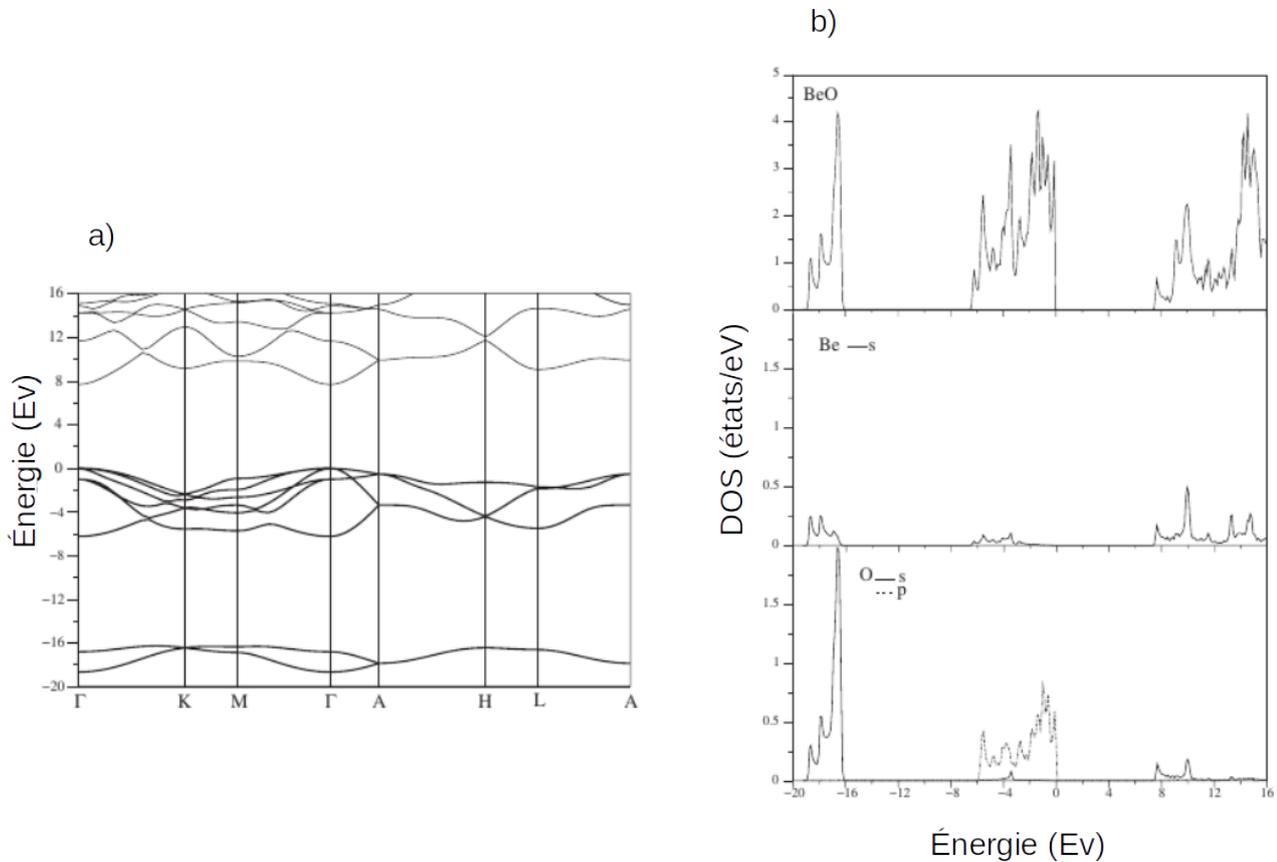


FIGURE 3.4 – Structure de bandes tracée le long des principales directions de la 1^{ère} zone de Brillouin (a) et densité d'états électroniques (b) projetée sur les orbitales atomiques et les atomes de BeO [87].

3.2.4 Propriétés élastiques

L'évaluation des constantes élastiques et du module d'incompressibilité est essentielle pour déterminer la réponse d'un solide à des contraintes mécaniques. Les constantes élastiques des matériaux sont liées aux forces qui maintiennent les atomes ensemble et à d'autres propriétés qui dépendent de ces forces. Le tableau 3.5 rassemble les différentes données disponibles du module d'incompressibilité (B) et des constantes élastiques (C_{ij}) de l'oxyde de béryllium. Pour les structures hexagonales comme celle de BeO, il existe 5 constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44}). La sixième constante élastique non indépendante, C_{66} , peut être déterminée tel que $C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$. Ces constantes peuvent être déterminées expérimentalement en envoyant des ultrasons à travers un cristal correctement orienté et en déterminant les vitesses d'onde qui sont liées aux constantes élastiques et à la densité. Elles peuvent aussi être déterminées par diffusion inélastique des rayons X [102]. Au niveau des études expérimentales, on peut observer un très bon accord entre Cline *et al.* [104] et Sirota

Publication	Fonc.	Pseudo	B	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄
Byggmästar <i>et al.</i> 2018 [77]	PBE	PAW	218	424	134	97	466	127
Cinthia <i>et al.</i> 2015 [80]	PBE	PAW	214	432	121	85	483	155
Li <i>et al.</i> 2014 [98]	PBE	PAW	207	452	97	72	476	141
MP database 2013 [78]	PBE	PAW	208	430	113	80	467	138
Duman <i>et al.</i> 2009 [87]	PBE	TM	206	450	102	75	471	144
Yu <i>et al.</i> 2009 [99]	LDA	USP	214	416	129	94	461	126
Duan <i>et al.</i> 2008 [100]	LDA	NC	223	472	163	121	530	138
Shein <i>et al.</i> 2007 [101]	PBE	FLAPW	204	411	116	85	446	129
Bosak <i>et al.</i> 2008 [102]	Exp. à l'ambiante		208	454	85	77	488	155
Sirota <i>et al.</i> 1992 [103]	Exp. à 10 K		242	469	131	119	499	159
	Exp. à 300 K		224	461	127	89	492	147
Cline <i>et al.</i> 1967 [104]	Exp. à l'ambiante		-	461	127	89	492	148
Bentle <i>et al.</i> 1966 [105]	Exp. à l'ambiante		252	470	168	119	494	153

TABLEAU 3.5 – Module d'incompressibilité et constantes élastiques de l'oxyde de béryllium en GPa.

Fonc : Fonctionnelle

et al. [103], qui ont utilisé la technique à ultrasons. Un bon accord est aussi observé avec Bosak *et al.* [102] pour les constantes élastiques C₁₁, C₃₃ et C₄₄. La différence entre les valeurs C₁₃ peut être expliquée par le fait que c'est la seule qui ne puisse pas être calculée à partir d'une seule vitesse du son [102]. La différence relativement importante pour la constante C₁₂ (33%) n'est pas expliquée dans les études expérimentales. Une différence notable est mise en lumière avec l'étude de Bentle *et al.* [105], où les valeurs des constantes élastiques C₁₁, C₁₂, C₁₃ sont significativement supérieures à celles des autres études. Cline *et al.* ont remarqué que la valeur $\frac{C_{11}-C_{12}}{2.C_{44}}$, qui rend compte de l'anisotropie de la structure, est de 1 dans l'étude de Bentle *et al.* ce qui n'est pas raisonnable pour un cristal hexagonal [104]. Sirota *et al.* ont déterminé (par extrapolation) les constantes élastiques de BeO à 10 K ce qui permettra une comparaison plus précise avec les données théoriques calculées en DFT.

Contrairement aux constantes élastiques, la valeur du module d'incompressibilité est très différente suivant les publications. Les valeurs des constantes élastiques de Bentle *et al.* [105] pouvant être remises en question, le module d'incompressibilité dans son étude est très probablement surestimé.

Les valeurs théoriques devraient donc se situer entre 208 et 224 GPa pour être considérées en accord avec l'expérience [102, 103, 104] à 300 K.

Dans les articles théoriques, les constantes élastiques sont calculées à partir d'un développement limité de l'énergie totale $E(\alpha)$ (approche énergie-déformation) d'un système en fonction d'une petite déformation α de la maille élémentaire [106]. Le module d'incompressibilité est ensuite calculé à partir des constantes élastiques avec l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. De manière générale, les constantes élastiques calculées avec la fonctionnelle PBE sont plus faibles que les valeurs expérimentales. Il faut rappeler que la fonctionnelle PBE surestime les paramètres de maille à l'équilibre, cela entraîne une sous-estimation des constantes élastiques. Duan *et al.* ont utilisé une fonctionnelle LDA, qui sous-estime les paramètres de maille, les constantes élastiques sont alors surestimées. Yu *et al.* ont utilisé aussi une fonctionnelle LDA mais ont utilisé un pseudo-potentiel qui a tendance à augmenter les paramètres de maille à l'équilibre [107], induisant alors une tendance à sous-estimer les constantes élastiques.

3.2.5 Propriétés vibrationnelles

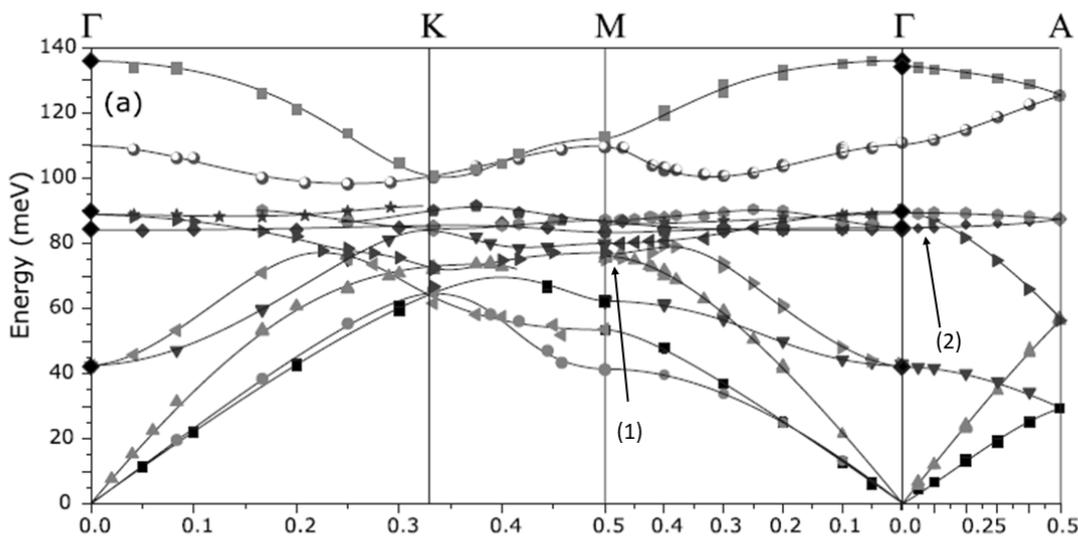


FIGURE 3.5 – Courbes de dispersion des phonons de BeO le long de la 1^{ère} zone de Brillouin établies à partir de données de spectroscopie Raman [102].

Sur la figure 3.5 sont tracées les courbes de dispersion des phonons de BeO mesurées en spectroscopie Raman par Bosak *et al.* [102]. Ces mêmes auteurs ont également fait des calculs DFT par déplacements finis. Entre les données expérimentale et théorique, on observe un bon accord, cependant quelques différences sont à souligner. Les branches (bandes) de basses énergies (inférieures à 80 meV)

sont calculées avec des fréquences plus faibles que celles trouvées expérimentalement. Ceci peut être encore expliqué par le fait que les paramètres de maille théoriques utilisés sont plus grands que les paramètres de maille expérimentaux. Une distance de liaison plus importante entraîne une fréquence de vibration plus petite et donc une énergie plus faible.

Le croisement de deux branches prédit par la DFT dans la zone (1) n'est pas observé expérimentalement et l'ordre de certaines branches au niveau du point Γ est inversé dans la zone (2) [108]. L'absence de croisement au niveau de la zone (1) est confirmé grâce aux données issues de l'expérience par INS (Inelastic Neutron Scattering) de Ostheller *et al.* [108].

Comme tout système possédant une bande interdite, l'oxyde de béryllium a un tenseur diélectrique ϵ^∞ . Pour BeO, le tenseur des constantes diélectriques a deux valeurs non équivalentes : une dans le plan basal, ϵ_\perp^∞ , et une dans la direction c , $\epsilon_\parallel^\infty$. De la même façon, le tenseur des charges effectives de Born de l'atome de béryllium possède deux valeurs, une dans le plan basal (Z_\perp^B) et une dans la direction de c (Z_\parallel^B). Les valeurs pour l'oxygène sont les opposées de celles du béryllium. Les valeurs de la littérature sont rassemblées dans le tableau 3.6. Les deux études expérimentales donnent les mêmes valeurs pour les constantes diélectriques et les études théoriques permettent de les reproduire avec une différence inférieure à 5%. Les deux études théoriques qui ont calculé les charges effectives de Born présentent des données très proches l'une de l'autre avec des différences inférieures à 1%.

Publication	Fonc.	Pseudo	ϵ_\perp^∞	$\epsilon_\parallel^\infty$	Z_\perp^B	Z_\parallel^B
MP database 2013 [78]	PBE	PAW	3.08	3.15	-	-
Duman <i>et al.</i> 2009 [87]	PBE	TM	3.06	3.13	1.80	1.86
Bosak <i>et al.</i> 2008 [102]	PBE	TM	3.06	3.12	1.79	1.85
Hofmeister <i>et al.</i> 2003 [109]	Exp. à l'ambiante		2.95	3.00	-	-
Loh <i>et al.</i> 1968 [110]	Exp. à l'ambiante		2.95	2.99	-	-

TABLEAU 3.6 – Constantes diélectriques et charges effectives de Born de Be dans BeO. Fonc : Fonctionnelle

3.3 Résultats sur l'oxyde de béryllium

Cette section est consacrée aux résultats obtenus durant cette thèse sur l'oxyde de béryllium. Une première partie présente les différentes méthodes de calculs utilisées, tandis que la seconde discutera

des différences entre les propriétés calculées et celles explicitées précédemment dans la bibliographie.

3.3.1 Méthode de calcul

Pour cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le programme de calcul VASP (Vienna ab initio simulation package) [111]. Le potentiel d'échange et corrélation a été traité avec deux fonctionnelles différentes : PBE-GGA [112] et SCAN de type meta-GGA [113]. Les fonctions d'ondes sont développées sur des ondes planes avec des pseudo-potentiels de type PAW [114] qui prennent en compte les électrons $1s$ du béryllium et de l'oxygène. Les optimisations de structure ont été faites en relaxant totalement les coordonnées atomiques et les paramètres de maille. Une structure est considérée comme optimisée lorsque les forces résiduelles, exercées sur les atomes, sont inférieures à $0.01 \text{ eV.}\text{\AA}^{-1}$ et que la différence d'énergie du système entre deux cycles SCF est inférieure à 10^{-7} eV . Le critère de convergence sur le maillage en points \mathbf{k} est de $0.1 \text{ meV.atome}^{-1}$, cette valeur est satisfaite avec un maillage de la zone de Brillouin de $7 \times 7 \times 7$ pour la maille primitive (figure 3.6). Pour l'énergie de coupure (E_{cut}), fixée à 720 eV , le critère de convergence est de 1 meV.atome^{-1} (figure 3.7).

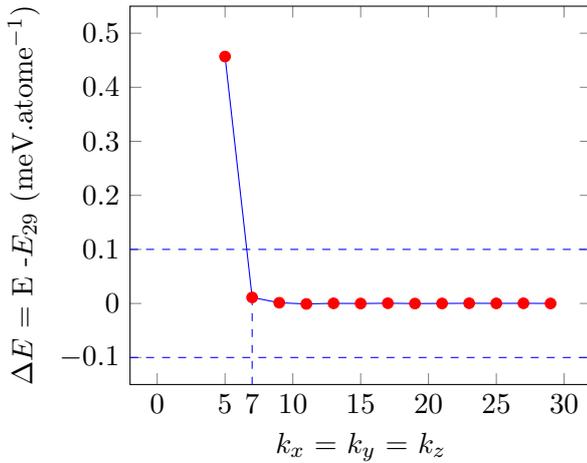


FIGURE 3.6 – Convergence de l'énergie de totale par atome de BeO en fonction du maillage en point \mathbf{k} .

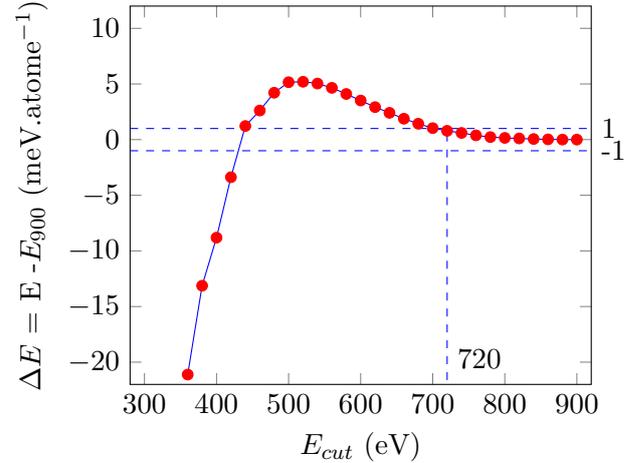


FIGURE 3.7 – Convergence de l'énergie totale par atome de BeO en fonction de E_{cut} .

Les courbes de dispersion des phonons, ainsi que les fonctions thermodynamiques, ont été calculées avec la méthode des déplacements finis, telle qu'implémentée dans le code PHONOPY [115], sur la base d'une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ (54 atomes) (voir partie 2.5). Pour les courbes de dispersion des phonons, les calculs tiennent compte des corrections non analytiques (NAC), ce qui permet de prendre en compte les différences de polarisations des atomes en fonction des directions.

Pour déterminer les énergies de cohésion et de formation, il est aussi nécessaire de calculer les propriétés de Be_{hcp} , O_2 , $\text{O}_{(g)}$ et $\text{Be}_{(g)}$. Les critères utilisés pour la convergence des forces entre deux

étapes ioniques, la convergence de l'énergie entre deux cycles SCF et le choix de l'énergie de coupure sont les mêmes que pour BeO. Néanmoins, Be_{hcp} a été calculé avec un maillage en point k de $24 \times 24 \times 24$ tandis que les espèces O_2 , $O_{(g)}$ et $Be_{(g)}$, une boîte de simulation de $10 \times 10.5 \times 9.8$ Å avec un seul point k a été utilisée.

3.3.2 Données structurales

Dans le tableau 3.7 sont résumées les différentes données structurales issues de la littérature ainsi que celles calculées pour ce travail. Les paramètres cristallographiques obtenus sont en cohérence avec les récentes études PBE précédemment citées et en très bon accord avec les données expérimentales. La fonctionnelle SCAN a tendance à sous-estimer les paramètres de maille alors que la fonctionnelle PBE les surestiment, cependant l'erreur relative par rapport aux données expérimentales est similaire.

		\bar{a} (Å)	\bar{c} (Å)	\bar{c}/\bar{a}	\bar{z}
	PBE [78, 116, 77, 88, 80, 98, 117, 87]	2.724	4.417	1.621	0.377
Théorique	HSE06 [88]	2.680	4.350	1.623	0.378
	LDA [99, 102, 83, 85]	2.688	4.366	1.624	0.378
Ce travail	PBE	2.713	4.404	1.623	0.378
	SCAN	2.686	4.363	1.624	0.378
Expérimentale	[102, 71, 118, 119, 120, 121]	2.698	4.379	1.623	0.378

TABLEAU 3.7 – Comparaison des caractéristiques structurales de BeO (a , b , c/a et z) calculées avec les fonctionnelles PBE et SCAN avec celles disponibles dans la littérature.

3.3.3 Énergies de formation et de cohésion

À partir de la géométrie optimisée, l'énergie de formation a été calculée en prenant en compte la ZPE. Elle vaut -2.73 eV.atome $^{-1}$ pour la fonctionnelle PBE et -3.10 eV.atome $^{-1}$ pour la fonctionnelle SCAN, voir tableau 3.8. La fonctionnelle PBE surestime de 0.4 eV la valeur expérimentale de -3.13 eV.atome $^{-1}$ [79]; ce qui correspond à une différence de 13%. Cette valeur est une bonne amélioration par rapport à l'énergie de formation calculée par Byggmästar *et al.* [77] avec des potentiels interatomiques. Cependant, elle diffère de celle disponible dans la base Materials Project qui a pourtant été obtenue avec la même fonctionnelle. Cette différence s'explique par le fait que pour obtenir cette énergie une correction sur l'énergie de O_2 a été appliquée [78]. Cette correction a été calculée par Wang *et al.* [122] pour compenser une erreur de la PBE sur la description de la molécule d'oxygène.

La valeur obtenue avec la fonctionnelle SCAN est, en revanche, en bien meilleur accord avec la donnée expérimentale avec une erreur inférieure à 1%.

		E_{coh}	E_f (+ZPE)
	PBE [80, 77, 78]	5.2-5.5	-3.11 ^a
Théorique	PW91 [83]	6.5	-
	LDA [85, 84, 82, 81]	6.8-7.9	-
Ce travail	PBE	6.34	-2.77 (-2.73)
	SCAN	6.39	-3.15 (-3.10)
Expérimentale	0 K	6.1 ± 0.1 [86]	-3.13 [67]

TABLEAU 3.8 – Comparaison des données expérimentale et théoriques de l'énergie de cohésion, E_{coh} et de l'énergie de formation, E_f , en eV.atome⁻¹. ^a Réf.[78].

Les énergies de cohésion calculées avec les deux fonctionnelles sont plus proches de la valeur expérimentale que les précédentes études, avec des différences d'environ 5% alors que dans la littérature les différences sont de l'ordre de 10%, voir 30% dans certains cas (voir tableau 3.8). Contrairement à l'énergie de formation, l'énergie de cohésion avec la fonctionnelle PBE est plus proche de la valeur expérimentale que celle obtenue avec la fonctionnelle SCAN, cependant la différence reste faible. En effet, la fonctionnelle SCAN permet une meilleure description des molécules que la fonctionnelle PBE, mais n'améliore que très peu la description des atomes isolés [113].

3.3.4 Propriétés électroniques

Sur la figure 3.8 sont représentées la structure de bandes et la densité d'états électroniques de BeO calculées avec la fonctionnelle PBE. Les résultats obtenus ici sont alors en accord avec l'analyse de Duman *et al.* [87], en deux blocs : le premier entre -16 et -19 eV qui correspond aux orbitales $2s$ de l'oxygène avec une faible contribution des orbitales $2p$ et $2s$ du béryllium et pas seulement $2s$ comme indiqué dans l'étude de Duman *et al.*, et le second, entre -7 et 0 eV, qui correspond aux orbitales $2p$ de l'oxygène avec une faible contribution des orbitales $2p$ du béryllium.

La largeur de la bande interdite calculée est de 7.48 eV avec la fonctionnelle PBE et de 7.50 eV avec la fonctionnelle SCAN, en accord avec d'autres résultats théoriques [81, 89, 87, 80, 90, 91]. Cette "faible" valeur du gap n'influe pas sur les résultats sur l'insertion de l'hydrogène, puisque pour toutes les configurations étudiées, l'insertion de l'hydrogène conduit à des bandes toujours situées dans le gap, comme nous le verrons dans la section 4.3.1.

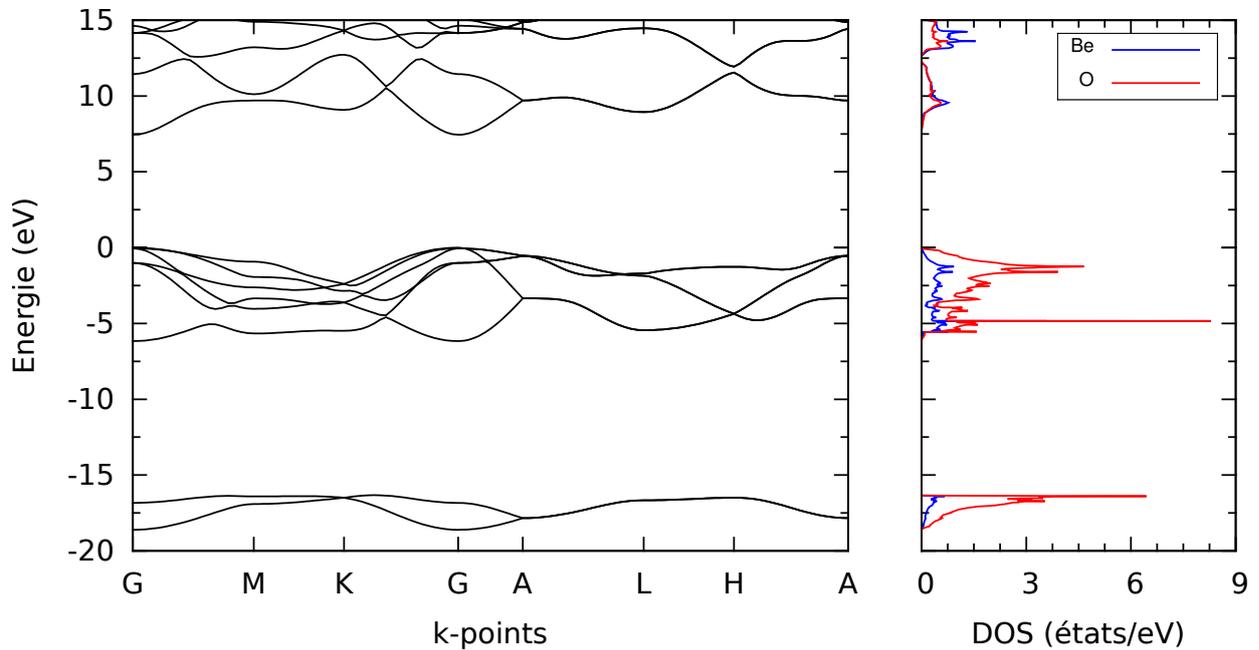


FIGURE 3.8 – Structure de bandes et densité d'états électroniques de BeO wurtzite calculées en PBE.

3.3.5 Propriétés élastiques

Pour ce travail, les constantes élastiques de la maille primitive ont été dérivées de la relation contrainte-déformation obtenues à partir de déplacement fini du réseau. Le module d'incompressibilité est, quant à lui, calculé à partir des constantes élastiques grâce à la formule [123] :

$$B_0 = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33}) \quad (3.3)$$

Dans le tableau 3.9 sont rassemblés le module d'incompressibilité et les constantes élastiques de la littérature ainsi que ceux calculés dans ce travail. On remarque un bon accord entre nos données calculées et les données expérimentales sauf pour C_{12} où l'incertitude sur les données expérimentales est importante (voir partie 2.4) ; on peut observer une bonne amélioration de la fonctionnelle SCAN par rapport à la fonctionnelle PBE. Les constantes calculées restent du même ordre de grandeur que les valeurs établies dans les autres travaux théoriques, avec des différences similaires par rapport aux données expérimentales. De même, pour le module d'incompressibilité, la valeur calculée est en accord avec les précédents travaux théoriques, et permet de reproduire la valeur expérimentale de Bosak *et al.* [102]. La fonctionnelle SCAN permet quant à elle d'obtenir des valeurs très proches de celles de Sirota *et al.* [71] qui ont été déterminées à 10 K.

		B	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
Théo.	PBE [78, 77, 80, 87, 98]	206-218	424-452	97-134	72-97	466-483	127-155
	LDA [99, 100, 101]	204-223	411-472	116-129	85-121	446-530	126-138
Ce travail	PBE	211	427	115	82	463	137
	SCAN	230	470	129	90	510	150
	à l'ambiante [102]	208	454	85	77	488	155
	à 10 K [103]	242	469	131	119	499	159
Exp.	à 300 K [103]	224	461	127	89	492	147
	à l'ambiante [124]	-	461	127	89	492	148
	à l'ambiante [105]	252	470	168	119	494	153

TABLEAU 3.9 – Module d'incompressibilité (B) et constantes élastiques (C_{ij}) de l'oxyde de béryllium en GPa.

3.3.6 Propriétés vibrationnelles

Comme on peut le voir sur la figure 3.9, les calculs des courbes de dispersion des phonons mettent en évidence un bon accord entre les deux fonctionnelles PBE et SCAN; eux même en accord avec les mesures expérimentales de Bosak *et al.* [102]. Les fréquences obtenues avec la fonctionnelle SCAN sont systématiquement plus élevées que celles obtenues avec la fonctionnelle PBE (au maximum ≈ 1 THz). Ceci s'explique par le fait que les paramètres de maille calculés avec la fonctionnelle SCAN sont plus faibles que ceux calculés en PBE. Les paramètres de maille expérimentaux étant plus élevés que ceux obtenus en SCAN, mais plus faibles que ceux en PBE, on s'attend donc à trouver les points expérimentaux entre les courbes de SCAN et PBE. Dans l'ensemble, cette hypothèse est vérifiée, la fonctionnelle SCAN permet une légère amélioration par rapport à la fonctionnelle PBE, fonctionnelle qui permet déjà d'obtenir des courbes de dispersion des phonons avec un très bon accord avec les données expérimentales.

Les charges de Born calculées dans ce travail (calculs DFPT) sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature, voir tableau 3.10.

Les deux études théoriques, également menées dans le cadre de la DFPT (à l'aide d'ABINIT [102] ou de Quantum-Espresso [87]), qui ont calculé les charges de Born effectives présentent des données très proches les unes des autres; nos valeurs le sont aussi avec des écarts inférieurs à 1%. Enfin, les constantes diélectriques calculées surestiment les valeurs expérimentales de 7%, ce qui reste acceptable.

Les propriétés vibrationnelles permettent, pour un composé défini solide, d'établir les dépendances

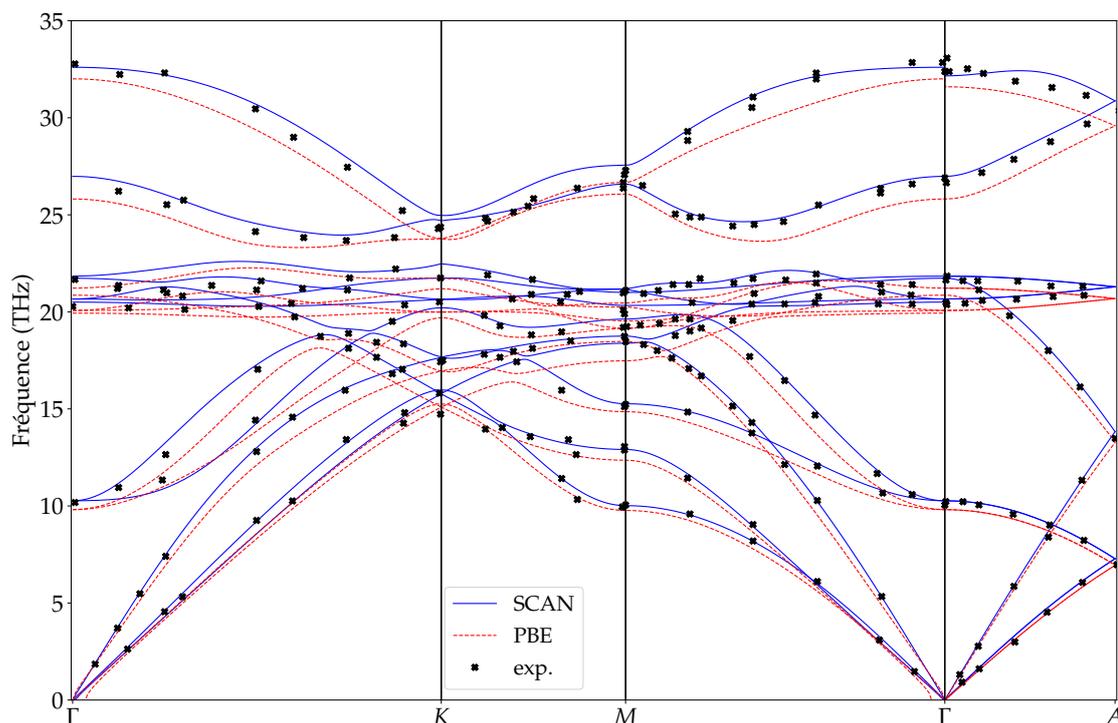


FIGURE 3.9 – Courbes de dispersion des phonons et la densité d'états associée au BeO calculées avec les fonctionnelles SCAN (ligne bleue) et PBE (tiret rouge) comparées aux données expérimentales de Bosak *et al.* [102] (croix noir).

		$\epsilon_{\perp}^{\infty}$	$\epsilon_{\parallel}^{\infty}$	Z_{\perp}^{Be}	Z_{\parallel}^{Be}
	[78]	3.08	3.15	-	-
Théorique	[87]	3.06	3.13	1.80	1.86
	[102]	3.06	3.12	1.79	1.85
Ce travail	PBE	3.13	3.19	1.79	1.84
Expérimentale	[109]	2.95	3.00	-	-
	[110]	2.95	2.99	-	-

TABLEAU 3.10 – Constantes diélectriques et charges effectives de Born de BeO.

en température des fonctions thermodynamiques. Ces dernières ont donc été calculées avec les deux fonctionnelles PBE et SCAN. La discussion sera faite sur la capacité calorifique à volume constant (C_v) et l'entropie standard, étayée par une comparaison aux données thermodynamiques issues du recueil JANAF [67]. Ce recueil constitue un ensemble de données découlant de revues critiques des données issues de la littérature pour un très grand nombre de composés. Ces fonctions permettent de rendre

compte de la pertinence des modèles utilisés pour décrire la thermodynamique de BeO en fonction de la température. La valeur reportée dans JANAF est la capacité calorifique à pression constante (C_p), cependant le coefficient d'expansion thermique de l'oxyde de béryllium étant très faible, la différence ($C_p - C_v$) est négligeable. Les calculs sont effectués dans l'approximation harmonique, pour laquelle la réponse thermique du système est bien décrite à "basse température" ($T \ll T_{fus.}$), car cette approximation ne prend pas en compte l'expansion thermique ni les effets anharmoniques. Dans un premier temps, une comparaison du C_v en fonction de la taille de la super-cellule a permis de montrer qu'une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ était suffisante pour le calcul des fonctions thermodynamiques (Annexe B), car la différence est inférieure à $0.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ entre la super-cellule $2 \times 2 \times 2$ et $4 \times 4 \times 4$.

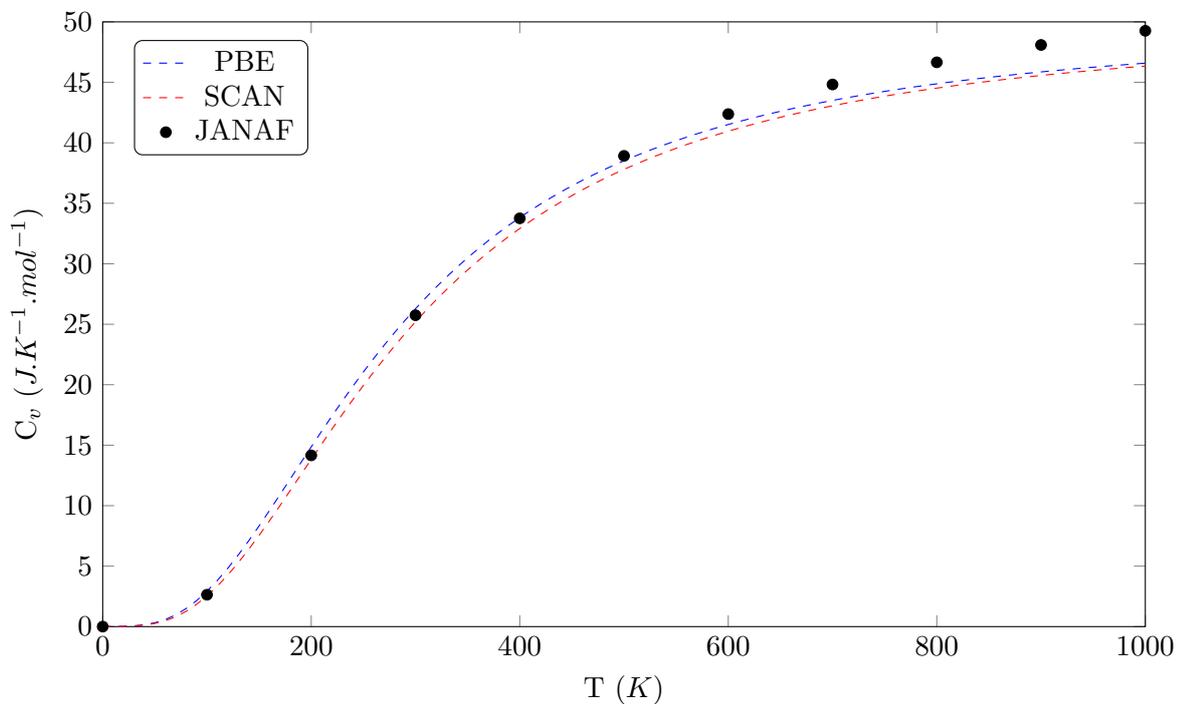


FIGURE 3.10 – Capacité calorifique C_v de BeO en fonction pour les fonctionnelles PBE et SCAN avec les données disponibles dans JANAF [67].

Les évolutions de la capacité calorifique calculées à l'aide de la fonctionnelle PBE et SCAN ainsi que celle issue de JANAF sont représentées sur la figure 3.10. Les valeurs calculées sont en excellent accord avec les données expérimentales, à température ambiante la différence est inférieure à $1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, à 1000 K la différence augmente, mais reste inférieure à $5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Cette déviation, visible aux températures élevées illustre les limitations de l'approche harmonique. Pour la construction des tables thermodynamiques, il est nécessaire de posséder trois fonctions thermodynamiques, $\Delta_f H_{298K}^o$, la chaleur spécifique et S_{298K}^o .

La capacité calorifique étant très bien décrite à basse température, l'entropie standard, S_{298}^o , calculée avec la fonctionnelle PBE ou SCAN est très proche des données de JANAF avec une différence

de moins de $1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. De surcroît, on remarque que la différence entre les fonctionnelles SCAN et PBE est négligeable. La fonctionnelle SCAN apporte donc peu aux résultats PBE; il n'y pas d'amélioration significative contrairement à l'énergie de formation. Les figures avec d'autres fonctions thermodynamiques (incrément enthalpique et fonction d'énergie de Gibbs) calculées en PBE et SCAN ainsi que les valeurs de JANAF [67] sont données en Annexe B.

3.4 Conclusion

Ce chapitre sur l'oxyde de béryllium a permis de faire un état de l'art des différentes propriétés de l'oxyde de béryllium disponibles dans la littérature, qu'elles soient expérimentales ou théoriques. La comparaison entre la littérature et le modèle utilisé dans le cadre de ce travail justifie que les paramètres et les critères de convergence utilisés sont suffisamment rigoureux pour correctement reproduire les propriétés d'intérêt du béryllium. Enfin, une comparaison entre les deux fonctionnelles, PBE et SCAN, a été faite. La fonctionnelle SCAN nécessitant un temps de calcul plus important (une convergence plus lente avec la nécessité de faire une pré-optimisation en PBE), il était important de déterminer les propriétés pour lesquelles elle améliore nettement les résultats. Il a été montré que la fonctionnelle SCAN permettait d'améliorer les résultats au niveau des propriétés électroniques, mais pas pour les propriétés vibrationnelles. De ce fait, pour le reste de ce travail, la fonctionnelle SCAN a été utilisée pour le calcul des propriétés électroniques tandis que les propriétés vibrationnelles et les fonctions thermodynamiques ont été évaluées à l'aide de la fonctionnelle PBE.

Comportement des isotopes de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium

Sommaire

4.1	Introduction	68
4.2	Revue bibliographique	69
4.2.1	Insertion de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium	69
4.2.2	Solubilité du deutérium	72
4.2.3	Diffusion des isotopes de l'hydrogène	74
4.3	Résultats sur le comportement des isotopes de H dans BeO	76
4.3.1	Insertion de l'hydrogène	76
4.3.2	Interaction de deux hydrogènes en premier voisin	81
4.3.3	Solubilité de l'hydrogène et de ses isotopes dans BeO	83
4.3.4	Étude des chemins de diffusion de H dans BeO	85
4.3.5	Coefficients de diffusion des isotopes H	93
4.4	Conclusion	97

4.1 Introduction

Comme expliqué dans l'introduction, durant le fonctionnement normal de l'installation ITER, une couche d'oxyde de béryllium doit se former sur la paroi en béryllium [125]. Compte tenu du fait qu'une quantité importante de tritium et de deutérium ne sera pas consommée par la réaction de fusion, une partie de ces "imbrûlés" pourrait être piégée dans la première paroi du réacteur et donc dans l'oxyde de béryllium, BeO. Il est donc important de comprendre le comportement des différents isotopes de l'hydrogène dans BeO, en l'occurrence les mécanismes élémentaires qui ont lieu au sein de l'oxyde. Ils permettront, *in fine*, de remonter à la solubilité et la diffusion. Ces différentes propriétés ainsi que les données obtenues, associées à des modèles de transport de l'hydrogène dans la matière, serviront à évaluer l'efficacité des techniques de désorption envisagées pour extraire le tritium et le deutérium des parois internes de la chambre à vide.

La partie précédente a permis de comparer les différentes propriétés de l'oxyde de béryllium calculées dans le cadre de ce travail avec les données de la littérature, et ainsi montrer que les différents paramètres de calcul utilisés permettaient d'obtenir un bon accord avec les données expérimentales. Cette partie s'attelle à regarder le comportement des isotopes de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium. Les calculs de structure électronique ne dépendant pas de l'isotope considéré, le terme "hydrogène" sera utilisé pour désigner les isotopes (H, D et T). Lorsque la différence de masse entre les isotopes devra être prise en compte, comme pour évaluer la solubilité ou le coefficient de diffusion, la distinction sera faite.

Dans les matériaux, l'hydrogène peut être piégé dans différents types de défauts : des sites interstitiels, des défauts ponctuels (lacunes, défauts de Shottky et de Frenkel, *etc.*) ou des défauts plus complexes, comme des dislocations et des joints de grains. Avant de s'intéresser à l'interaction entre l'hydrogène avec les défauts, il est primordial de caractériser le comportement de l'hydrogène dans le matériau sans défauts, c'est-à-dire dans les sites interstitiels.

La connaissance des sites d'insertion stables pour l'hydrogène permettra ensuite de déterminer les différents chemins de migration d'un site stable à un autre. Ces données acquises en DFT, à l'échelle atomique, tels que les énergies d'insertion ou les chemins de migration, permettent en association avec des modèles (formules analytiques, KMC, *etc.*) d'avoir accès à des grandeurs macroscopiques, telles que la solubilité et la diffusivité.

4.2 Revue bibliographique

4.2.1 Insertion de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium

4.2.1.1 Description des sites d'insertion

Compte-tenu des éléments mentionnés ci-avant, la détermination des différents sites d'insertion est un prérequis. Pour l'oxyde de béryllium, aucune étude expérimentale ne s'est intéressée aux sites préférentiels qu'occuperait l'hydrogène ou la forme de celui-ci. En effet, contrairement aux métaux où les défauts ponctuels sont neutres, dans les matériaux avec un gap électronique, les défauts peuvent aussi être chargés. Les études expérimentales n'ont pas permis de connaître la forme sous laquelle l'hydrogène est présent dans BeO. De plus, dans les conditions d'ITER, les différents isotopes de l'hydrogène seront sous forme d'ions, mais les conditions au niveau des parois ne permettent pas de déterminer sous quelle forme sera l'hydrogène ; c'est en cela que peut aider la simulation à l'échelle atomique. Ce travail a donc consisté à étudier l'insertion de H^0 , H^- , H^+ et H_2 dans l'oxyde au moyen de la DFT.

Les dix sites d'insertion dans les structures de type wurtzite ont été décrits par Wahl *et al.* [126] et sont illustrés sur la figure 4.1. Les représentations des octaèdres et des tétraèdres des différents sites sont disponibles en annexe C. La maille de BeO présente deux types de liaison Be-O, une liaison dans le plan basal et une liaison perpendiculaire au plan basal, suivant l'axe c . Au centre de chaque liaison se trouve un site interstitiel potentiel : BC_b pour la liaison dans le plan basal et BC_c pour la liaison suivant c . À chaque liaison dans le plan, on peut également définir deux sites anti-liants par rapport à l'oxygène, AB_O , et par rapport au béryllium, AB_{Be} . De plus, les atomes d'oxygène et de béryllium forment des octaèdres et des tétraèdres, on peut donc identifier deux sites octaédriques, O_O et O_{Be} ainsi que deux sites tétraédriques, T_O et T_{Be} . Finalement, on peut définir deux sites R et E , qui se situent respectivement entre les deux sites octaédriques et tétraédriques. Dans le tableau 4.1 sont rassemblées les coordonnées de tous les sites précédemment décrits, ainsi que leurs positions de Wyckoff.

4.2.1.2 Données théoriques

Les travaux relatifs à l'insertion de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium sont uniquement d'ordre théorique et sont relativement récents : Allouche *et al.* en 2015 [127], Marinopoulos *et al.* en 2017 [88], Hodille *et al.* en 2018 [116] et Tsunoda *et al.* en 2022 [128].

La première remarque que l'on peut faire c'est qu'en fonction de la charge de l'hydrogène la stabilité des sites change.

Ainsi, toutes les études s'accordent à dire que l'hydrogène neutre est le plus stable dans le site O_O . Il est également trouvé stable dans les sites BC_c et E par Marinopoulos *et al.* et Hodille *et*

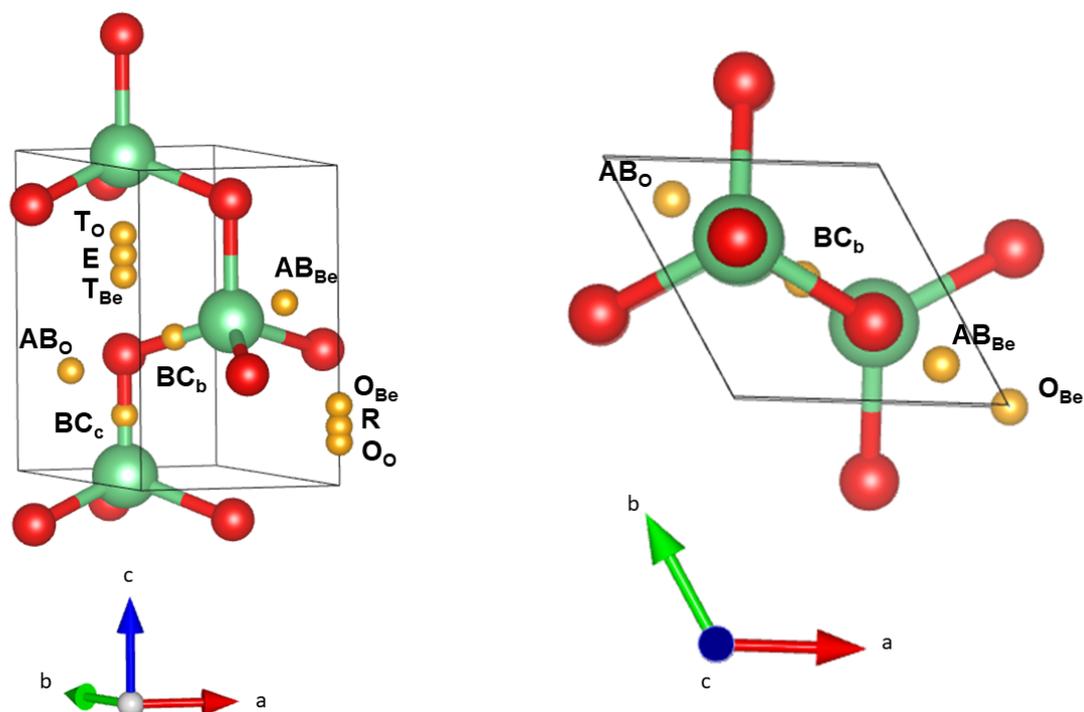


FIGURE 4.1 – Sites d'insertion décrits par Wahl *et al.* [126] pour les structures de type wurtzite.

site	position			position de Wyckoff
	x	y	z	
AB_{Be}	1/6	1/3	0.063	$6c$
AB_O	1/6	1/3	0.320	$6c$
BC_b	1/2	-1/2	0.440	$6c$
BC_c	2/3	1/3	0.689	$2b$
E	2/3	1/3	0.189	$2b$
T_{Be}	2/3	1/3	0.125	$2b$
T_O	2/3	1/3	0.253	$2b$
R	0	0	0.685	$2a$
O_{Be}	0	0	0.750	$2a$
O_O	0	0	0.635	$2a$

TABEAU 4.1 – Positions de Wyckoff des différents sites interstitiels dans la maille primitive de BeO ($a=b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$).

al.. La différence de 0.52 eV entre l'énergie d'insertion calculée par Hodille *et al.* et Allouche *et al.* s'explique par la méthodologie retenue. En effet, ces derniers ont fait le choix d'inclure une correction semi-empirique de longue portée qui entraîne une contraction de la maille sans défaut tout en étudiant l'insertion de l'hydrogène dans cette maille (calculs à volume constant) sans prendre en compte la nécessaire correction élastique.

La stabilité de H^+ et H^- a été déterminée par Marinopoulos *et al.* et Hodille *et al.*, cependant ces derniers n'ont regardé que le site le plus stable. Les deux études retrouvent les mêmes états fondamentaux, BC_c pour H^+ et O_O pour H^- . Marinopoulos *et al.* ne trouvent pas d'autres sites stables pour H^- , néanmoins trois sites stables ont été identifiés pour H^+ : les sites AB_O , BC_b et T_{Be} . Il est à noter que pour calculer l'énergie d'insertion de H^+ et H^- , Hodille *et al.* ont considéré que la concentration des deux espèces était identique, l'énergie d'insertion ainsi calculée est donc la même pour les deux espèces.

Hodille *et al.* se sont aussi intéressés à la stabilité des sites pour l'hydrogène moléculaire neutre et chargé, ils ont trouvé que H_2 n'est stable que dans le site O_O , quelle que soit sa charge. Dans le tableau 4.2 sont rassemblées les énergies de formation, de l'hydrogène sous ses différentes formes, disponibles dans la littérature.

Finalement, Tsunoda *et al.* [128] ont comparé la stabilité de H neutre et chargé, dans une vingtaine d'oxydes dont BeO, avec différentes méthodes de recherche de site interstitiel. Pour déterminer les sites d'insertion potentiels, ils ont employé trois méthodes différentes : la méthode du minimum local du potentiel électrostatique (EP_{min}), celle du maximum local de la fonction de localisation des électrons (ELF_{max}) et enfin celle basée sur le minimum local de la densité de charge (CD_{min}). Les sites d'insertion, pour chaque oxyde, ont dans un premier temps été déterminés par un échantillonnage uniforme de la maille élémentaire où les régions dans un rayon de 0.75 Å des atomes de la maille ont été ignorés. Ils ont trouvé que la méthode EP_{min} permettait d'obtenir des positions proches des sites les plus stables pour H^+ , sauf lorsqu'il s'agit d'un site au centre d'une liaison, comme c'est le cas pour BeO. Dans ces cas-là, la méthode ELF_{max} est plus appropriée, la densité électronique étant plus importante au niveau des liaisons atomiques. La méthode CD_{min} est, quant à elle, adaptée pour la détermination des sites les plus stables de H^- et H^0 . Elle génère des positions au niveau des sites les plus stables ou très proches (une optimisation de géométrie additionnelle permettant d'obtenir la bonne position). De manière générale, la combinaison des trois méthodes permet de retrouver les sites les plus stables pour tous les oxydes testés, avec un coût numérique moindre qu'avec une recherche rigoureuse et systématique des sites d'insertion. Pour l'oxyde de béryllium les résultats de Tsunoda *et al.* confirment la position du site le plus stable pour chaque forme de l'hydrogène. Tsunoda *et al.* ne donnent que les énergies relatives par rapport au site le plus stable pour chaque forme de l'hydrogène atomique.

Publications	Fonctionnelle	Pseudo	Forme de H	Site stable	$E_i / \Delta E_i$ (eV)	
Allouche <i>et al.</i> [127]	PBE	PAW	H ⁰	O_O	4.36 ^a	
				O_O	0 / 0	
				BC_c	0.44 / 0.46	
				BC_b	0.45 / 0.54	
				E	0.62 / 0.65	
Marinopoulos <i>et al.</i> [88]	PBE/HSE06	PAW	H ⁺	BC_c	0 / 0	
				AB_O	0.73 / 0.99	
				BC_b	0.89 / 1.13	
				T_{Be}	1.15 / 1.41	
Hodille <i>et al.</i> [116]	PBE	USPP	H ⁻	O_O	0 / 0	
				O_O	3.84	
				H ⁰	BC_c	4.38
				E	4.86	
				H ⁺	BC_c	3.31
				H ⁻	O_O	3.31
				H ₂ ⁰	O_O	3.96
H ₂ ⁺	O_O	7.85				
H ₂ ⁻	O_O	7.07				

^a inclus la ZPE.

TABLEAU 4.2 – Énergies d'insertion (E_i) et énergies relatives à l'état fondamental (ΔE_i) de l'hydrogène dans les différents sites stables de BeO.

4.2.2 Solubilité du deutérium

Dans la littérature, il existe peu de données expérimentales sur la solubilité de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium. Macaulay-Newcombe *et al.* ont écrit deux articles dans lesquels la solubilité est évoquée : en 1992 [129] puis le second en 1994 [130]. Dans leur article de 1992, Macaulay-Newcombe *et al.* ont mesuré la solubilité du deutérium dans l'oxyde de béryllium à 200 appm pour une température

de 773 K et une pression en hydrogène de 13.3 kPa. Dans celui de 1994, la solubilité du deutérium est exprimée comme une loi de Sievert [131] :

$$S = 10^{18} \exp\left\{\frac{+0.8}{k_B T}\right\} \text{ atome.m}^{-3} . Pa^{-0.5} \quad (4.1)$$

Il existe une ambiguïté sur le signe de l'énergie de solution, en effet dans le résumé et la conclusion, elle est de +0.8 eV, alors que dans le corps de l'article, elle est de -0.8 eV. En utilisant une température de 773 K et une pression en deutérium de 13.3 kPa avec une valeur de -0.8 eV pour l'énergie de solution, on obtient une solubilité de 132 appm alors qu'avec une valeur de +0.8 eV, la solubilité vaut 5×10^{-12} appm. Par ailleurs, deux références postérieures ont retenu la valeur de -0.8 eV [132, 133]. On en déduit donc que l'énergie de solution donnée par Macaulay-Newcombe *et al.* [130] est -0.8 eV. Cependant, cette loi doit être considérée comme une estimation, car elle s'appuie sur des simulations de spectre de désorption thermique avec des postulats sur le coefficient de diffusion dans l'oxyde, ce dernier ayant été ajusté (au même titre que la solubilité) pour reproduire au mieux les données mesurées. Le préfacteur et l'énergie d'activation sont similaires de ceux évalués par Fowler *et al.* [134].

L'article de 1994 [130] rapporte donc une solubilité sensiblement plus faible que celui de 1992 [129]. Cette différence peut être expliquée par la façon avec laquelle a été obtenue l'oxyde de béryllium dans chacune des expériences. L'expérience de 1992 a été réalisée avec de l'oxyde de béryllium obtenu par oxydation du métal, pendant 1 h à 1023 K. La couche d'oxyde obtenue à une épaisseur de 120 nm. La solubilité mesurée en 1994 a, elle, été réalisée sur un échantillon polycristallin de BeO de haute pureté obtenu par compression isostatique à chaud. Par ailleurs, Roth *et al.* [135] ont montré qu'à partir de 950 K l'oxydation du béryllium est beaucoup plus rapide, mais la surface présente de nombreuses fissures. Partant de ce constat, les échantillons d'oxyde obtenus par oxydation devaient alors posséder une quantité significative de défauts qui ont pu impacter significativement les solubilités mesurées. Dans une moindre mesure, ceux présents dans l'échantillon polycristallin (par exemple les joints de grains) ont certainement également biaisé la mesure. De plus, Alexander *et al.* [136] ont tenté de déterminer la solubilité du deutérium dans un monocristal de BeO. Ils n'ont cependant pas pu déterminer de valeur, car la concentration était plus faible que la limite de détection de leurs spectromètres de masse. Une borne supérieure de la concentration du deutérium dans BeO de 4×10^{-6} atome/*f.u.* peut ainsi être déduite.

De manière connexe, une expérience d'absorption d'hydrogène réalisée par Low *et al.* [137] a montré qu'en dessous de 573 K aucune absorption mesurable n'était observée. Entre 573 et 773 K, l'absorption de l'hydrogène sur un échantillon n'était pas reproductible. Lors d'une alternance entre exposition et désorption de l'hydrogène à 500K, la quantité d'hydrogène absorbée déclinait à chaque exposition d'environ 27%. Cependant, après une exposition à de l'oxygène, l'absorption de l'hydrogène est redevenue ce qu'elle était lors de la première exposition à l'hydrogène. Ceci pourrait indiquer une réduction de la surface du BeO après la désorption de l'hydrogène, la surface pouvant être ensuite oxydée par une

exposition à de l'oxygène. Low *et al.* [137] montrent que la transmittance de BeO diminue en présence d'hydrogène, ce qui indique une augmentation de la conductivité électrique et donc un transfert d'électrons entre l'hydrogène et l'oxyde. Une analyse par lumière infrarouge a permis de montrer la présence de bandes d'absorption de l'eau et l'absence de bande caractéristique de la liaison Be-H. Dans leur article, Billone *et al.* [138] évoque la similarité entre l'énergie de solution (-0,8 eV) et l'énergie de formation de la liaison O-H (-0,81 eV), ce qui pourrait indiquer la formation de ce type de liaison.

Enfin, le seul article théorique traitant de la solubilité de l'hydrogène dans BeO est celui de Hodille *et al.* [116]. Ils ont regardé la solubilité de H^0 , H^+ , H^- et H_2 dans BeO et ont calculé que l'espèce la plus soluble est H_2 . Cependant, une erreur a été identifiée dans le calcul de l'énergie de Gibbs¹. À partir de leurs équations de solubilité, on peut évaluer la concentration pour une température de 773 K et une pression en H_2 de 13.3 kPa à 5×10^{-12} appm, valeur très inférieure aux données expérimentales qui sont de l'ordre de 100 appm, l'impact isotopique ne pouvant pas à lui seul expliquer cet écart.

4.2.3 Diffusion des isotopes de l'hydrogène

Le nombre de données disponibles dans la littérature concernant la diffusion des isotopes de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium est également très petit. Les différentes données sont rassemblées sur la figure 4.2.

Un premier article de Fowler *et al.* [134] présente la diffusivité du tritium dans plusieurs types d'échantillons : un monocristal (entre 920 K et 1470 K), une pastille frittée (entre 770 K et 1220 K) ainsi que de la poudre (entre 520 K et 970 K). Pour déterminer la diffusivité du tritium dans BeO, ils ont recouvert les échantillons avec un sel de lithium, pour le monocristal et la pastille frittée. Dans l'expérience avec de la poudre, l'échantillon final était composé d'une alternance de poudre de BeO et de sel de lithium. Les échantillons ont ensuite été bombardés avec un flux de neutrons, produisant ainsi du tritium par transmutation et des défauts. Enfin, les échantillons sont chauffés et le tritium relâché est mesuré à l'aide d'un spectromètre de masse. Ces mesures couplées à des modèles de diffusion permettent de déterminer la diffusivité. La direction cristallographique n'est pas spécifiée dans l'article, le coefficient de diffusion est donc considéré comme un coefficient diffusion effectif. Même si la transmutation forme des T^+ , ils peuvent réagir pour former T_2 ou $-OT$. Fowler *et al.* indiquent que du tritium moléculaire peut se former avant que les protons n'arrivent à la surface de l'échantillon, même pour une concentration en tritium très faible. Ils ont ensuite fait une interpolation des points de mesure avec une loi d'Arrhenius en excluant le point à 250 K ($1.3 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-2.28 \text{ eV}}{RT}\right)$), l'énergie d'activation élevée ainsi déterminée pourrait indiquer que la diffusion implique des défauts complexes.

Dans un autre article, Macaulay-Newcombe *et al.* [130] ont déterminé la diffusivité du deutérium de l'oxyde de béryllium polycristallin (entre 770 K et 870 K). Les données ont été obtenues à partir d'une pastille de BeO (échantillon de haute pureté obtenue par pressage isostatique à chaud) exposée

1. Dans le calcul des énergies de Gibbs de formation, l'entropie de H_2 a été soustraite au lieu d'être sommée.

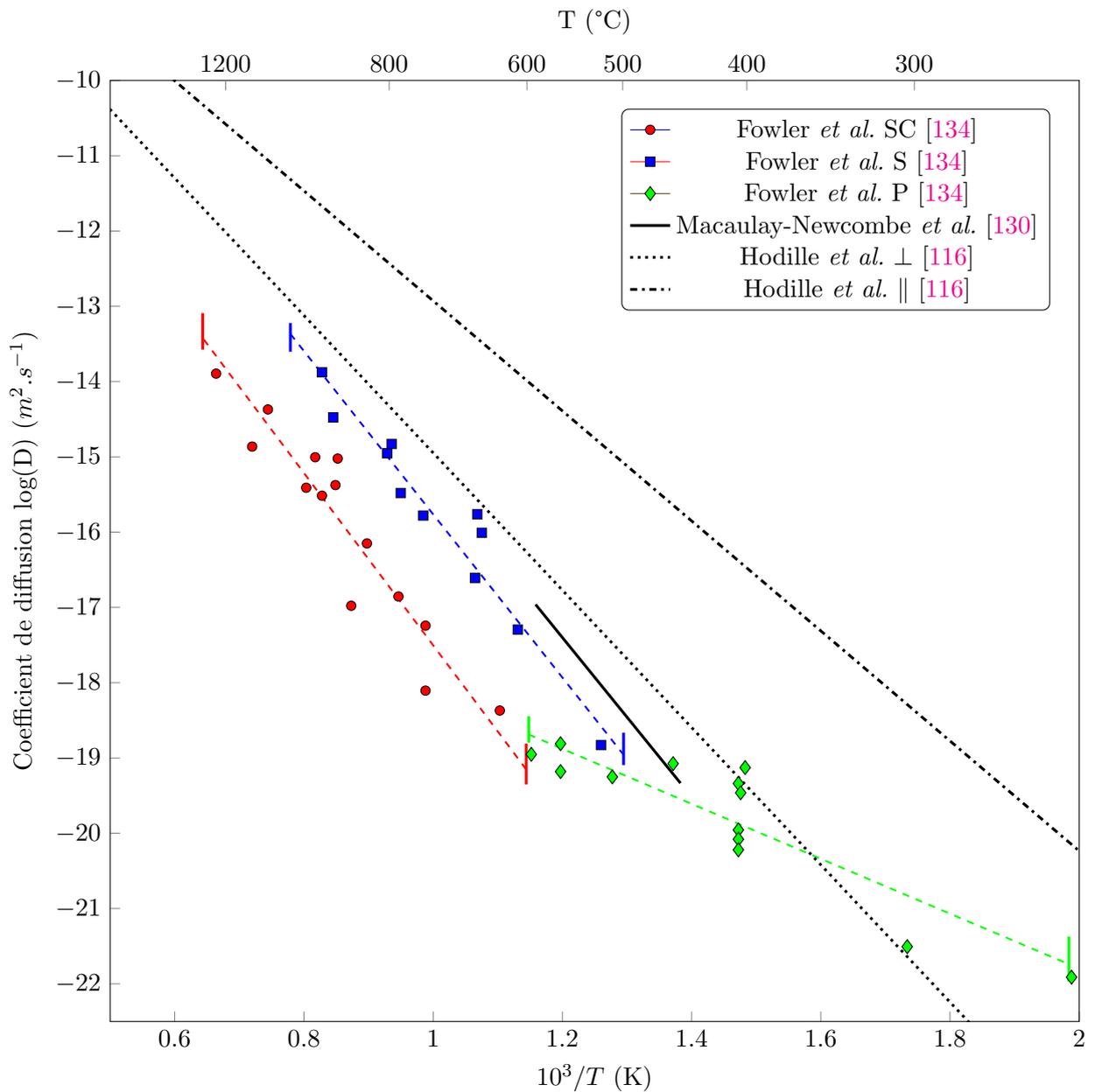


FIGURE 4.2 – Comparaison des coefficients de diffusion du deutérium et du tritium dans BeO disponibles dans la littérature.

●—, exp. : dans un monocristal [134].

■—, exp. : dans une pastille frittée [134].

◆—, exp. : dans de la poudre [134].

---, exp. : droite de régression linéaire des données de Fowler [134].

—, exp. : dans un polycristal de BeO par Macaulay-Newcombe [130].

....., -.-.-, theo. : diffusion de H_2 dans BeO perpendiculaire et parallèle au plan basal calculées par Hodille *et al.* [116].

à une atmosphère de D_2 . Les échantillons sont ensuite mis dans un vide de 10^{-6} Pa et chauffés jusqu'à une température de 800 °C. La diffusivité est ensuite déterminée en ajustant $D(T)$ et $S(T)$ avec un code de réaction-diffusion qui modélise le transport du tritium pour des applications liées à la fusion (TMAP [15]), pour reproduire les données expérimentales.

Finalement, Hodille *et al.* [116] ont calculé un coefficient de diffusion parallèle et perpendiculaire au plan basal pour la diffusion de H_2 dans BeO, car leurs calculs de solubilité ont montré que l'hydrogène serait sous la forme de H_2 dans BeO.

On remarque un bon accord entre les données de Macaulay-Newcombe *et al.* [130] et les valeurs obtenues par Fowler *et al.* [134] sur une pastille frittée, ce qui peut indiquer que ce sont les mêmes mécanismes de diffusion mis en jeu. Le coefficient de diffusion perpendiculaire au plan basal calculé par Hodille *et al.* [116] est en bon accord avec les données expérimentales de Fowler *et al.* et Macaulay-Newcombe *et al.* [130] pour les expériences sur pastille frittée. Les valeurs sont comprises dans les barres d'incertitudes expérimentales, en prenant en compte l'effet isotopique. Cependant, les différences avec l'expérience sur un monocristal sont environ de un à deux ordres de grandeurs et davantage pour le coefficient de diffusion parallèle au plan basal. Les données théoriques montrent une forte anisotropie, ce qui peut induire une variabilité importante de la mesure en fonction des conditions expérimentales (orientation du cristal).

4.3 Résultats sur le comportement des isotopes de H dans BeO

4.3.1 Insertion de l'hydrogène

Les études théoriques relatives aux sites d'insertions stables de l'hydrogène dans BeO mettent en évidence des désaccords au niveau des minimums locaux. L'analyse des chemins de migration pour le calcul du coefficient de diffusion implique de connaître tous les sites stables. Il a ainsi été entrepris de caractériser l'ensemble des sites d'insertion présentés dans la partie 4.2.1. La stabilité a ensuite été déterminée en calculant les fréquences de vibration pour chaque site, afin de s'assurer qu'aucune fréquence imaginaire ne soit présente. Lors du calcul des courbes de dispersion des phonons, dans certains cas, un mode de vibration devient imaginaire au-delà du point Γ (centre de la zone de Brillouin). Sachant que le calcul des phonons par Phonopy [48] est fait au point Γ , il s'agit donc d'une extrapolation. Ces modes de vibration ayant une fréquence imaginaire peuvent avoir une origine liée à l'approche numérique retenue. La description peut ainsi être améliorée en dupliquant la super-cellule, ce qui a pour effet de calculer les modes de vibration à d'autre point k . L'effet des interactions entre images périodiques peut également impacter l'évaluation des constantes de forces, l'augmentation de la taille de la super-cellule initiale peut donc également corriger cet artefact sur les courbes de dispersion de phonon (modes translationnel du réseau). Par exemple, pour le cas de H^0 dans le site BC_b , un mode de vibration imaginaire est présent lors du calcul des phonons dans une maille $2 \times 2 \times 2$, figure

4.3. Cependant, en faisant le calcul des courbes de dispersion des phonons avec une maille $3 \times 3 \times 3$ ce mode disparaît, ce qui illustre l'artefact évoqué ci-avant.

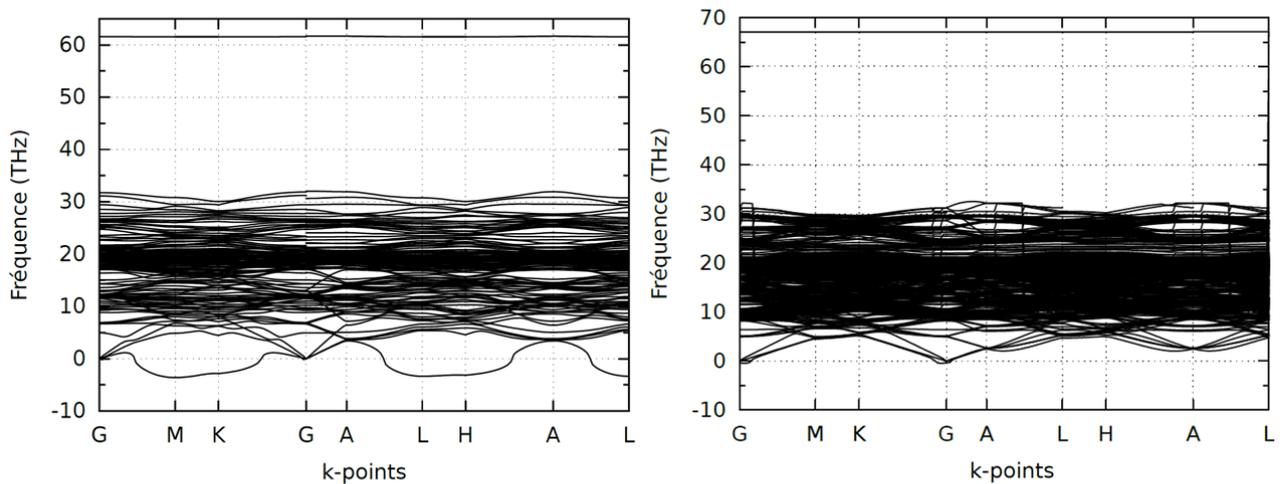


FIGURE 4.3 – Courbes de dispersion des phonons de H^0 dans le site BC_b avec une maille $2 \times 2 \times 2$ à gauche et $3 \times 3 \times 3$ à droite.

Les critères de convergence utilisés pour étudier l'insertion de l'hydrogène sont les mêmes que ceux utilisés pour l'analyse de la maille sans défaut. Les optimisations géométriques ont été réalisées dans une maille $3 \times 3 \times 3$ car l'analyse des énergies d'insertion (des sites les plus stables) calculées avec une maille $4 \times 4 \times 4$ a montré des variations inférieures à 10 meV vis-à-vis des énergies évaluées avec une super-cellule $3 \times 3 \times 3$. Cependant, une remarque est à faire pour les cas faisant intervenir une espèce chargée : l'interaction électrostatique est une interaction à longue portée, la taille du système qu'il faudrait utiliser pour qu'elle soit négligeable est trop importante pour ce travail. Une correction de l'énergie totale est donc nécessaire. Le calcul de cette correction comporte, entre autres, une composante liée au potentiel électrostatique, avec un défaut neutre celui-ci tend vers 0 à mi-distance entre un défaut et son image périodique, alors que pour un défaut chargé, celui-ci tend vers une valeur non nulle (voir partie 2.6.3). Sur la figure 4.4 sont représentées les différences de potentiel pour les trois directions dans le cas où H^+ est inséré dans le site BC_C . On remarque qu'en fonction de la direction le plateau est plus ou moins bien défini. Dans les directions a et b , la différence entre la valeur la plus faible et la plus importante du plateau est de quelques dizaines de meV, alors que suivant la direction c , cette différence est de plusieurs centaines de meV. Cela implique alors une incertitude relativement importante, du même ordre de grandeur que la correction.

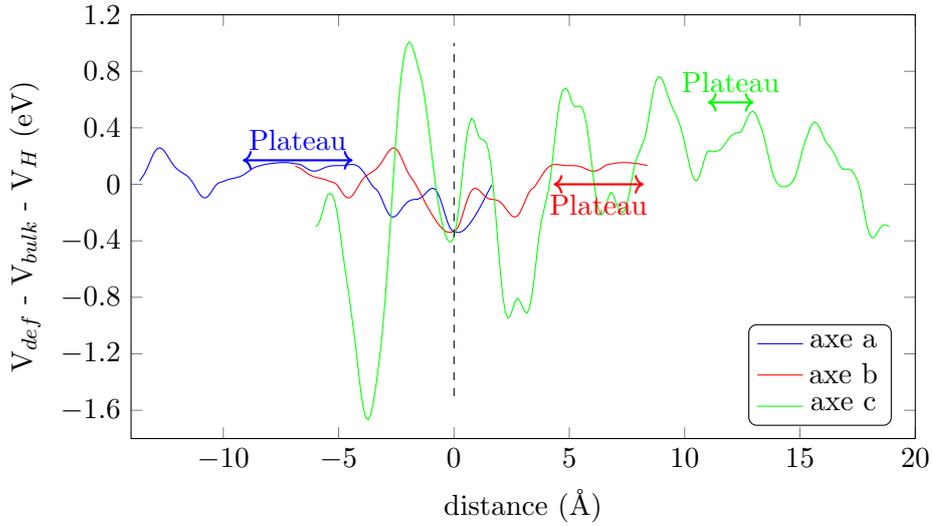


FIGURE 4.4 – Courbes des différences entre le potentiel électrostatique du système avec le défaut, celui du volume et d'une fonction reproduisant le potentiel de H^+ seul dans le site BC_c pour les trois directions. La localisation de l'hydrogène est signalée par le trait en pointillé.

Pour calculer la correction électrostatique, il est nécessaire de faire des calculs à volume constant, une correction élastique est donc appliquée, cette correction peut être assimilée à une énergie de relaxation. La correction varie de quelques dizaines de meV, jusqu'à 80 meV pour H^- . Une description détaillée de cette correction est donnée dans la partie 2.6.4. Enfin, pour déterminer les énergies de H^+ et H^- , le système étudié ne possédant pas d'autre défaut chargé pour satisfaire l'égalité des charges, les concentrations de H^+ et H^- doivent être égales. L'égalité des concentrations implique l'égalité des énergies d'insertion à 0 K, ce qui fixe le niveau de Fermi dans BeO, dans ce cas à 4.2 eV.

Pour les molécules de H_2^0 , H_2^+ et H_2^- , l'insertion a été étudiée dans les sites O_O , E et BC_b avec la molécule H_2 orientée suivant l'axe c et dans le plan basal (orientée suivant l'axe a ou b). L'insertion a aussi été faite dans le site BC_c avec la molécule orientée dans le plan basal suivant l'axe a ou b. Pour toutes ces configurations, le centre de la liaison H-H a été placé au niveau du site considéré. Après optimisation, comme pour les travaux précédents [116, 88], seul le site O_O est stable pour l'insertion de H_2 , avec la molécule orientée suivant l'axe c. Par ailleurs, aucun site stable n'est trouvé pour H_2^+ et H_2^- , on observe une dissociation de la molécule. Un résultat similaire est obtenu avec H^- , pour lequel seul le site O_O est stable.

Pour H^0 et H^+ , l'état fondamental correspond bien à celui identifié par les précédentes études. La différence se fait sur les autres sites stables (minimums locaux). Pour l'hydrogène neutre, les deux sites stables sont BC_c et BC_b , le site E est instable du fait de la présence de deux fréquences imaginaires sur la courbe de dispersion des phonons, figure 4.5.

Le site AB_O est trouvé stable pour l'insertion de H^+ , mais contrairement à Marinopoulos *et al.* [88] qui ont trouvé les deux sites T_{Be} et BC_b stables, les courbes de dispersion des phonons présentent

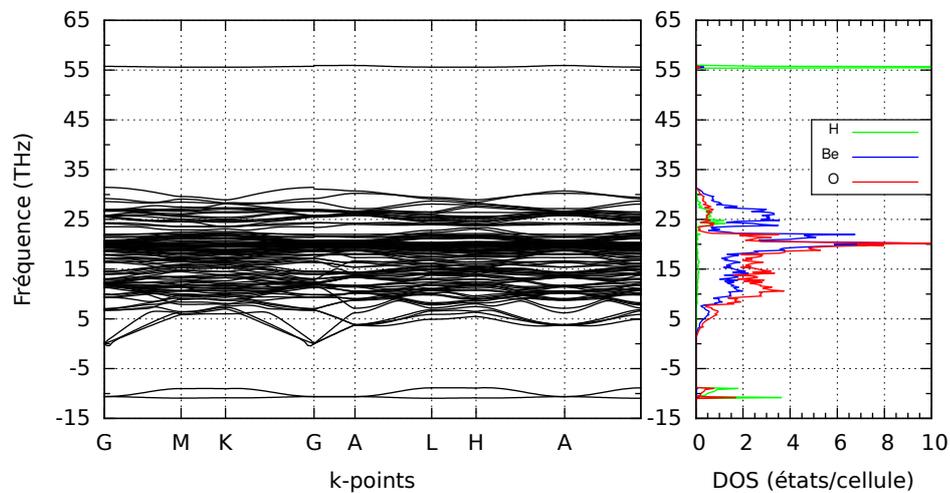


FIGURE 4.5 – Courbe de dispersions des phonons de H neutre dans le site E .

des modes de fréquences imaginaires, typique d'état de transition. Les deux sites seront donc discutés dans la partie sur les chemins de diffusion de H^+ . Un nouveau site nommé X , stable pour l'insertion de H^+ , a été identifié en étudiant des chemins de migration de H^+ . Ce site se situe à côté du site T_{Be} et au-dessus du site BC_b comme illustré sur la figure 4.6.

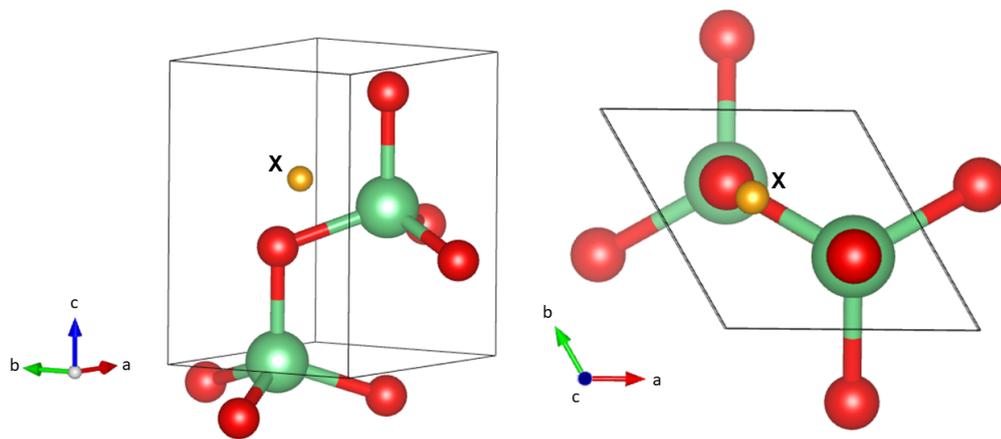


FIGURE 4.6 – Représentation du site X dans BeO.

Les énergies d'insertion des différentes formes de l'hydrogène calculées avec les deux fonctionnelles PBE et SCAN ont été rassemblées dans le tableau 4.3. Comme indiqué dans la partie 4.2.1, le travail le plus exhaustif sur l'évaluation des énergies d'insertion, est celui de Hodille *et al.* [116]. Les énergies d'insertion calculées pour ce travail sont légèrement différentes de celles calculées par Hodille *et al.* : celles de H^+ et H^- sont par exemple inférieures de 0.13 eV. Cet écart peut s'expliquer par la différence de méthodologie, notamment vis-à-vis du calcul des corrections (voir discussion ci-dessus et figure 4.4). Néanmoins, l'énergie d'insertion de H_2 est en très bon accord tandis que celle de H^0 est supérieure de

Forme de H	site	PBE	SCAN	Δ_{ZPE}	μ_m	BC	Ω_f
H^0	O_o	3.99	4.10	-0.01	1	1.1	3.5
	BC_c	4.60	4.79	-0.03	1	1.2	7.3
	BC_b	4.77	4.99	-0.03	1	1.2	7.3
H^+	BC_c	3.18	3.34	+0.10	0	0.5	-2.3
	AB_o	3.66	3.78	+0.11	0	0.4	3.2
	X	3.75	3.92	+0.12	0	0.5	-2.4
H^-	O_o	3.18	3.34	+0.09	0	1.9	13.5
H_2	O_o	4.21	4.32	+0.23	0	0.93/1.2	6.9

TABLEAU 4.3 – Énergies d'insertion (eV), incluant la ZPE, de l'hydrogène dans BeO pour les fonctionnelles PBE et SCAN. μ_m : moment magnétique en $\mu_B/cell$

BC : charge de Bader

Ω_f : volume de relaxation en Å^3 .

Les énergies d'insertion calculées avec la fonctionnelle SCAN inclues la correction électrostatique calculée avec la fonctionnelle PBE.

0.16 eV par rapport à celle de Hodille *et al.*. Concernant les différences d'énergie par rapport à l'état fondamental calculées par Marinopoulos *et al.* [88] en PBE, celles calculées dans ce travail sont plus importantes pour H^0 mais plus faible pour H^+ de quelques dizaines de meV. Dans tous les cas, la fonctionnelle SCAN modifie faiblement l'énergie d'insertion des différentes formes de H dans BeO : \approx 0.10 à 0.21 eV. De manière similaire aux travaux de Hodille *et al.*, par atome de d'hydrogène inséré c'est l'insertion de H_2 qui est favorisée, on pourrait donc s'attendre à ce que la solubilité de H_2 soit la plus importante par rapport aux autres formes de H.

L'analyse des propriétés électroniques permet de mieux comprendre les différentes interactions qui ont lieu lors de l'insertion de l'hydrogène dans BeO. On remarque que seul l'hydrogène neutre possède un électron localisé, déduit du moment magnétique de 1 $\mu_B/cell$. L'analyse des différentes interactions de H dans BeO a été faite avec des cartes de différence de densités de charge, voir figure 4.7 : $\rho[BeO+H] - \rho[BeO] - \rho[H]$. On remarque que pour H neutre, il n'y a presque pas de changement dans la densité de charge, ce qui implique une interaction très faible avec les atomes environnants. La différence de densité de charge pour H^- et H_2 est localisée sur les atomes d'hydrogène, le potentiel électrostatique créé par les atomes environnants entraîne une déformation du nuage électronique de H. Ces résultats sont confirmés par les charges de Bader, où pour H^0 , elles sont proches de 1, ce qui signifie que l'électron est localisé sur l'hydrogène. Il en est de même pour H_2 où chaque hydrogène

possède environ un électron. La charge de Bader de 1.9 de H^- implique que les deux électrons sont localisés sur H^- , ce qui suppose une faible interaction avec son environnement. Finalement, la carte de différence de densité de charge de H^+ montre un net transfert de charge, avec une perte d'électrons au niveau de l'oxygène et un gain sur l'hydrogène. Cette observation est confirmée par la charge de Bader de $0.5 e^-$, ce qui implique un transfert de charge de l'atome d'oxygène à l'atome d'hydrogène. Il y a donc la formation d'une liaison O-H de 0.97 \AA . La liaison Be-O de 1.65 \AA est brisée et la distance entre Be et O augmente de plus d' 1 \AA ($+1.13 \text{ \AA}$). On remarque un phénomène similaire pour H^0 dans les sites BC_c et BC_b , à la seule différence qu'il n'y a pas de création de liaison, la distance Be-O augmente également d'environ un \AA . Une liaison O-H est aussi créé dans le cas de l'insertion de H^+ dans les sites AB_O et X . Notons, que dans ce cas-là, la charge est délocalisée, ce qui entraîne de fait une évaluation approximative de la correction électrostatique (établie pour une charge ponctuelle). Pour les systèmes neutres, le volume de relaxation correspond à la différence entre le volume du système $[BeO + H]$ et le volume de BeO sans défaut. Pour les systèmes chargés, il est donné par le code *Aneto* [46] (voir section 2.6.4). Hormis pour H^+ dans le site BC_c et X , l'introduction de H dans BeO entraîne une dilatation du système. La dilatation induite par l'hydrogène neutre est plus faible pour le site O_O que pour les sites BC_c et BC_b , ces derniers étant au milieu d'une liaison Be-O, l'insertion de H entraîne une rupture de la liaison et une réorganisation plus importante des atomes, comme illustré sur la figure 4.7. Le volume de relaxation le plus important est celui de H^- dans le site O_O . La charge négative de l'hydrogène a tendance à repousser les atomes d'oxygène environnants en contractant les orbitales électroniques, ce qui se traduit par une augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène. De plus, la charge négative attire les atomes de béryllium, ce qui conduit à une augmentation de la longueur de la liaison Be-O de 1.65 \AA à 1.73 \AA .

Les énergies d'insertion ayant montré que par atome d'hydrogène inséré c'est l'insertion de H_2 qui est la plus favorable, la prochaine section abordera l'interaction H-H à courte distance. Il y sera regardé l'interaction de deux hydrogènes dans deux sites voisins pour pouvoir la comparer à celle de H_2 .

4.3.2 Interaction de deux hydrogènes en premier voisin

Cette partie évoque l'insertion de deux atomes d'hydrogène en premiers voisins. En effet, l'interaction de deux hydrogènes voisins pourrait diminuer l'énergie d'insertion de ces hydrogènes et donc augmenter la solubilité, élément qui n'a pas été étudié par les précédents travaux théoriques [116, 88, 127, 128]. Il n'est pas possible de spécifier la charge présente sur chaque hydrogène (seule une charge globale du système étant imposé), mais il est possible de spécifier le spin de chaque hydrogène au début de l'optimisation. Pour chaque configuration, trois associations de spin différentes ont été testées : $0\ 0$, $+1\ -1$ et $+1\ +1$. H^0 étant le plus stable dans le site O_O , l'interaction entre hydrogènes dans deux sites O_O , dans le plan basal ($Conf_{ab}$) et suivant l'axe c ($Conf_c$), a été, dans un premier

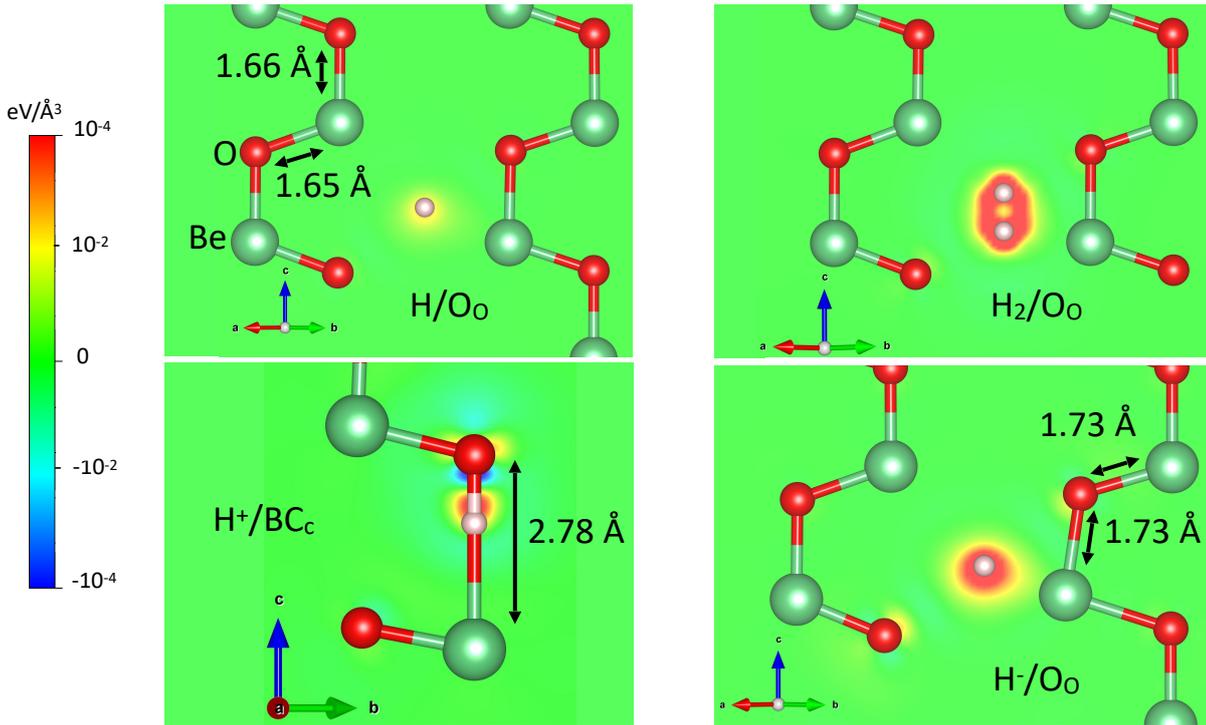


FIGURE 4.7 – Cartes des différences de densité de charge, $\Delta\rho$, pour les sites d’insertion les plus stables de l’hydrogène, d’en haut à gauche à en bas à droite : H^0 , H_2 , H^+ et H^- .

temps, étudiée. Après optimisation de ces deux configurations, les deux hydrogènes sont restés dans leurs sites respectifs. Le moment magnétique total obtenu est de $0 \mu_B/cell$: un hydrogène possède donc un électron spin up et l’autre un électron spin down. Les énergies d’insertion sont données dans le tableau 4.4, avec l’énergie de H_2 dans un site O_O , ainsi que deux fois l’énergie de H^0 dans ce même site pour comparaison.

	Conf _{ab}	Conf _c	$2 \times H^0$	H_2
E_i (eV)	7.91	7.90	7.98	4.21

TABEAU 4.4 – Énergies d’insertion (eV) des différentes configurations avec la fonctionnelle PBE, avec $2 \times H^0$ deux fois l’énergie de H^0 dans le site O_O .

Les résultats indiquent que l’interaction entre deux hydrogènes premiers voisins est faible tout en étant favorable, ≈ -70 meV, voir tableau 4.4. Cependant l’énergie d’insertion est supérieure de 3.70 eV à celle de H_2 dans le site O_O : on peut en déduire que “casser” la liaison $H-H$ n’est pas favorable. Les cartes de différence de densités de charge, voir figure 4.8, montrent que dans les deux cas le transfert d’électrons est très faible, similaire à celui observé pour l’insertion d’un seul hydrogène dans le site O_O , confirmant ainsi la faible énergie d’interaction.

Ensuite, l’interaction entre un hydrogène dans un site O_O avec un hydrogène dans un site BC_C

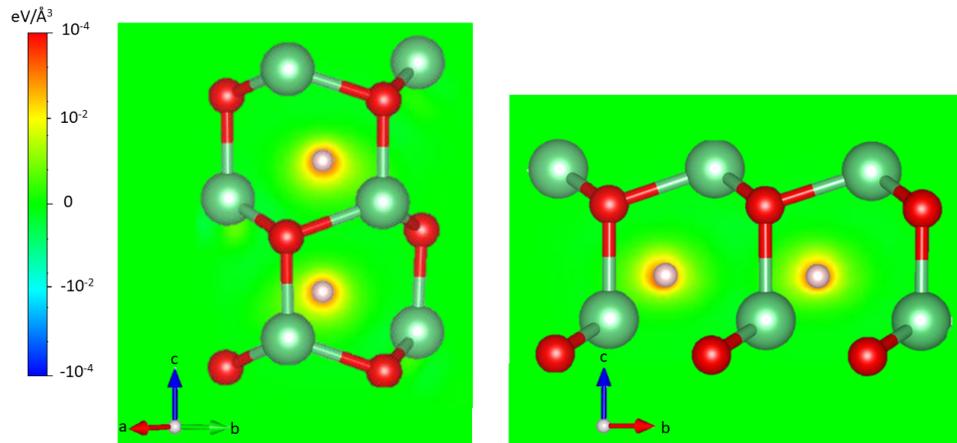


FIGURE 4.8 – Cartes des différences de densités de charge de pour l'insertion de deux hydrogènes, avec la configuration Conf_{ab} à gauche et Conf_c à droite.

ou BC_b voisin a été analysée pour les différentes charges possible de l'hydrogène. L'optimisation de BeO avec un hydrogène dans un site O_O et un autre hydrogène dans un site BC_c ou BC_b adjacent mène à la formation de H_2 dans le site O_O , ces configurations initiales ne sont donc pas stables. Au vu des énergies d'insertion de H_2 dans deux sites voisins, on peut dire que la formation de H_2 sera donc toujours favorisée. Maintenant que les sites d'insertion stables pour les différentes formes de l'hydrogène ont été clarifiés, nous allons pouvoir calculer les concentrations des isotopes de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium.

4.3.3 Solubilité de l'hydrogène et de ses isotopes dans BeO

À partir des sites les plus stables pour chaque forme de l'hydrogène, il est possible de calculer/estimer la solubilité des différentes espèces en solution dans l'oxyde. La méthodologie détaillée du calcul de la solubilité de H dans BeO est donnée dans la partie 2.7.

Sur la figure 4.9 est représentée la solubilité des différentes formes de l'hydrogène atomique et moléculaire ainsi que T_2 dans BeO pour une pression de di-hydrogène de 1 bar. Il est aussi indiqué la solubilité du deutérium mesurée par Macaulay-Newcombe *et al.* [139] à 773K et 13.3 kPa, ainsi que la limite de solubilité estimée à partir des constatations de Alexander *et al.* [136]. À partir de ces calculs, on peut établir que l'hydrogène se trouvera, à l'équilibre, majoritairement sous la forme $H^{+/-}$. Des précédents travaux [116] avaient conclu que l'hydrogène se trouvait majoritairement sous forme moléculaire. Cependant, une erreur a été identifiée, comme expliqué dans la section 4.2.2. Sa correction donne, *in fine*, un résultat similaire à celui de la figure 4.9. Les valeurs calculées sont, cependant, très inférieures à la valeur expérimentale (plusieurs ordres de grandeurs) comme nous pouvions le constater. La solubilité de T_2 , espèce pour laquelle l'effet isotopique est supposé être le

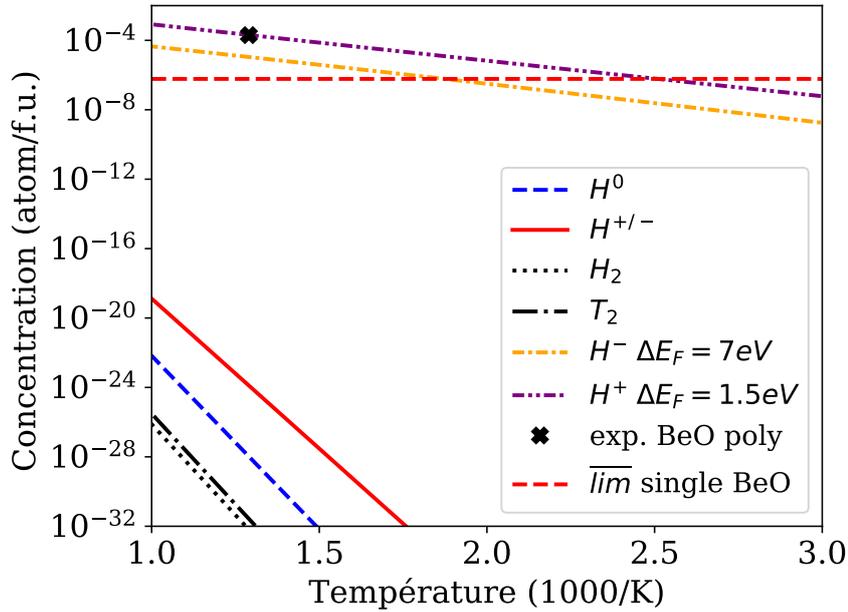


FIGURE 4.9 – Concentrations de H^0 , H^+ , H^- , H_2 et de ses isotopes dans BeO en fonction de la température. La croix correspond à la donnée expérimentale [139], la ligne pointillée rouge correspond à la limite de solubilité maximum estimée à partir des constatations de Alexander *et al.* [136].

plus important, est légèrement plus élevée que celle de H_2 . L'effet isotopique modifie donc très peu la solubilité. Comme expliqué dans la partie 4.2.2, la solubilité donnée par Macaulay-Newcombe *et al.* [139] a été obtenue à partir d'une couche de BeO par oxydation de béryllium à 1073 K. Or il a été montré que la croissance d'une couche d'oxyde à cette température entraîne la formation de nombreuses fissures [135]. La présence de ces fissures pourrait impacter fortement la solubilité de l'hydrogène et expliquer la différence importante avec les solubilités calculées.

Pour ces calculs de solubilité, il a été supposé que les seules espèces chargées sont H^+ et H^- , la neutralité des charges impose donc l'égalité de leur concentration. Cependant, la présence d'autres défauts chargés, des défauts intrinsèques comme des lacunes ou des défauts extrinsèques comme l'insertion d'une autre espèce (impuretés), peut également modifier la position de ce niveau de Fermi. Sur la figure 4.10, est représentée la structure de bandes de l'oxyde de béryllium avec différentes valeurs du niveau de Fermi : au milieu de la bande interdite à 4.2 eV lorsque les concentrations de H^+ et H^- sont égales à 0 K, mais aussi un niveau à 1.5 eV proches de la bande de valence et à 7 eV proches de la bande de conduction.

A titre purement illustratif, la solubilité a été calculée pour les deux valeurs de niveau de Fermi mentionnées ci-dessus. On peut voir sur la figure 4.9 que les concentrations obtenues sont cohérentes avec la donnée expérimentale pour une énergie du niveau de Fermi de 1.5 eV pour H^+ ou de 7 eV pour H^- . Cet exemple illustre l'importance d'une bonne prise en compte des défauts pouvant

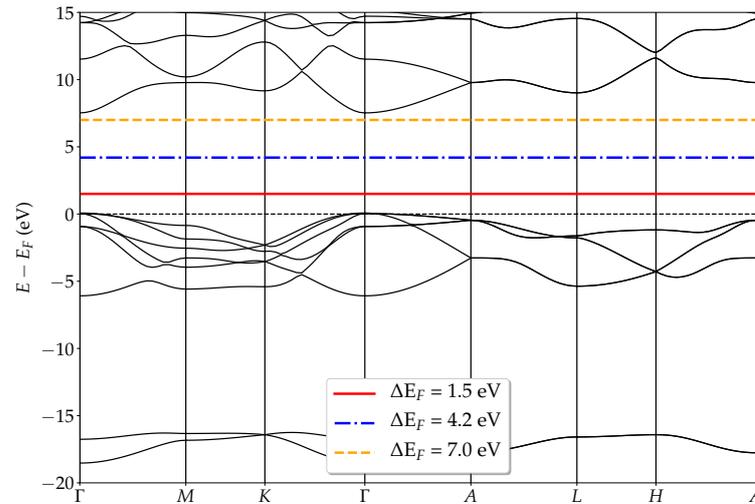


FIGURE 4.10 – Structure de bandes de BeO avec différentes positions du niveau de Fermi.

impacter l'énergie du niveau de Fermi pour le calcul de la solubilité des espèces chargées dans les semi-conducteurs. L'hypothèse précédente qu'aucun défauts autre que l'hydrogène est présent dans BeO est probablement incorrecte. Il est très probable qu'à minima des lacunes, défauts de Schottky ou Frenkel soient présents. Il est aussi possible que les échantillons utilisés pour les expérimentations aient des impuretés. Pour correctement modéliser la solubilité de l'hydrogène il est donc nécessaire de prendre en compte l'impact des différents défauts intrinsèques de BeO, voir des possibles impuretés qui peuvent modifier la position du niveau de Fermi.

4.3.4 Étude des chemins de diffusion de H dans BeO

Nous allons ici présenter les résultats sur la diffusion de H et de ses isotopes dans BeO. Pour calculer les coefficients de diffusion, il nous faut décrire les processus élémentaires à l'échelle atomique de la migration de l'atome (ou de la molécule) d'hydrogène. Pour calculer les grandeurs caractéristiques à l'échelle atomique (énergies de migration et fréquences de saut), nous avons utilisé l'approche CI-NEB [140] (voir chapitre 2.8.1). À partir des sites stables identifiés précédemment pour chaque forme de l'hydrogène, on peut déterminer les différents chemins de diffusion. Pour chaque chemin de migration, les fréquences de vibration de l'état de transition ont ensuite été calculées afin de confirmer son statut d'état de transition, c'est-à-dire qu'il possède un ou plusieurs modes de vibration imaginaires, caractéristique d'un point col.

En dépit du fait que $H^{+/-}$ soient les espèces les plus stables, il est important d'étudier le coefficient de diffusion pour les autres formes de l'hydrogène. La diffusion peut être considérée comme un phénomène cinétique hors équilibre, ce qui signifie que la solubilité d'une espèce chimique ne prédit pas nécessairement sa capacité à se diffuser dans un milieu donné. Une espèce très soluble peut être piégée par certains défauts alors qu'une autre pourrait diffuser plus librement, la diffusion serait alors

contrôlée par cette espèce. De plus, les codes de transport (diffusion et réaction couplées) nécessitent la connaissance des mécanismes de diffusion de toutes les espèces afin de pouvoir traiter toutes les configurations possibles, en fonction des conditions expérimentales. Nous allons donc décrire successivement les mécanismes de diffusion de chaque cas. Pour le calcul des énergies de migration, il est supposé que les valeurs des corrections élastique et électrostatique sont identiques pour les sites stables et les états de transition. Cette approximation est appuyée par le fait que les corrections sont similaires entre les états stables : le calcul des corrections pour l'état de transition de H^+ entre les sites X et AB_O est de 2 meV pour la correction élastique et de 25 meV pour la correction électrostatique.

4.3.4.1 Diffusion de H^- et H_2

Dans BeO, H^- et H_2 sont stables uniquement dans le site O_O , on a donc seulement deux chemins de migration possible entre ces sites à prendre en compte : suivant l'axe c et dans le plan basal, comme on peut le voir sur les figures 4.12 et 4.13. Pour la migration suivant l'axe c , le chemin suit une

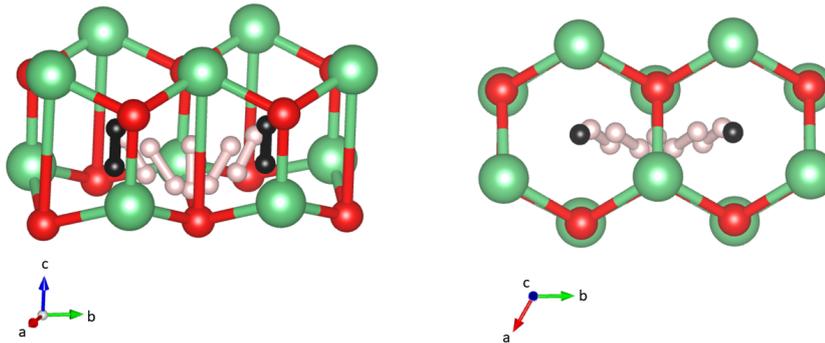


FIGURE 4.11 – Chemin de migration de H_2 entre deux sites O_O dans le plan basal, les atomes d'hydrogènes dans les deux sites O_O sont représenté en noir.

ligne droite. De plus la molécule est orientée dans la même direction, elle ne subit pas de changement d'orientation, contrairement aux chemins dans le plan où la molécule s'incline légèrement, dans l'état de transition elle retrouve son orientation suivant l'axe c , voir figure 4.11. Pour la migration suivant l'axe c , l'état de transition se situe au niveau du plan d'oxygène. Sur le tableau 4.5 sont rassemblées les énergies de migration de H^- et H_2 calculées avec les fonctionnelles PBE et SCAN. On peut comparer les résultats obtenus pour H_2 avec ceux de Hodille *et al.* [116]. On remarque que la différence d'énergie de migration ($E_{||c}^m - E_{\perp c}^m$) est plus importante dans ce travail, ceci est principalement dû au fait que l'état de transition pour le chemin dans le plan possède une énergie plus faible. En effet, l'état de transition déterminé par Hodille *et al.* [116] est différent, dans leurs travaux la molécule subit une rotation de 90° pour se retrouver alignée dans le plan. Pour ce travail, la molécule dans l'état de transition trouvé est suivant l'axe c , l'état de transition possède bien un mode de vibration imaginaire suivant le chemin de migration, ceci tend à corroborer le fait que le chemin trouvé dans ce travail est le

	PBE		SCAN	
	H ⁻	H ₂	H ⁻	H ₂
$O_o \rightarrow O_o \parallel c$	1.58	1.86	1.67	1.91
$O_o \rightarrow O_o \perp c$	1.11	1.16	1.28	1.22

TABLEAU 4.5 – Énergies de migration, E_m (en eV), pour la diffusion de H^- et H_2 avec les fonctionnelles PBE et SCAN.

plus favorable. Finalement, on remarque une forte anisotropie entre les énergies des états de transition dans le plan et hors du plan basal. Cela devrait s'observer sur la diffusion final, avec un coefficient de diffusion plus rapide dans le plan. La fonctionnelle SCAN donne des énergies de migration sensiblement plus élevées tout en étant insuffisamment différentes pour significativement modifier la diffusion.

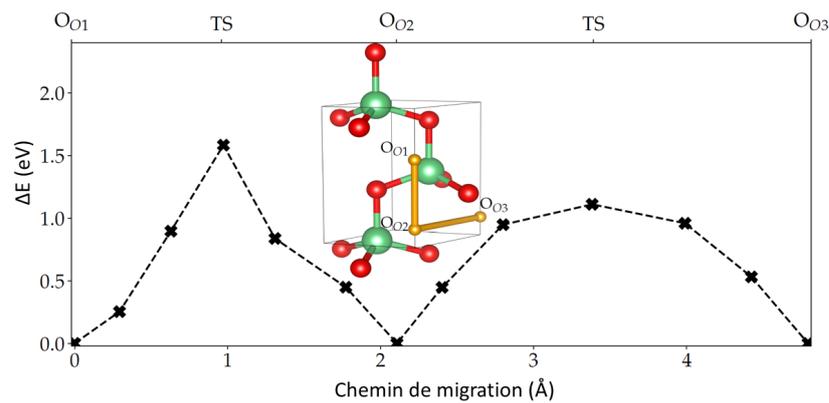


FIGURE 4.12 – Profil énergétique et chemins de migration de H^- dans BeO.

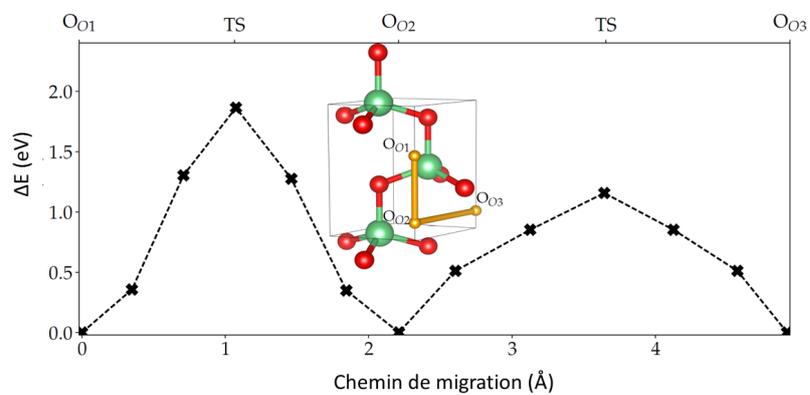


FIGURE 4.13 – Profil énergétique et chemins de migration de H_2 dans BeO.

4.3.4.2 Diffusion de H neutre

Dans l'oxyde, nous avons vu que l'hydrogène neutre est stable dans trois sites d'insertion, O_O , BC_c et BC_b . Parmi tous les chemins de migrations possibles entre les différents sites stables, trois chemins élémentaires ont été trouvés, voir figure 4.14. Tous les autres chemins peuvent alors se réduire à une combinaison de ces chemins élémentaires. Par exemple, pour la migration entre un site O_O et BC_b , il y a deux chemins non équivalents, vers un site BC_b en dessous et au-dessus du site O_O . Néanmoins, nos analyses ont montré que lors de la diffusion de l'hydrogène d'un site O_O vers un site BC_b se trouvant au-dessus, l'atome passe par un second site O_O . Le mécanisme de diffusion peut alors se décomposer en deux étapes "élémentaires" : $O_{O1} \rightarrow O_{O2} \rightarrow BC_b$, voir figure 4.14).

	O_O	BC_c	BC_b
O_O	1.24	0.65	0.77
BC_c	0.03	–	–
BC_b	0.01	–	–

TABLEAU 4.6 – Énergies de migration, E_m (en eV), pour la diffusion de H neutre avec la fonctionnelle PBE.

La diffusion de H suivant la direction c se fait donc entre deux sites O_O , alors que la diffusion dans le plan basal fait intervenir les sites BC_c et BC_b . On remarque que les deux sites BC_c et BC_b sont très proches de leurs états de transition, que ce soit énergétiquement ou spatialement. Les barrières énergétiques, pour migrer vers le site O_O sont très faibles, quelques dizaines de meV, avec la prise en compte de la ZPE l'énergie d'activation du chemin $BC_b \rightarrow O_O$ devient négative, ce qui n'a pas de sens physique. Cependant, la température a un effet opposé, les énergies d'Helmholtz de migration sont donc bien positives aux températures d'intérêt. Au regard des énergies de migration entre les différents sites stables rassemblés dans le tableau 4.6, on peut en déduire que la diffusion est également très anisotrope avec une diffusion plus rapide dans le plan basal.

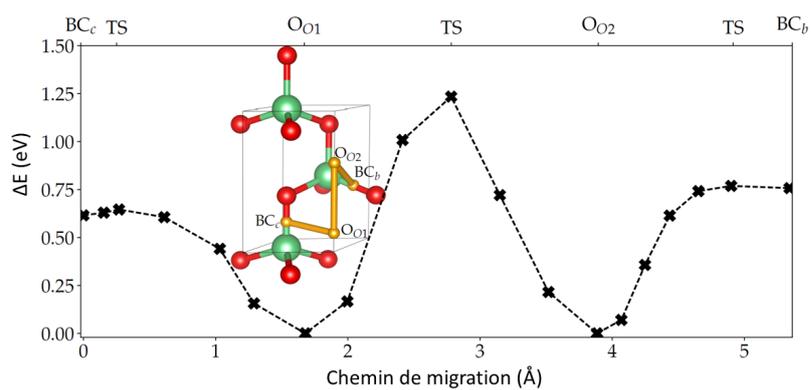


FIGURE 4.14 – Profil énergétique et chemins de migration de H neutre dans BeO.

4.3.4.3 Diffusion de H^+

Nous terminons par le cas le plus complexe, celui de H^+ . Nous avons vu que H^+ est stable dans trois sites, BC_c , AB_O et X . Le fait que l'hydrogène forme une liaison avec l'oxygène (voir section 4.3.1) induit un paysage énergétique complexe. Contrairement aux cas précédents où le nombre de chemins est de deux et trois, la multiplicité des sites d'insertion de H^+ augmente considérablement le nombre de chemins possibles dans la maille primitive. Dans la maille élémentaire, le nombre de sites d'insertion possibles est de 14, deux BC_c et six sites AB_O et X . Compte-tenu de ses éléments, l'étude des différents chemins de migration a été très compliquée, avec notamment de nombreux problèmes de convergence des calculs NEB. Finalement, cette étude a permis de déterminer cinq chemins élémentaires, comme illustré sur les figures 4.15 et 4.16.

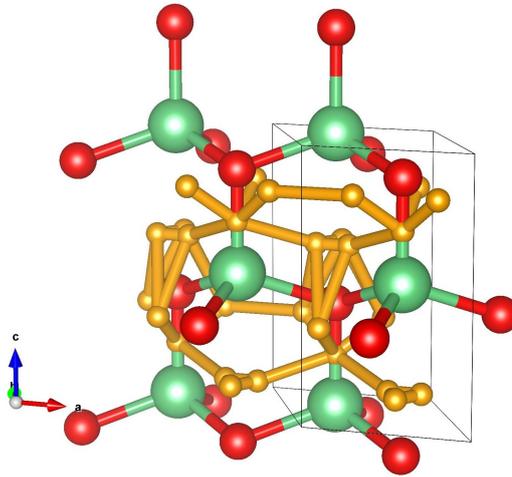


FIGURE 4.15 – Chemins de migration élémentaires de H^+ dans la maille primitive.

Dans le site BC_c , le plus stable, l'hydrogène ne peut emprunter que des chemins de migration hors du plan basal, soit vers un site AB_O juste au-dessus ou vers un site X juste en dessous. À partir du site AB_O , un hydrogène peut aller vers un autre site AB_O directement voisin pour une migration dans le plan. La migration entre deux sites AB_O séparés par un oxygène n'est pas directe, elle se fait par l'intermédiaire du site X . Il existe aussi un chemin de migration entre deux sites X voisins.

Le site X possédant une symétrie axiale triple, l'état de transition est entouré par trois sites X : cet état de transition correspond au site E (voir chapitre 4.3.1 et figure 4.6). C'est un état de transition du second ordre (2 fréquences imaginaires). Les énergies d'activation pour quitter le site X sont faibles : vers le site AB_O l'énergie de migration vaut environ 6 meV. L'état de transition associé, qui correspond au site BC_b , possède deux modes propres correspondant à l'hydrogène qui sont faibles, un est complexe tandis que l'autre correspond à un mode de faible énergie (≈ 6 THz). Sur la figure 4.17 sont représentées les courbes de dispersion des phonons pour l'état de transition entre les sites X et AB_O .

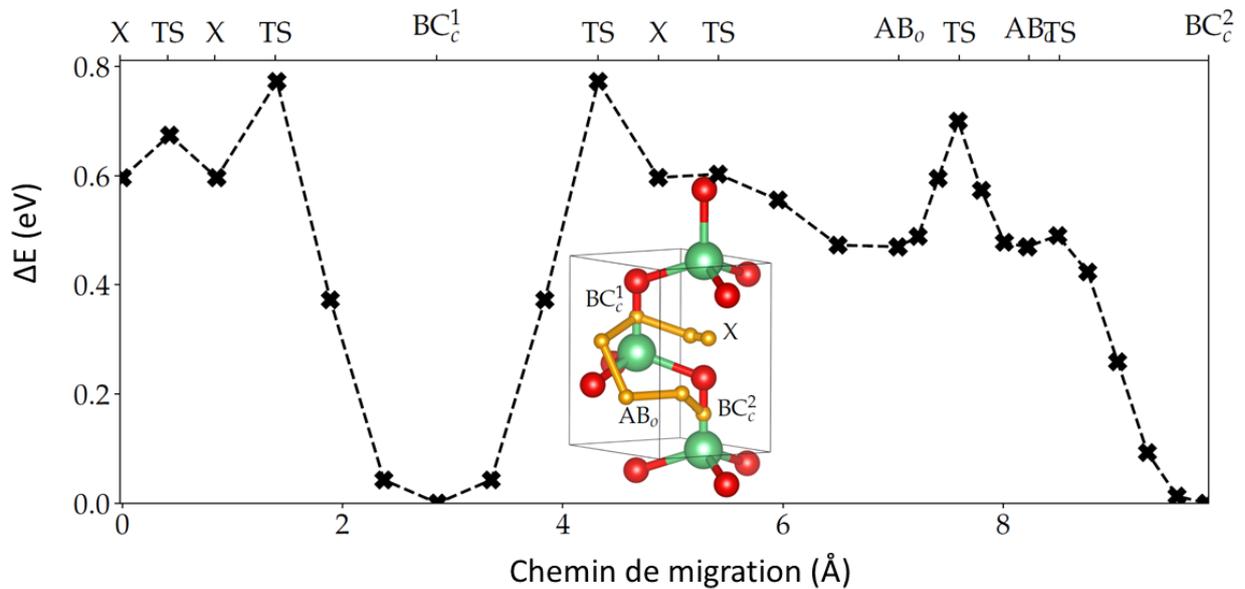


FIGURE 4.16 – Profil énergétique et chemins de migration de H^+ dans BeO.

Les calculs ont été faits avec une maille $3 \times 3 \times 3$. On constate la présence d'un mode de vibration partiellement imaginaire au-delà de Γ , ce qui n'était pas le cas pour les sites stables avec cette super-cellule. Cependant, la visualisation de cette vibration indique qu'il s'agit d'une translation du réseau. En dupliquant la maille pour le calcul des phonons (maillage au-delà de Γ), la fréquence à ≈ 6 THz devrait probablement devenir imaginaire et inversement le mode acoustique pourrait devenir réel.

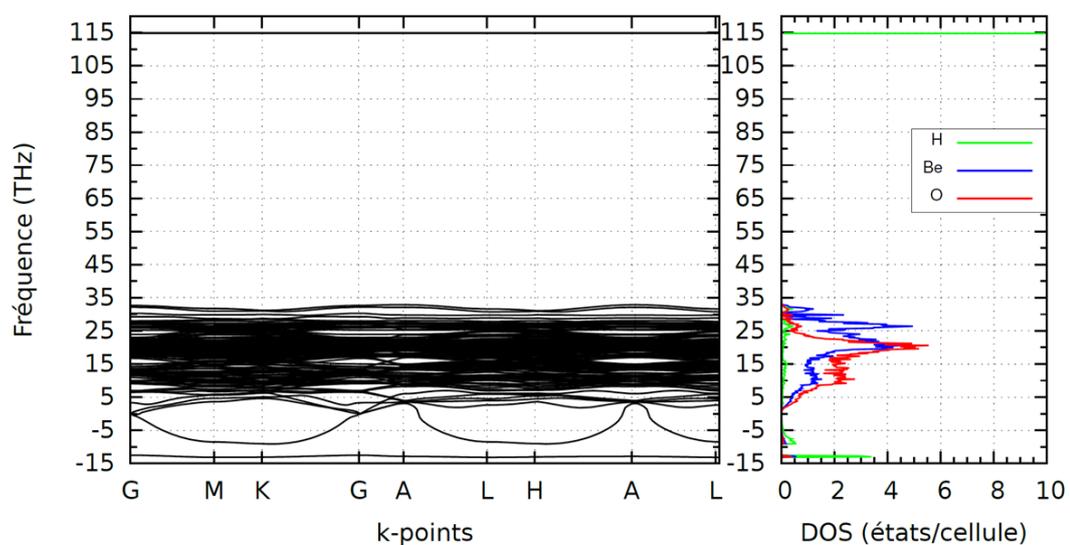


FIGURE 4.17 – Courbes de dispersions des phonons de l'état de transition entre les sites X et AB_0 dans une maille $3 \times 3 \times 3$.

Finalement, la prise en compte de la ZPE change quelque peu les énergies d'activation, pour l'énergie de migration de X vers AB_O elle augmente de 10 meV pour H^+ et de 21 meV pour T^+ . De la même manière, l'effet de la température accroît l'énergie d'activation. Au contraire, la barrière énergétique du chemin de migration de AB_O vers BC_c diminue en prenant en compte la ZPE, de 4 meV et 2.8 meV pour H^+ et T^+ . Les différentes énergies de migration de H^+ sont disponibles dans le tableau 4.7.

	AB_o	BC_c^1	BC_c^2	X
AB_o	0.23	–	0.02	0.13
BC_c^1	–	–	–	0.77
BC_c^2	0.47	–	–	–
X	0.006	0.18	–	0.078

TABLEAU 4.7 – Énergies de migration, E_m (en eV), pour la diffusion de H^+ avec la fonctionnelle PBE.

4.3.5 Coefficients de diffusion des isotopes H

Une fois les différents mécanismes de diffusion caractérisés à l'échelle atomique, les coefficients de diffusion pour chaque espèce (H^0 , H^+ , H^- , H_2) ont pu être calculés. Deux approches ont été utilisées pour déterminer les coefficients de diffusion : la méthode Monte-Carlo cinétique et des expressions formelles. La partie 2.8 détaille le formalisme de ces méthodes. Les expressions formelles ont été déterminées pour calculer les coefficients de diffusion suivant l'axe c (D_z) et dans le plan basal (D_{xy}) de H^0 , H^- et H_2 . Cependant, pour H^+ , la complexité des chemins, faisant intervenir des sites avec une multiplicité importante, n'a pas rendu possible l'écriture d'équation formelle. Dans ce cas-là, la méthode Monte-Carlo cinétique a été utilisée.

Toutefois, la méthode Monte-Carlo cinétique a dans un premier temps été utilisée pour calculer les coefficients de diffusion de H^0 , H^- et H_2 afin de s'assurer de la cohérence réciproque des deux approches. Le coefficient de diffusion moyen est calculé périodiquement durant la simulation pour suivre la convergence. Pour ces trois espèces, il a fallu 400 000 pas pour atteindre la convergence (voir figure D.1 annexe D). La détermination de l'énergie d'activation et du pré-facteur se fait par interpolation des coefficients de diffusion évalués pour quatre températures, en utilisant une loi d'Arrhenius. Les résultats ainsi obtenus sont comparés à ceux obtenus grâce aux équations formelles (figure 4.18). On remarque que les coefficients de diffusion effectifs calculés avec la méthode Monte-Carlo cinétique sont très proches de ceux calculés dans le plan avec les équations formelles pour H^0 , H^- et H_2 . Par ailleurs, les simulations confirment bien la forte anisotropie, la diffusion se faisant principalement dans le plan.

Le KMC a ensuite pu être appliqué au cas de H^+ . Dans ce cas, la convergence a été atteinte avec 800 000 pas de simulation. Les énergies d'activation et les pré-facteurs pour l'hydrogène et le tritium sous ses quatre formes possibles sont résumés dans le tableau 4.8.

Les coefficients de diffusion du tritium neutre, chargé et moléculaire ainsi que les données expérimentales obtenues Fowler *et al.* [134] sur un monocristal d'oxyde de béryllium sont comparés sur la figure 4.19. Comme attendu, les diffusions de T^0 , T^- et T_2 présentent une forte anisotropie : la migration dans le plan basal peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle suivant l'axe c . Cependant, à des températures élevées, la diffusivité de T^- tend à devenir isotrope. De plus, les trajectoires de H^+ présentent un comportement opposé, avec un déplacement anisotrope considérablement plus important selon l'axe c . Cet effet s'accroît avec l'augmentation de la température, comme le montre la figure 4.20.

En fonction de la forme du tritium considérée, les coefficients de diffusion varient de plusieurs ordres de grandeur. Néanmoins, ceux-ci restent systématiquement supérieurs aux données expérimentales. Comme énoncé dans la partie 4.2.3, Fowler *et al.* [134] n'indique pas de direction cristallographique pour la diffusion dans le monocristal. Les données présentées ici tendent à montrer une forte anisotropie

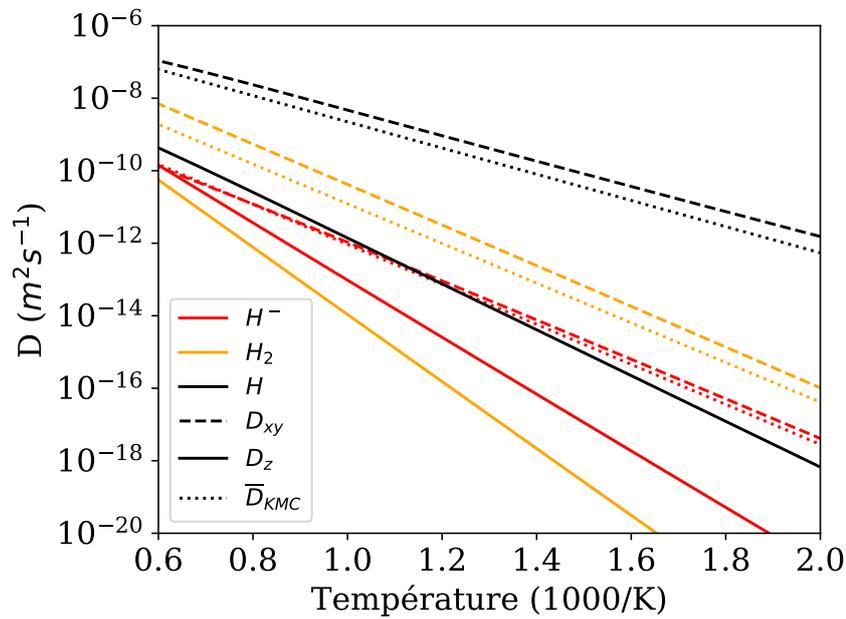


FIGURE 4.18 – Comparaison des coefficients de diffusion de T^0 , T^- et T_2 entre la méthode Monte-Carlo cinétique et les équations formelles.

E_a (eV)	D_0 (m^2/s)	
	x, y	z
H	0.69	1.25
H^-	1.07	1.56
H_2	1.11	1.83
H^+	0.63	
T	0.68	1.25
T^-	1.08	1.57
T_2	1.13	1.84
T^+	0.68	

TABLEAU 4.8 – Paramètres de la loi d'Arrhenius pour la diffusion de l'hydrogène et du tritium dans BeO.

dans la diffusion, l'orientation cristallographique pourrait donc fortement impacter l'évaluation du coefficient de diffusion. De plus, même si la transmutation du lithium forme des ions T^+ , l'espèce qui diffuse n'est pas connue et les ions peuvent réagir pour former T_2 ou des ions hydroxydes. En

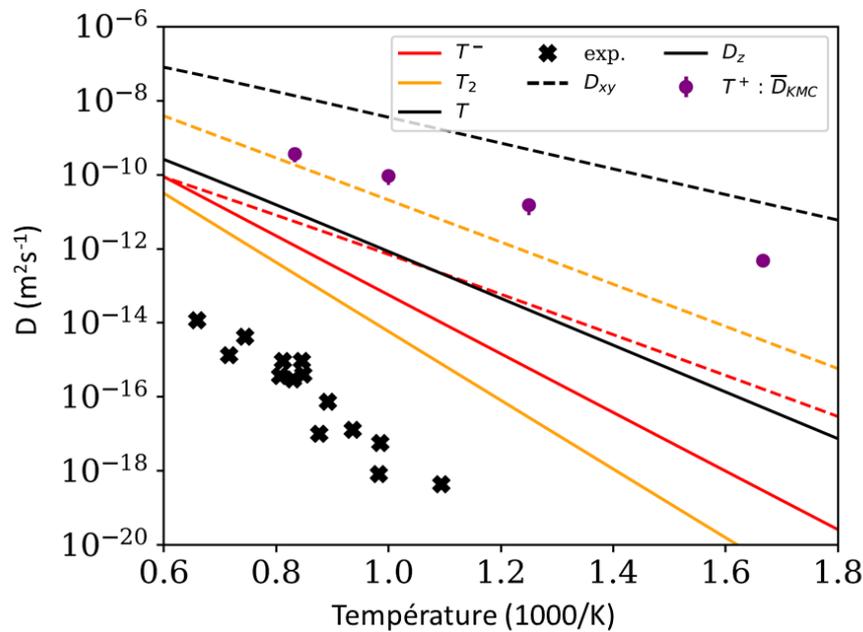


FIGURE 4.19 – Coefficients de diffusion de T^0 , T^- , T^+ et T_2 dans BeO avec les données expérimentales sur la diffusion de T dans BeO de Fowler *et al.* [134].

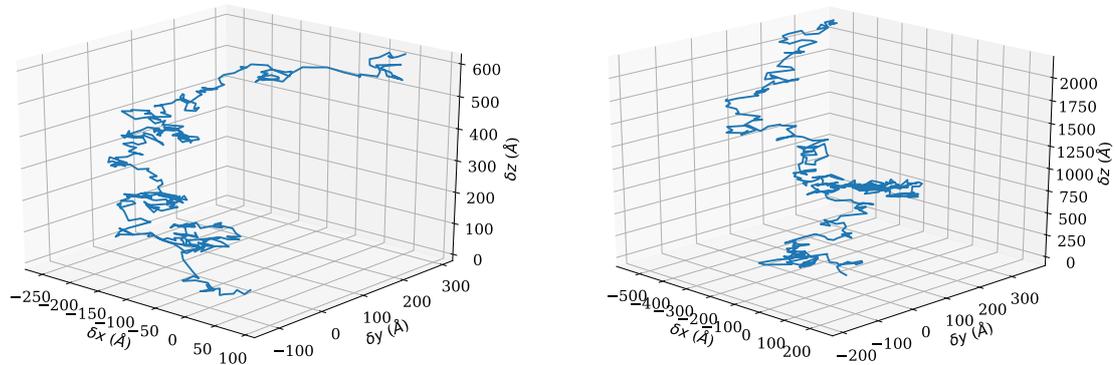


FIGURE 4.20 – Trajectoires de T^+ pour des KMC de 400 000 pas à 600 K (gauche) et 1200 K (droite). Les coordonnées sont tracées tous les 1000 pas.

comparant les énergies d'activation (pente des courbes de la figure 4.18), on constate qu'elles sont jusqu'à 3.6 fois plus faibles que celle déterminée expérimentalement à partir d'une interpolation des données de Fowler *et al.* [134] avec une loi d'Arrhenius (avec $D_0=1.1 \times 10^{-2} m^2.s^{-1}$, $E_a=2.28$ eV). Ces résultats tendent à confirmer la conclusion de Fowler *et al.* qui pensent que cette énergie d'activation élevée fait penser qu'un mécanisme de diffusion impliquant des défauts plus complexes est à l'œuvre.

Pour finir, sur la figure 4.21 sont représentés les coefficients de diffusion de T^- et T_2 , calculés avec les fonctionnelles PBE et SCAN. Comme attendu, du fait des différences d'énergies de migration, les coefficients de diffusion sont plus faibles avec la fonctionnelle SCAN. Du fait d'un écart plus conséquent

(≈ 170 meV), l'effet est plus marqué pour T^- , avec plus d'un ordre de grandeur de différence pour la diffusion dans la plan à basse température. En considérant les différences approximations, qui peuvent être aussi importantes que la différence entre les énergies de migration en PBE et en SCAN, les données obtenues avec la fonctionnelle PBE peuvent donc être considérées comme suffisantes pour représenter la diffusivité dans l'oxyde de béryllium. On peut remarquer que la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium est du même ordre de grandeur que dans le métal, pour H^0 la diffusion devient même plus importante que dans le métal pour des températures supérieures à 1000 K [141]. Les calculs réalisés remettent en question la capacité de l'oxyde de béryllium à jouer le rôle de barrière de perméation vis-à-vis des isotopes de l'hydrogène. Il convient toutefois de souligner que la présence éventuelle de défauts dans le matériau pourrait altérer cette observation. En effet, selon les récents calculs de Haurat *et al.* [142], la présence de lacunes peut considérablement réduire la diffusion de l'hydrogène dans un oxyde.

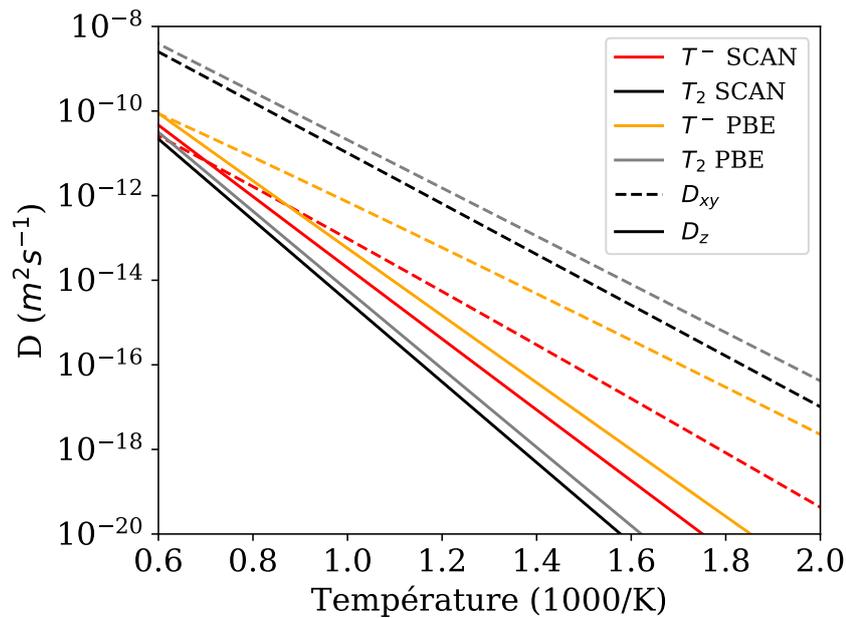


FIGURE 4.21 – Effet de la fonctionnelle (PBE et SCAN) sur les coefficients de diffusion de T^- et T_2 .

4.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de rendre compte du comportement des isotopes de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium hcp. La première partie du travail s'est attachée à identifier les sites d'insertion où les différentes formes de l'hydrogène sont stables. Les sites les plus stables décrits dans la littérature ont bien été retrouvés dans ce travail. Cependant quelques différences ont été mises en lumière sur les minimums locaux de H^0 et H^+ , certains sites trouvés stables précédemment ($H^0 : E$, et $H^+ : BC_b, T_{Be}$), ne le sont finalement pas. De plus, un nouveau site stable a été identifié pour H^+ . La solubilité, calculée à l'issue de ce travail, reste très inférieure à celle déterminée expérimentalement. Cet écart important peut s'expliquer par la nature de l'échantillon d'oxyde de béryllium utilisé (polycristal, impuretés, *etc.*). En effet, la présence de défauts intrinsèques pourrait modifier la position du niveau de Fermi; niveau qui comme nous l'avons vu a un impact important sur la solubilité des espèces chargées. A terme, il sera donc nécessaire de développer un modèle thermodynamique avec les défauts ponctuels tels que les lacunes, les anti-sites sites, les défauts de Schottky et les paires de Frenkel, pour déterminer leur effet sur l'énergie du niveau de Fermi et donc en conséquence l'impact sur la solubilité de H^+ et H^- . Une des difficultés, d'ores et déjà, identifiée, est le fait que par exemple les lacunes peuvent être elles aussi chargées et ainsi modifier la nature de la charge de l'hydrogène en cas de piégeage.

Enfin, les chemins de migration de chaque forme de l'hydrogène ont été déterminés; cela a permis d'identifier l'ensemble des états de transition présents et donc d'évaluer par la suite leur fonction de partition. La connaissance de ces dernières et des énergies d'activation nous a permis d'étudier la diffusivité à l'aide d'équations formelles pour les cas simples (H^0 , H^- et H_2). Compte-tenu de la diversité des chemins de migration possible pour H^+ , l'utilisation d'un KMC a été nécessaire pour calculer son coefficient de diffusion. Les coefficients de diffusion calculés sont significativement supérieurs aux données expérimentales, peu importe la forme du tritium considérée ou le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation (PBE ou SCAN). Cet écart pourrait en partie s'expliquer par les conditions expérimentales où la nature de l'espèce diffusant est inconnue. De plus, d'une manière similaire à la solubilité, la présence de lacunes pourrait également réduire significativement la diffusion effective du tritium. Au delà de cette comparaison théorie-expérience, nos résultats montrent une diffusion anisotrope où H^0 , H^- et H_2 diffusent préférentiellement dans le plan basal tandis que l'inverse est observé pour H^+ .

Joints de grains du béryllium

Sommaire

5.1	Le béryllium	100
5.1.1	Introduction	100
5.1.2	Méthode de calcul	102
5.1.3	Données structurales	104
5.1.4	Propriétés électroniques	105
5.2	Insertion de l'hydrogène dans le béryllium	107
5.3	Construction des joints de grains	110
5.3.1	Généralités	110
5.3.2	Methodologie	112
5.3.3	Validation de l'approche	115
5.3.4	Joint de grains du béryllium	117
5.4	Ségrégation de l'hydrogène dans les joints de grains du béryllium	121
5.4.1	Optimisation des joints de grains	121
5.4.2	Insertion de l'hydrogène dans les joints de grains	124
5.5	Conclusion	126

Après l'étude du comportement des isotopes de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium, nous allons nous intéresser à leurs interactions avec les joints de grains du béryllium métallique. Ce travail est motivé par le fait que le béryllium constituant la première paroi de l'installation ITER sera polycristallin. La question de l'effet des joints de grains sur la solubilité, la diffusivité et le piégeage du tritium est donc d'intérêt pour la sûreté d'ITER (suivi de l'inventaire en tritium et expertise des méthodes d'étuvage). Par ailleurs, la présence des joints de grains est à l'origine de nombreux phénomènes tels que la ségrégation d'atome en solution [143], la diffusion de défauts [144] ou la précipitation d'espèces [145]. Ils peuvent aussi être à l'origine de corrosion [146] ou encore de fractures inter-granulaires [147].

Le chapitre comprend ainsi plusieurs parties. La première est consacrée à la présentation et à la description du béryllium métallique et de ses différentes propriétés. Une comparaison des données obtenues dans ce travail à celles issues de la littérature est ainsi présentée afin de valider le modèle qui sera ensuite appliqué aux joints de grains. L'insertion de l'hydrogène dans le béryllium métallique sans défaut est ensuite brièvement évoqué. Une description générale des joints de grains, ainsi que la spécificité des joints de grains des structures de type hcp est ensuite présentée. Les joints de grains dans les systèmes cristallins peuvent présenter des morphologies d'interface très variées, nous nous sommes alors focalisés sur une famille particulière de joints de grains : les joints de grains de flexion symétriques. Leur construction et leur optimisation (avec LAMMPS) ont été faites à partir de potentiels inter-atomiques ; la manière avec laquelle cela a été mis en oeuvre est alors détaillée dans une partie spécifique. Pour des raisons de taille et de nombres de configurations différentes possibles, ce type d'étude est incompatible avec des simulations DFT. Après avoir discuté de la validation de la méthodologie sur le magnésium, l'analyse des résultats obtenus avec le béryllium est présentée. De cette étude, un joint de grains a été sélectionné pour y analyser en détail la ségrégation de l'hydrogène à l'aide de la DFT ; cette partie clora ainsi le chapitre sur les joints de grains.

5.1 Le béryllium

5.1.1 Introduction

Le béryllium est le premier métal de la série des métaux alcalino-terreux. Malgré sa très grande toxicité, équivalente à celle de l'oxyde de béryllium, le béryllium possède de nombreuses propriétés très intéressantes au niveau industriel. Il possède une bonne conductivité thermique ($216 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [148]) équivalente à celle de l'aluminium [149]. Parmi les métaux légers (ayant une masse volumique inférieure à 5 g.cm^{-3}), il présente une des températures de fusion les plus élevées. Il est transparent aux rayons X, ce qui en fait un matériau de choix pour les fenêtres de générateur de rayon X [150]. Du fait de son petit numéro atomique ($Z=4$), le béryllium n'absorbe que très peu les neutrons mais les réfléchis, permettant de limiter un empoisonnement radioactif. Grâce à ces propriétés, il est utilisé dans les réacteurs nucléaires, en tant que modérateur ou réflecteur de neutron [150]. C'est pour ces

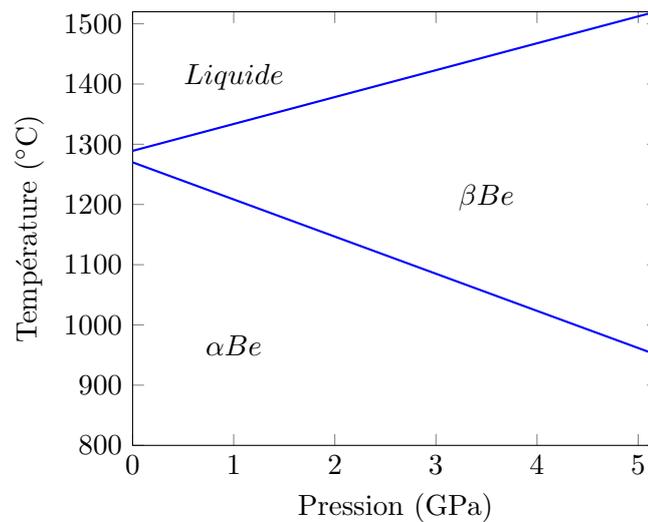


FIGURE 5.1 – Diagramme de phase P-T du béryllium reproduit à partir des données de Tonkov *et al.* [151]

raisons qu'il est utilisé en tant que revêtement de la chambre à vide pour ITER. Ses propriétés de multiplicateur neutronique seront aussi utilisées dans les modules tritigènes, permettant de maximiser la transmutation du lithium.

Le diagramme de phase du béryllium ressemble beaucoup à d'autres systèmes comme Zr, Hf ou Ti. Le béryllium existe sous deux formes cristallines différentes, voir figure 5.1, une première phase α , à pression atmosphérique et température ambiante, et une seconde phase β à partir de 1270 °C. La phase α possède une structure hexagonale compacte (hcp) du groupe d'espace $P6_3mmc$. Parmi les alcalino-terreux, il est le seul à posséder une structure hexagonale compacte avec le magnésium à pression atmosphérique et température ambiante. Les autres possédant une structure cubique à faces centrées (cfc) ou cubique centré (cc). Cependant, de nombreux métaux de transition, tel que le titane, le zinc ou encore le cadmium possèdent également une structure hcp. Une transformation de phase permet d'obtenir la phase β , cc de groupe d'espace $Im3m$. Son intervalle de température est très restreint, puisque la température de fusion du béryllium est de 1289 °C. Même si une fusion du béryllium a été observée localement lors de campagne expérimentale de JET avec des tuiles en béryllium [152], le faible domaine d'existence de la phase β rend son impact sur les différentes propriétés de la paroi négligeable. C'est pour cette raison que dans ce travail nous nous intéressons à la phase α -Be. Cette phase est une structure hcp avec deux atomes par maille élémentaire dans les positions de *Wyckoff* $2b$, voir Tableau 5.1. Elle correspond à un empilement ABAB de plans hexagonaux et est caractérisée par les deux paramètres de maille a et c , voir figure 5.2. On peut aussi définir le rapport c/a pour comparer les différentes structures hcp entre elles, sachant que le rapport idéal (compacité maximum) est de 1.63. Le béryllium possède un rapport c/a de 1.57, le plus faible parmi les autres métaux de structure hcp.

	a (Å)	c (Å)	c/a	$\alpha = \beta$	γ
Paramètres de maille	2.286	3.584	1.568	90°	120°

Coordonnées fractionnaires	x	y	z
Be_1	1/3	2/3	1/4
Be_2	2/3	1/3	3/4

TABLEAU 5.1 – Paramètres cristallins du béryllium dans sa structure hcp [153].

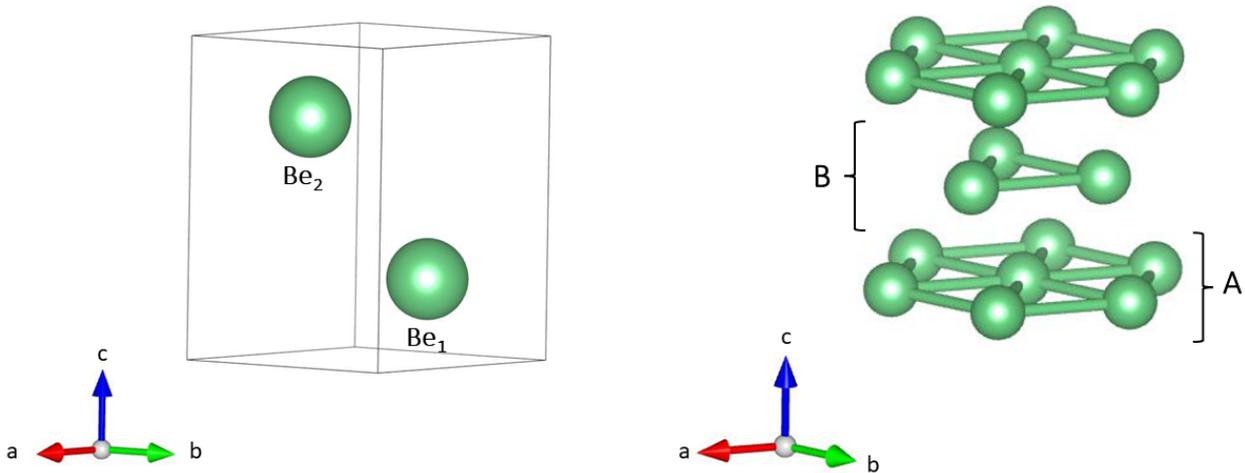


FIGURE 5.2 – Représentation symbolique d’une maille élémentaire de Be hcp (à gauche), représentation des plans AB dans Be (à droite).

5.1.2 Méthode de calcul

5.1.2.1 DFT

Pour déterminer les différents critères de convergence à utiliser pour le calcul des joints de grains avec VASP, nous avons, dans un premier temps, étudié les propriétés du béryllium puis l’insertion de l’hydrogène dans le α -Be. Pour les calculs avec la DFT, des calculs de convergence ont été faits pour déterminer l’énergie de coupure et le maillage en points \mathbf{k} optimaux. Dans le cas de l’étude des joints de grains, étant donné qu’ils nécessitent un nombre d’atomes important pour être modélisés, des critères de convergence trop stricts auraient entraîné des temps de calculs trop importants. Nous avons donc opté pour un critère de convergence sur l’énergie de 2 meV/atome. Dans ce cas, pour la maille primitive le maillage en point \mathbf{k} a été choisi égal à $22 \times 22 \times 18$ (figure 5.3), avec une énergie de

coupure de 300 eV (figure 5.4).

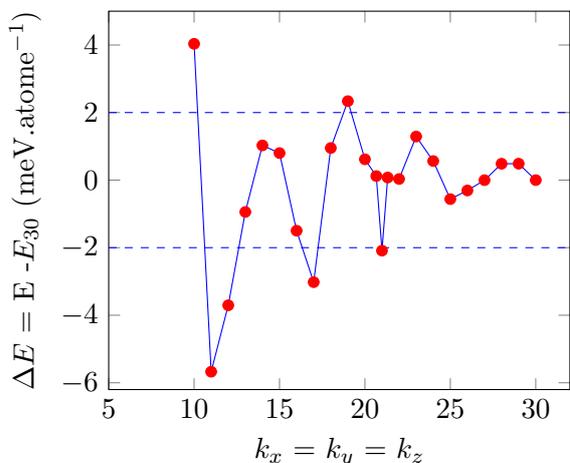


FIGURE 5.3 – Convergence de l'énergie de Be en fonction du maillage en point \mathbf{k} .

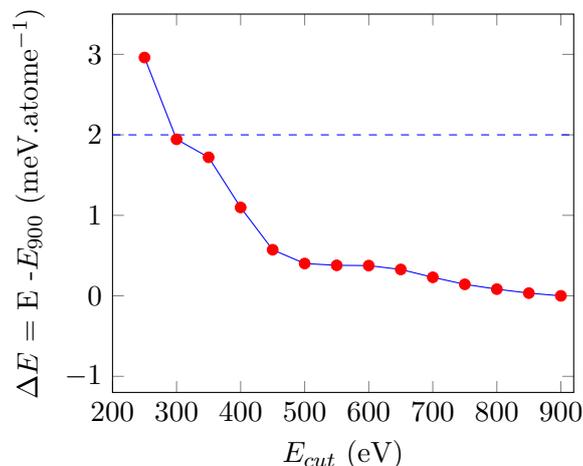


FIGURE 5.4 – Convergence de l'énergie de Be en fonction de E_{cut} .

5.1.2.2 Potentiels inter-atomiques

En ce qui concerne, les simulations en potentiels inter-atomiques, comme nous l'avons vu dans la section 2.4, deux potentiels sont disponibles dans la littérature : le premier potentiel développé par Agrawal *et al.* [35] traite uniquement les interactions Be-Be (Pot. EAM), alors que le second, proposé par Bjorkas *et al.* [36], inclus également les interactions Be-H (Pot. ABOP). Nous avons testé ces deux potentiels. Les calculs ont été faits avec le code de calcul LAMMPS [154], en utilisant la méthode du gradient conjugué pour les optimisations de géométrie.

Le béryllium hcp possède un ratio c/a de 1.568, 4 % plus faible que le rapport idéal de 1.63, ceci implique que les liaisons Be-Be du béryllium possèdent une certaine “directionnalité”. Il s'agit de la combinaison du caractère métallique et de la directionnalité des liaisons qui peut rendre le développement d'un potentiel EAM pour le béryllium moins précis [36]. Le potentiel EAM de Agrawal *et al.* a été optimisé à partir de simulations utilisant une structure avec 256 atomes en optimisant les constantes élastiques, l'énergie de cohésion, le module d'incompressibilité et le module de cisaillement. Il permet de reproduire les paramètres de maille et l'énergie de cohésion avec une erreur de 1 % par rapport aux résultats expérimentaux. Les énergies de formation des mono- et bilacunes sont supérieures de 25 % et 50 % respectivement par rapport aux données DFT, mais restent du même ordre de grandeur que les autres potentiels EAM et MEAM pour d'autres systèmes. Par ailleurs, les énergies de formation des auto-interstitiels déterminées sont 14 % plus élevées que les données DFT, ce qui constitue une amélioration notable en comparaison avec les autres potentiels inter-atomiques.

Bjorkas *et al.* [36] ont, quant à eux, construit deux potentiels ABOP pour le béryllium, un premier pour le béryllium métallique (Be-Be I) et un second pour le béryllium dans Be-C (Be-Be II). La base de

données pour construire les deux potentiels a été construite avec les énergies de cohésion, les paramètres de maille, les modules d'incompressibilité et les constantes élastiques pour l'état fondamental. Les potentiels ont ensuite été testés sur les propriétés des défauts (lacunes et interstitiels) et la température de fusion. Le potentiel Be-Be I prédit une température de fusion $1277 \pm 50^\circ\text{C}$ en bon accord avec la valeur expérimentale de 1287°C [155]. Le potentiel Be-Be II est très éloigné de la valeur expérimentale de la température de fusion avec une valeur de $2327 \pm 50^\circ\text{C}$. Parmi les différents sites d'insertion possible dans le béryllium, le béryllium en interstitiel n'est donné stable que dans deux sites pour les deux potentiels, dans ce cas, la DFT trouve six sites stables. Ils permettent cependant de déterminer le site le plus stable, par contre les différences sur l'énergie d'insertion varient de 34 à 46 %. Les résultats obtenus pour les lacunes montrent que les deux potentiels considérés, Be-Be I et Be-Be II, ne parviennent pas à reproduire correctement les énergies de formation des mono-lacunes et bilacunes. En comparant les données obtenues avec les résultats en DFT, une différence d'énergie de 48 % et 80 % est observée pour la formation des mono-lacunes. Les deux potentiels prédisent également une énergie de dissociation légèrement positive pour les bilacunes, suggérant une formation favorable de ces défauts. Cependant, ces résultats divergent avec les données en DFT qui indiquent une énergie de dissociation légèrement négative. Les deux potentiels permettent une bonne description des différentes propriétés du béryllium sans défauts, cependant, la reproduction des défauts n'est que partiellement correcte. À partir des deux paramétrisations, Be-Be I et Be-Be II, deux potentiels Be-H ont également été construits. Ils ont été construits à partir des données des molécules Be-H_n et des énergies d'insertion de l'hydrogène en interstitiel dans le béryllium. De plus, une extension au système Be-O a par la suite été proposée en s'appuyant sur la paramétrisation Be-Be II [156]. Pour rester en cohérence, c'est cette dernière (Be-Be II) qui a été utilisée dans cette thèse. Cependant, au regard des accords de Be-Be I avec les données expérimentales et théoriques du béryllium pur ; il sera, à terme, pertinent de comparer les joints de grains obtenus avec ce potentiel.

5.1.3 Données structurales

De nombreux travaux expérimentaux ont été menés sur le béryllium métallique, permettant d'obtenir un échantillon assez important sur les paramètres de maille. Dans [157], Amonenko *et al.* ont mené une analyse critique de la littérature sur les propriétés du béryllium à travers des expériences de solubilité d'impuretés. Ils ont démontré que la présence d'impuretés peut significativement affecter les paramètres de maille et expliquer la disparité des données expérimentales. Les travaux de Mackay *et al.* [153] avec des échantillons de béryllium de haute pureté ont confirmé ces résultats. Grâce au coefficient linéaire d'expansion thermique donné par Gordon *et al.* [74], il est possible d'extrapoler à 0 K les résultats de Mackay *et al.*, les valeurs des paramètres de maille ainsi obtenus sont : $a = 2.281 \text{ \AA}$, $c = 3.579 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.569$.

Au niveau des calculs DFT, les paramètres de maille sont bien reproduits. Cependant, contraire-

ment aux calculs avec l'oxyde de béryllium où les fonctionnelles de type GGA [158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166] surestimaient les paramètres de maille, ici ils sont légèrement sous-estimés mais restent supérieurs aux valeurs calculées avec l'approximation LDA [158, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 160, 173, 166]. Les différences observées entre les deux fonctionnelles sont toutefois très faibles.

	\bar{a} (Å)	\bar{c} (Å)	\bar{c}/\bar{a}
GGA [158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166]	2.26	3.55	1.57
LDA [158, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 160, 173, 166]	2.24	3.52	1.57
Pot. EAM [77]	2.36	3.70	1.57
Ce travail Pot. ABOP [35]	2.32	3.64	1.57
DFT	2.26	3.57	1.58
Données expérimentales	2.28	3.58	1.57

TABLEAU 5.2 – Paramètres de maille calculés pour ce travail en DFT et avec les potentiels inter-atomiques.

Dans le Tableau 5.2 sont également reportés les paramètres de maille calculés lors de ce travail en DFT ainsi qu'avec des potentiels inter-atomiques. Comme attendus, on observe un excellent accord des données DFT avec les données expérimentales, qui sont alors légèrement sous-estimées. Pour les calculs avec les potentiels inter-atomiques, dans les deux cas, les paramètres de maille sont surestimés de 1.8 % pour le potentiel Be-H et de 3.6 % pour le potentiel Be-Be.

5.1.4 Propriétés électroniques

Par définition, l'énergie de formation du béryllium hcp est égale à 0 (car c'est la phase de référence de Be), seule l'énergie de cohésion a un intérêt. L'énergie de cohésion, E_c , est définie comme la différence entre l'énergie du composé et la somme des énergies de ses constituants sous forme atomique. Ici, la différence d'énergie entre le béryllium hcp et un atome de béryllium isolé. Cette énergie est déterminée expérimentalement à partir des tables thermodynamiques : elle est de 3.32 eV/atome [155]. Les calculs DFT avec une fonctionnelle de type GGA [158, 160, 161, 162, 164, 159] surestiment cette valeur à environ 3.7 eV/atome, l'énergie de cohésion est encore plus surestimée en utilisant l'approximation LDA [168, 158, 160] avec une valeur d'environ 3.9 eV/atome.

Les énergies de cohésion calculées pour ce travail sont résumées dans le tableau 5.3. La valeur DFT est similaire aux précédents calculs utilisant l'approximation GGA. Comme expliqué dans la partie sur l'oxyde de béryllium, ceci est dû à un problème de description des atomes isolés. L'énergie de cohésion calculée avec le potentiel Be-Be est très proche de la valeur expérimentale avec une différence

de l'ordre de 3 %. L'énergie de cohésion faisant partie des données ayant servi à l'optimisation du potentiel, ceci est cohérent. Pour le potentiel Be-H, la différence est, quant à elle, légèrement inférieure à celle calculée en DFT. Par rapport à la donnée expérimentale, la différence est inférieure à 10 %.

E_{coh} (eV)	
GGA [158, 160, 161, 162, 164, 159]	3.70
LDA [168, 158, 160]	3.93
Pot. EAM [35]	3.22
Ce travail Pot. ABOP [36]	3.62
DFT	3.76
Données expérimentales [155]	3.32

TABLEAU 5.3 – Énergie de cohésion calculée pour ce travail en DFT et avec les potentiels inter-atomiques.

Concernant la densité d'états électroniques représentée sur la figure 5.5, on remarque une réduction de la densité électronique au niveau de Fermi, caractéristique des semi-métaux. Les chaleurs spécifiques déterminées expérimentalement [174] permettent de calculer la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Pour le béryllium, elle est comprise entre 0.073 et 0.078 états.eV⁻¹. Les calculs DFT donne une valeur de 0.055 états.eV⁻¹, en accord qualitatif avec celle déterminée expérimentalement.

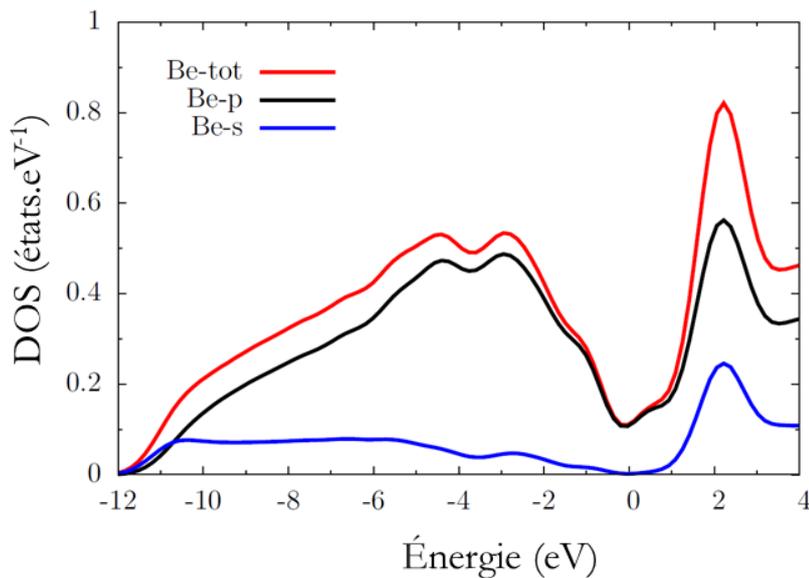


FIGURE 5.5 – Densité d'états électroniques du béryllium. Le niveau de Fermi a été placé à 0 eV [16].

La largeur de bande, qui correspond à la différence entre l'état occupé de plus faible énergie et celui au niveau de Fermi, est mesurée expérimentalement à 11 eV [175, 176, 177]. Cette valeur est très proche de celle calculée en DFT dans ce travail qui est de 12 eV.

5.2 Insertion de l'hydrogène dans le béryllium

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'insertion de l'hydrogène dans le béryllium [178, 179, 180, 162, 164, 159, 16]. Dans les structures hcp, si on exclut les sites de substitution, il y a six sites d'insertion possibles, comme on peut le voir sur la figure 5.6 : les sites tétraédriques et octaédriques classiques (notés T et O respectivement), les sites BT et BO qui correspondent aux sites projetés des sites T et O dans le plan basal du réseau, et enfin 2 sites localisés entre deux atomes de béryllium : dans le plan (noté BC) et hors du plan, noté C. Une revue bibliographique sur l'insertion de l'hydrogène dans le béryllium a été réalisée par Ferry *et al.* [16]. Dans la littérature, il existe un petit désaccord sur la stabilité des sites. Parmi les différents sites d'insertion possibles pour l'hydrogène, les auteurs

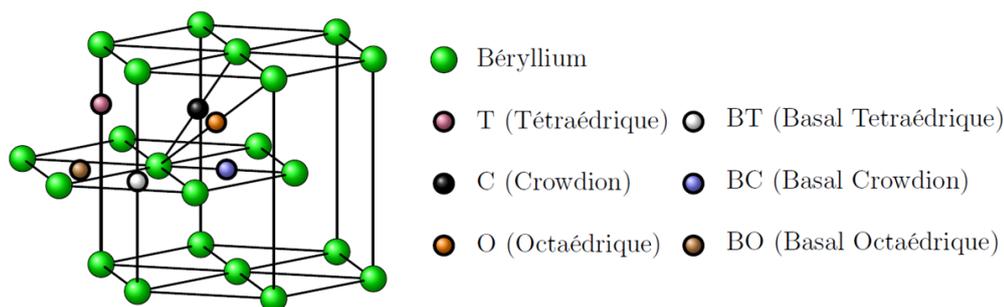


FIGURE 5.6 – Sites interstitiels dans une structure hcp [16].

s'accordent à dire que les sites stables pour l'hydrogène sont les sites BT et O, seul Krimmel et collaborateurs [178] trouvent le site T comme étant stable. Le site T décrit par Krimmel *et al.* se trouve à seulement 0.2 Å du site BT et les auteurs n'observent pas de différence énergétique entre les deux sites. Les autres auteurs ont considéré que le site T que Krimmel *et al.* a obtenu n'était pas complètement convergé et qu'un calcul avec des critères plus stricts devraient montrer que H dans le site T converge vers le site BT. Le principal argument pour justifier cette hypothèse est le fait que Krimmel *et al.* avait utilisé une super-cellule de seulement 36 atomes et que les calculs avaient été faits avec une fonctionnelle LDA. Dans le cadre de sa thèse, Ferry [16] a effectué des calculs de courbes de dispersion de vibration avec une maille $3 \times 3 \times 3$ pour tester la stabilité des configurations, et avait ainsi trouvé que le site BT était stable.

Afin de trancher sur la stabilité des différents sites, des calculs de courbes de dispersion de phonons ont été faits dans cette thèse pour l'hydrogène dans les sites O, T et BT (mais également pour les

	E_i en eV (ZPE)		
	T	BT	O
Krimmel <i>et al.</i> [178]	0.8	0.8	-
Middleburgh <i>et al.</i> [162]	-	1.40	1.59
Allouche <i>et al.</i> [159]	-	1.48	-
Ganchenkova <i>et al.</i> [179]	-	1.58 (0.23)	1.79 (0.17)
Zhang <i>et al.</i> [181]	-	1.55 (0.10)	1.76 (0.03)
Ferry <i>et al.</i> [16]	-	1.67 (0.09)	1.87 (0.02)
Ce travail	1.595 (0.052)	1.590	1.765 (0.009)

TABLEAU 5.4 – Énergie d’insertion de H dans le béryllium en eV. Entre parenthèses, nous avons indiqué l’énergie de point zéro, en eV.

autres sites afin de vérifier les résultats de la littérature). Les calculs ont été faits avec une maille $4 \times 4 \times 3$ avec une énergie de coupure de 600 eV et un maillage en point k de $6 \times 6 \times 8$. Les courbes de dispersion des phonons ont été tracés figure 5.7, 5.8 et 5.9. On remarque que dans le cas de la

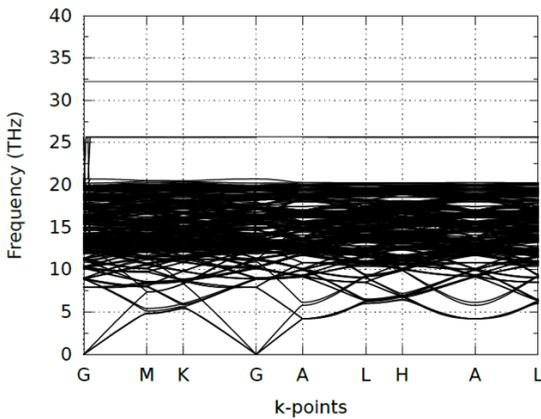


FIGURE 5.7 – Courbes de dispersions des phonons de H dans le site O du béryllium.

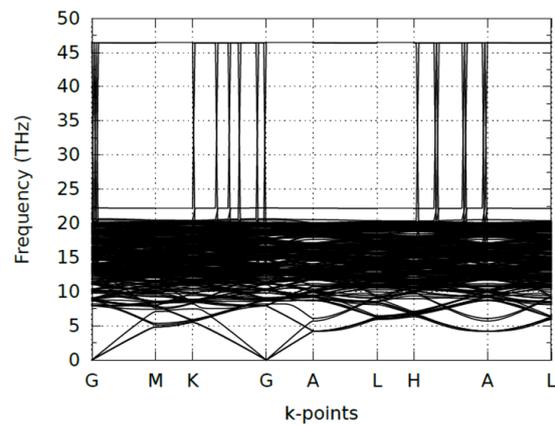


FIGURE 5.8 – Courbes de dispersions des phonons de H dans le site T du béryllium.

configuration BT, on a la présence d’un seul mode de vibration imaginaire. Les calculs montrent donc que le site BT est instable alors que les sites O et T sont stables.

Si on regarde en détail, les deux sites T et BT ont une énergie d’insertion très proche, la différence est de seulement environ 5 meV. Par ailleurs, d’un point de vue géométrique, la distance entre ces deux sites n’est que de 0.19 Å, comme illustré sur la figure 5.10. À 0K, il s’agit bien de deux sites

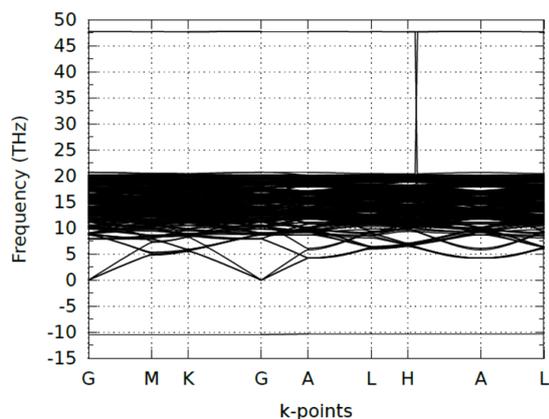


FIGURE 5.9 – Courbes de dispersions des phonons de H dans le site BT du béryllium.

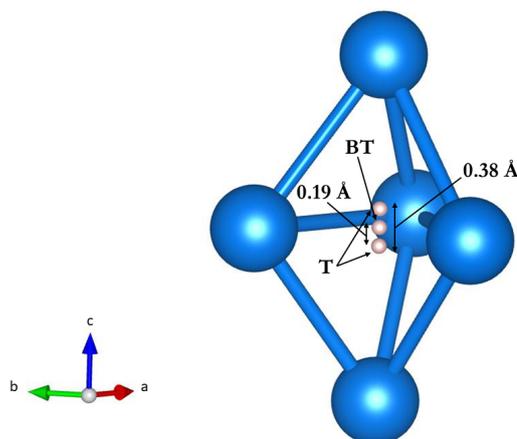


FIGURE 5.10 – Positions optimisées de l'hydrogène dans les sites T et BT de l'hydrogène.

distincts, avec l'un des deux (le site BT) qui peut être vu comme étant l'état de transition entre deux sites T premiers voisins (puisque'il a seulement une fréquence imaginaire). Des calculs réalisés en parallèle avec Quantum Espresso par F. Viroto, en utilisant une maille $4 \times 4 \times 4$ ont confirmé ces résultats. Néanmoins, ce résultat, qui est en contradiction avec la littérature récente, ne modifie pas fondamentalement ni l'énergie de solubilité de H dans Be et donc sa solubilité (car la différence d'énergie entre les sites T et BT est très faible), ni le coefficient de diffusion de l'hydrogène obtenue par Ferry [16] car en température les sites T et BT sont confondus. En conclusion, les deux seuls sites stables de l'hydrogène dans le béryllium sont donc les sites tétraédriques et octaédriques.

5.3 Construction des joints de grains

5.3.1 Généralités

Les procédés de fabrication conduisent à des matériaux possédant des interfaces. Ces interfaces peuvent être de deux natures différentes : chimique ou cristallographique. Dans le premier cas, il s'agit de l'interface entre deux espèces chimiques différentes, alors que dans le second cas, il s'agit de cristaux ou de grains d'une même espèce chimique. Dans ce dernier cas, les grains n'ont pas la même orientation cristallographique, ceci crée alors une discontinuité dans le réseau. C'est l'interface entre ces deux grains qui est appelé joint de grains. Les matériaux polycristallins sont formés d'un ensemble de grains avec des orientations cristallographiques différentes. Les joints de grains ont un rôle important sur les différentes propriétés du matériau. Ils peuvent être la source de nombreux défauts, que ce soit des dislocations, des cavités, des lacunes ou encore favoriser la ségrégation d'impuretés. Par ailleurs, ils sont possiblement le lieu de mécanismes diffusifs spécifiques et peuvent être des initiateurs de dommages mécaniques (fissures).

Pour décrire les joints de grains, on peut distinguer huit degrés de liberté, cinq macroscopiques et trois microscopiques. Parmi les degrés de liberté macroscopiques, deux sont nécessaires pour décrire l'axe de rotation entre les deux grains, un autre définit l'angle de rotation et deux autres permettent de définir l'orientation du plan du joint de grains. Les degrés de liberté microscopiques correspondent aux trois translations qui permettent de définir la position d'un grain par rapport à l'autre. Les degrés de liberté microscopiques ne sont pas indépendants des degrés de liberté macroscopiques, ils correspondent aux variables lors de la relaxation du joint de grains. Pour un ensemble de degrés de liberté macroscopiques il n'existe qu'un seul ensemble de translation microscopique qui donne un joint de grains thermodynamiquement stable. On peut distinguer trois familles de joint de grains : les joints de grains de flexion, de torsion et ceux qui possèdent une composante de flexion et de torsion. Un joint de flexion possède un axe de rotation parallèle au plan du joint de grains, tandis que le joint de torsion a un axe de rotation normal à l'interface (figure 5.11). Les joints de grains les plus simulés sont les joints de grains de flexion symétriques, car ils permettent de conserver la périodicité cristalline dans les deux directions parallèles au plan de joint. De plus la flexion étant la même pour les deux grains, ils conservent également la périodicité suivant la direction normale au plan de joint. Cela ce traduit, en termes de taille, par des systèmes avec nettement moins d'atomes que des joints de grains de torsion ou de flexion asymétrique. Même si ce type de joint de grains représente seulement une fraction des joints de grains dans un matériau, ils sont souvent observés expérimentalement, ce qui suggère qu'ils sont plus favorables énergiquement par rapport à d'autres types de joints de grains [182].

Les simulations à l'échelle atomique des joints de grains et les études de leurs propriétés sont très nombreuses. Dans la série des métaux hexagonaux, les joints de grains de flexion symétriques du titane, magnésium ou encore du zirconium ont été étudiés [184, 185, 186, 187]. En revanche, aucune étude

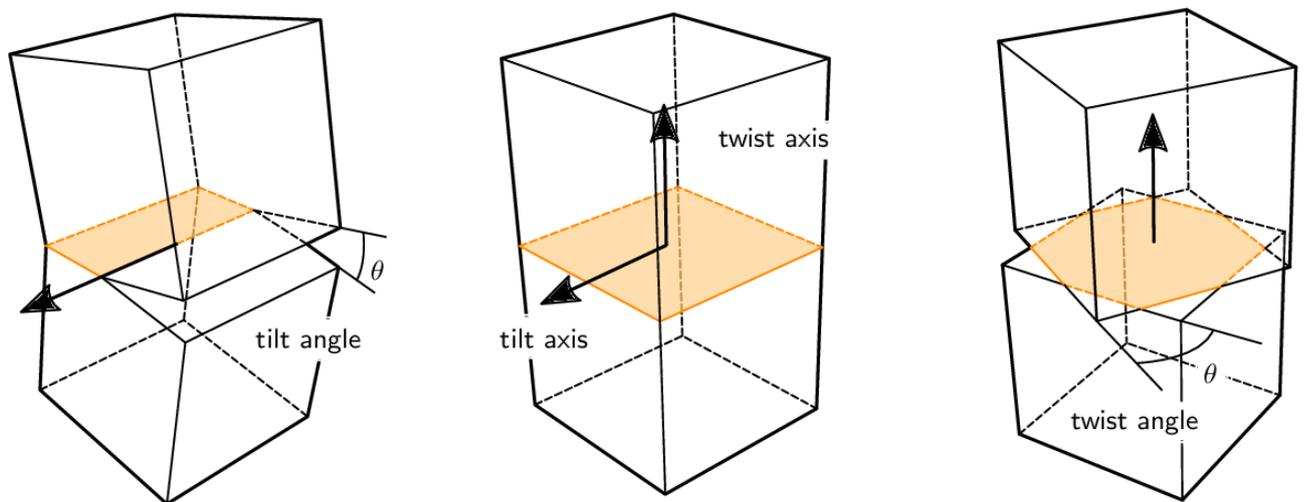


FIGURE 5.11 – Joint de grains de flexion (à gauche), homogène (au milieu) et de torsion (à droite) avec le plan du joint de grains représenté en jaune [183].

exhaustive de ce type de défaut dans le béryllium n'est disponible. On peut néanmoins mentionner, les travaux de Zhu et Chang[188] qui analysent la formation de joints de grains de flexion en simulant un dépôt en phase vapeur par dynamique moléculaire; ainsi que l'article de Kumar *et.al.* [189] qui présente une analyse des volumes d'excès pour quelques macles du béryllium. Dans le cadre des travaux sur les éléments mentionnés ci-avant, les axes de rotation étudiés sont, de manière non exhaustive, $[1\bar{2}10]$, $[0\bar{1}10]$ ou encore $[1\bar{1}00]$. Ce dernier a, par exemple, été récemment étudié dans le magnésium [184]. Les résultats, qui en découlent, ont par ailleurs servi à la validation de la méthodologie de construction des joints présentée ci-après. Quel que soit le type de joints de grains à modéliser, le choix de l'axe de rotation est un critère important. Expérimentalement, l'orientation des grains peut être analysée par EBSD (diffraction d'électrons rétrodiffusés). Les images qui en découlent existent pour le béryllium polycristallin, mais elles ne permettent pas une transcription directe vers le type et l'orientation d'un joint de grains [190, 191]. Néanmoins, de manière qualitative, la cartographie EBSD publiée par Oberkofler *et.al.* [191] permet de mettre en lumière la présence de joints de grains de flexion (grains adjacents à la même colorimétrie). Nous ne disposons donc pas, à l'heure actuelle, de données permettant d'orienter notre étude dans la sélection d'axes de rotation en particulier. La validation de l'approche ayant été faite avec des joints de grains dont l'axe de rotation est suivant la direction $[1\bar{1}00]$, le même axe a été utilisé avec le béryllium métallique. Par ailleurs, des calculs DFT [192] ont montré que la surface (0001) est la surface de plus basse énergie, l'axe $[0001]$ a donc été traité. Enfin, l'axe $[\bar{1}\bar{1}20]$ a également été étudié.

5.3.2 Méthodologie

Cette thèse se focalise sur les joints de grains de flexion symétriques, leur construction puis leur optimisation en potentiel empirique sont explicitées ci-après. L'approche mise en place consiste, pour un axe de rotation et un angle donnés, à rechercher la configuration la plus stable par translation d'un grain par rapport à l'autre. Chaque géométrie est ensuite relaxée en potentiel empirique (ici à l'aide du code LAMMPS [154]). La résultante est l'énergie d'excès en fonction de l'angle de rotation.

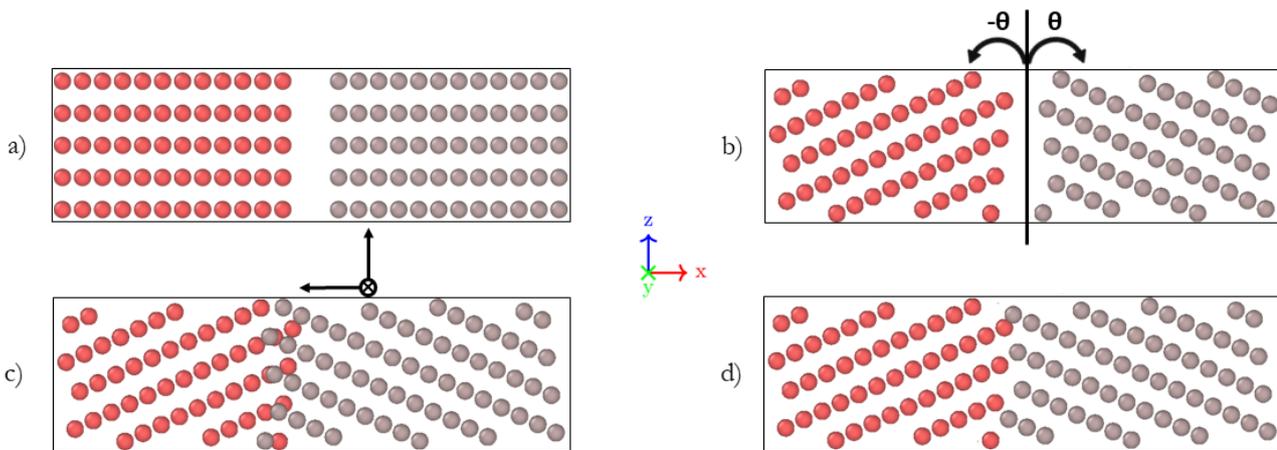


FIGURE 5.12 – Représentation schématique du processus de fabrication du joint de grains.

- (a) construction des deux grains suivant la direction de l'axe de rotation.
- (b) rotation des deux grains.
- (c) translation suivant xyz d'un grain par rapport à l'autre.
- (d) suppression des atomes.

Sur la figure 5.12 sont représentées les différentes étapes pour la construction des joints de grains. Pour ce faire, l'outil *atomsk* a été utilisé [193]. Dans un premier temps, une direction pour la rotation est choisie et les deux grains sont construits de façon à avoir l'axe de rotation suivant l'axe y . La seconde étape consiste à appliquer une rotation des deux grains autour de cet axe. La rotation, d'un angle θ , entraîne un changement de la périodicité suivant l'axe z , il faut donc adapter la taille des grains dans cette direction pour retrouver la périodicité. Sur la figure 5.13 sont représentées les différentes directions possibles dans le plan xz garantissant une périodicité sur la largeur des grains. La périodicité suivant z après cette rotation correspond à la distance entre les deux atomes de béryllium qui forme le vecteur (voir figure 5.13). Le premier grain subit une rotation anti-horaire et le deuxième une rotation horaire (figure 5.12b) conduisant ainsi à un joint de grains symétrique. Les joints de grains asymétriques ne sont périodiques que selon une seule direction, il serait alors nécessaire de construire un système de taille encore plus importante suivant les deux autres directions pour minimiser les effets de surfaces.

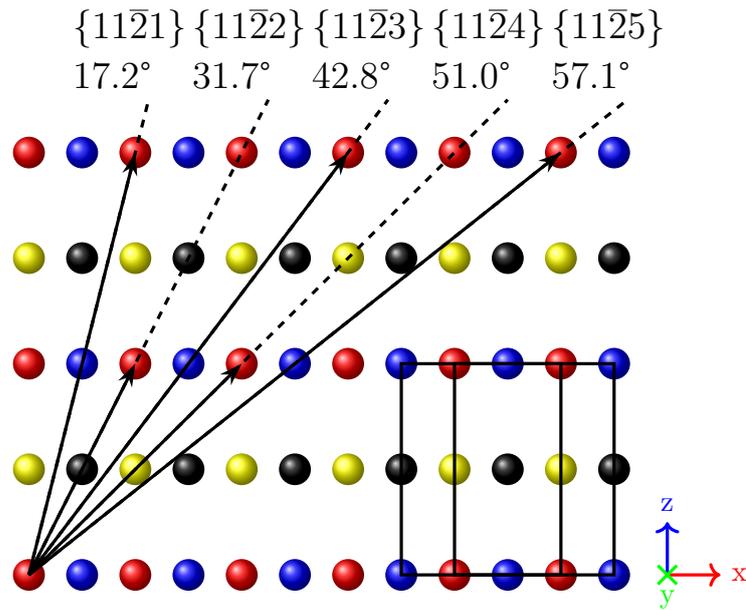


FIGURE 5.13 – Représentation schématique d'un grain de Be : vue du béryllium suivant l'axe y (axe de rotation), correspondant à la direction $[1-100]$. Les lignes pointillées correspondent aux différents plans de coupe, eux-mêmes associés à un angle (propre au béryllium), tandis que les flèches illustrent la périodicité. Les couleurs correspondent aux atomes dans le même plan suivant l'axe y . La maille hexagonale est tracée avec les lignes noires.

Étant donné que l'objectif est de trouver la configuration d'énergie minimale, la troisième étape consistera à traduire dans les trois directions de l'espace le grain de droite par rapport au grain de gauche. Pour ce faire, un des deux grains est successivement traduit suivant un vecteur τ , avec $\tau = \frac{a}{n_1} + \frac{b}{n_2} + \frac{c}{n_3}$, où $n_1^{max} = 5$, $n_2^{max} = 2$ et $n_3^{max} = 5$ (nombres entiers) et \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} les paramètres de maille de la cellule élémentaire du grain pour un angle donné. Par ailleurs, la reconstruction de l'interface est une étape importante dans le processus. En effet, une fois les déplacements effectués, les distances inter-atomiques sont analysées, certains atomes devront être supprimés si la longueur de liaison avec ses atomes premiers voisins est inférieure à une valeur seuil. Ce seuil est également traité comme un paramètre de la méthodologie. À titre d'exemple, pour le béryllium, ce dernier est compris dans l'intervalle 0.5 à 2.15 Å (la longueur de liaison Be-Be minimale est de 2.21 Å). Une distance initiale inférieure à 0.5 Å pourrait poser des problèmes de convergence lors des calculs d'optimisation. Ces différents paramètres permettent, *in fine*, de balayer l'étendue des configurations possibles pour une direction et un angle donnés et ainsi permet de déterminer la configuration d'énergie minimale.

Pour le calcul de relaxation en potentiels empiriques, il y a deux variantes possibles. En effet, l'optimisation du joint de grains peut se faire en considérant ou non une interaction entre les atomes se trouvant aux extrémités de la boîte de simulation, suivant l'axe x . La première approche consiste à faire un calcul avec les trois directions périodiques. Dans ce cas, il y a un joint de grains au centre de

la cellule et un second à son extrémité. Cependant, cette méthode est exploitable uniquement lorsque les deux joints de grains sont identiques. Si tel est le cas, l'énergie d'excès de l'interface est obtenue en soustrayant à l'énergie totale du joint de grains l'énergie du béryllium sans défaut (à nombre identique d'atomes) que l'on divise ensuite par deux fois la surface yz . Dans le cas du béryllium, des tests préliminaires ont montré que pour certains angles les deux joints de grains n'étaient pas équivalents, les extrémités de chaque grains se déformaient pour adopter la configuration du bulk. De plus, pour des petits angles de rotation, l'ensemble du bi-cristal convergeait vers la configuration du volume, sans joints.

Pour ces raisons, une seconde approche a été utilisée : dans ce cas les axes y et z sont maintenus périodiques, alors que l'axe x ne l'est plus. Cela conduit à la création de surfaces. Parallèlement, aux extrémités suivant x , plusieurs plans atomiques sont contraints : les positions atomiques sont figées suivant y et z permettant ainsi de maintenir l'angle de rotation (atomes bleus de la figure 5.14). Le

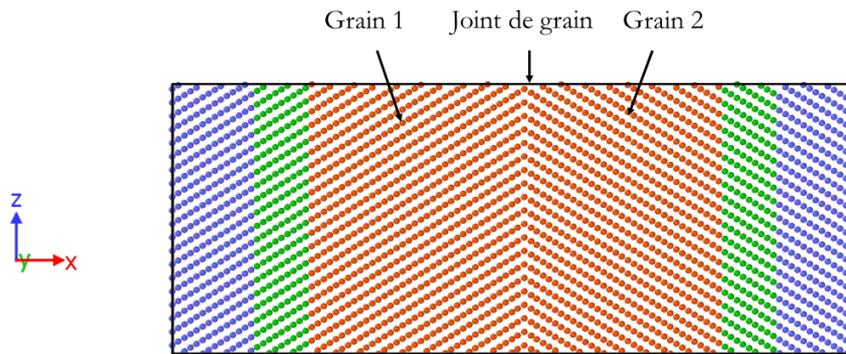


FIGURE 5.14 – Illustration d'un joint de grains avec les atomes en bleu qui représentent les atomes partiellement figés et les atomes en orange, les atomes pris en compte pour le calcul de l'énergie du joint de grains.

fait de laisser un degré de liberté suivant la direction x permet au joint de grains de se dilater pour minimiser les forces et les contraintes. Cependant, avec cette méthode, l'énergie d'excès n'est plus directement accessible du fait de la présence de surfaces. Il est alors nécessaire d'identifier la zone où les influences du joint de grains et des surfaces sont minimales. Cela revient à définir un pourcentage d'atomes de la cellule (atomes rouges de la figure 5.14) à prendre en compte dans le calcul de l'énergie d'interface (ou d'excès).

Des calculs de convergence en fonction du pourcentage d'atomes autour du joint de grains ont montré que la prise en compte d'environ 60 % des atomes permettait d'évaluer correctement l'énergie d'interface (comme on peut le voir sur les tests de convergence, figure 5.15). Cette dernière est calculée

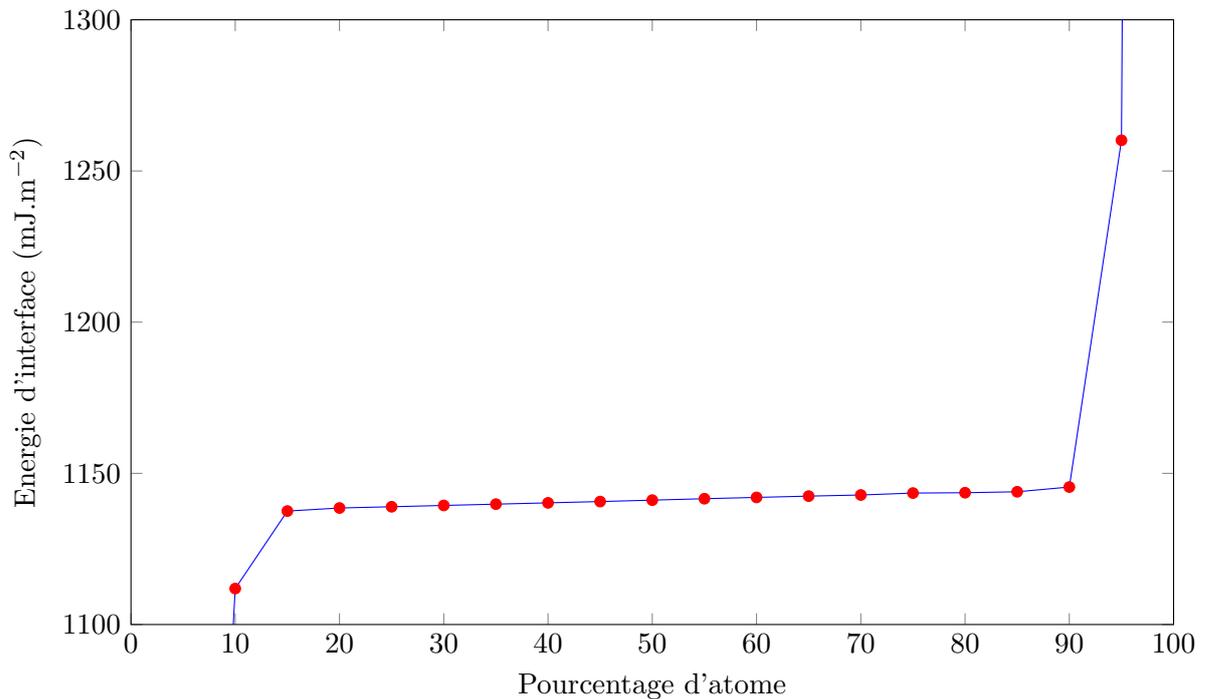


FIGURE 5.15 – Convergence de l'énergie d'interface d'un joint de grains en fonction du pourcentage d'atomes.

de la manière suivante :

$$E_{int} = \frac{1}{S} \sum_{i=1}^N (E_{atome}^i - E_{atome}^{bulk}) \quad (5.1)$$

avec E_{atome} l'énergie de l'atome considéré, S la surface du joint de grains et N le nombre d'atomes pris en compte dans le calcul de l'énergie d'excès. Ce dernier correspond à 60 % du nombre total d'atomes de la cellule. Il varie donc en fonction de la rotation traitée.

5.3.3 Validation de l'approche

Pour s'assurer de la validité du modèle de construction des joints de grains, nous avons reproduit les calculs publiés dans un article de Ni *et al.* [184] qui analyse les joints de grains du magnésium. Ni *et al.* [184] se sont intéressés aux joints de grains de flexion symétriques pour un axe de rotation suivant la direction $[1\bar{1}00]$. Ils ont comparé deux potentiels inter-atomiques différents, celui de Sun *et al.* [27] et celui de Liu *et al.* [194].

Dans ce contexte, les calculs ont été réalisés avec le potentiel utilisé par Sun *et al.*. La comparaison entre nos résultats et ceux de Ni *et al.* est illustrée sur la figure 5.16. On constate un excellent accord entre nos résultats et ceux de Ni. Les écarts d'énergie peuvent s'expliquer par des différences de méthodologie. En effet, pour l'optimisation de chaque structure, ils ont réalisé une première étape de dynamique moléculaire à 1 K (ce qui est étonnant pour des simulations de dynamique moléculaire) à pression nulle pendant 20 ps. La structure obtenue est ensuite minimisée par un algorithme de

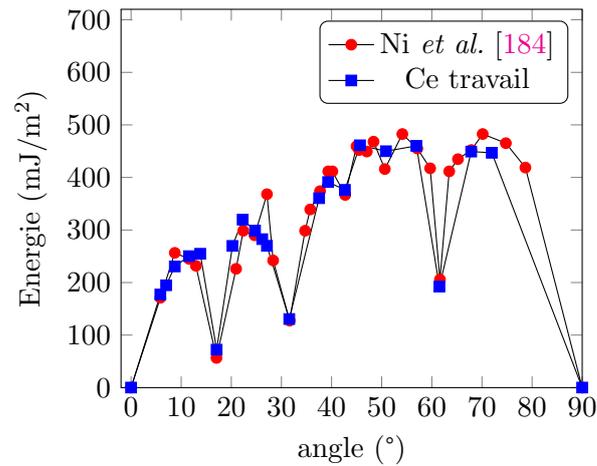


FIGURE 5.16 – Comparaison de l'énergie de joint de grains du Mg-hcp dans la direction $[1\bar{1}00]$ entre ce travail et celui de Ni *et al.* [184].

descente de gradient. Tandis que nos tests préliminaires, avec de la dynamique moléculaire dans les mêmes conditions que Ni *et al.*, n'ont évidemment pas mis en évidence de différence par rapport à une simple minimisation par descente de gradient. De plus, certains détails computationnels n'ont pas été précisés par Ni *et al.*, comme le nombre de plans atomiques figés. L'analyse géométrique a été menée sur les quatre joints de grains publiés par Ni *et al.*. La comparaison des structures géométriques à l'interface de chaque étude montre un accord qualitatif vis-à-vis des motifs obtenus aux joints de grains. Un exemple de cet accord est illustré sur la figure 5.17 avec le joint de grains d'énergie minimale pour une rotation de 32° . Les reproductions de l'évolution de l'énergie d'excès des joints de grains ainsi que de leur géométrie à l'interface valident donc la méthodologie mise au point pour mener à bien l'étude des joints de grains du béryllium.

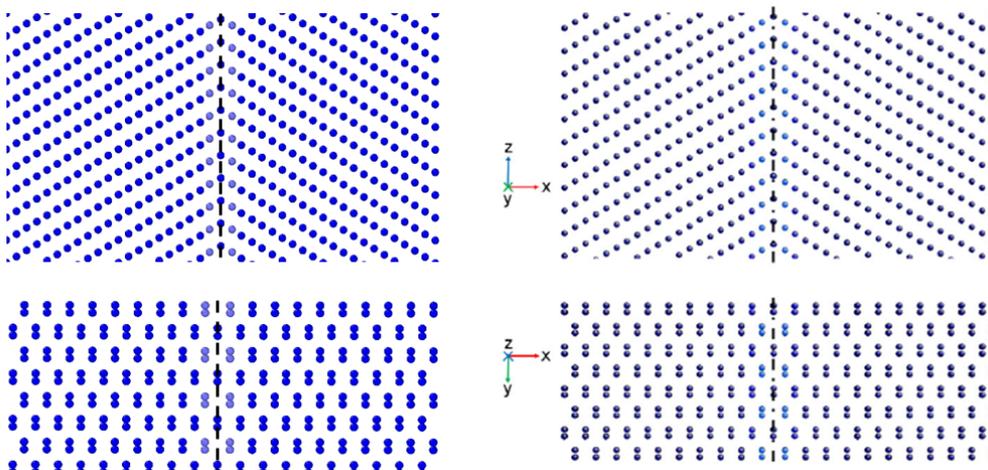


FIGURE 5.17 – Comparaison d'un joint de grains du magnésium pour une rotation de 32° entre celui obtenu pour ce travail (à gauche) et celui de Ni *et al.* [184] (à droite).

5.3.4 Joint de grains du béryllium

Une fois le modèle pour la construction des joints de grains défini, nous pouvons regarder les joints de grains du béryllium. Trois directions pour l'axe de rotation ont été étudiées : $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$. Pour ces trois directions, 21 angles de rotation ont été balayés pour obtenir l'énergie d'excès des joints de grains en fonction de l'angle de rotation. Cette étude a été faite avec les deux potentiels inter-atomique du béryllium disponible dans la littérature, Pot. EAM [35] et Pot. ABOP [36]. Pour certains angles, surtout dans la direction $[\bar{1}\bar{1}20]$, il y a eu des problèmes de convergence. Sur les figures figure 5.18, 5.19 et 5.20 sont donc uniquement représentés les calculs complètement convergés.

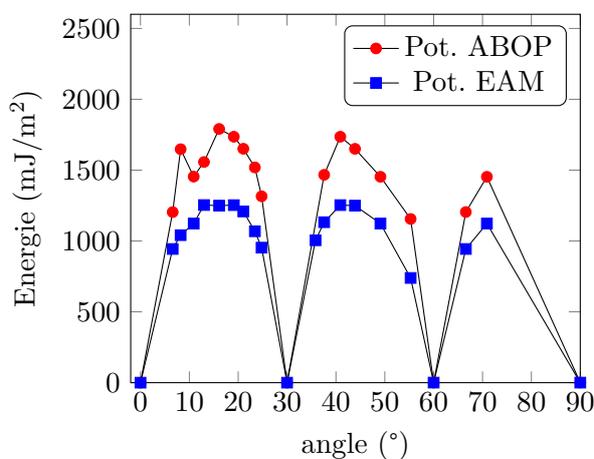


FIGURE 5.18 – Comparaison de l'énergie de joint de grains dans la direction $[0001]$ entre les deux potentiels inter-atomiques.

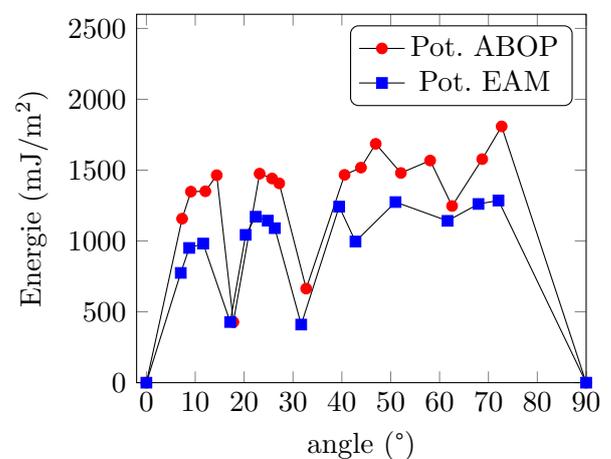


FIGURE 5.19 – Comparaison de l'énergie de joint de grains dans la direction $[1\bar{1}00]$ entre les deux potentiels inter-atomiques.

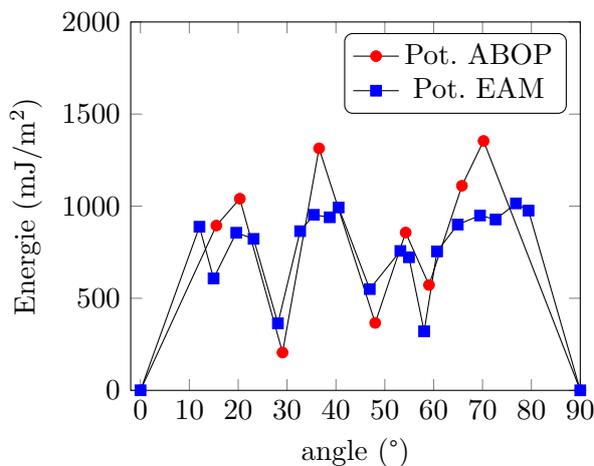


FIGURE 5.20 – Comparaison de l'énergie de joint de grains dans la direction $[\bar{1}\bar{1}20]$ entre les deux potentiels inter-atomiques.

Une première observation est que l'évolution qualitative de l'énergie en fonction de l'angle de rotation est la même pour les deux potentiels. La différence est que l'énergie des joints de grains calculée avec le potentiel ABOP est en moyenne supérieure à celle du potentiel EAM. On peut faire le parallèle avec les travaux de Ni *et al.* [184] qui ont regardé la direction $[1\bar{1}00]$ pour le magnésium et le titane. On retrouve les mêmes angles qui correspondent à des minimums locaux, 17.2° , 31.7° et 42.8° . On remarque que l'énergie de ce dernier est beaucoup plus proche de ce que l'on peut observer dans le titane que le magnésium, pour lequel l'énergie du joint de grains de 42.8° est beaucoup plus faible. Les joints de grains peuvent être classés en trois catégories [195] :

1. Les joints de grains singuliers qui correspondent à des minimums locaux.
2. Les joints de grains vicinaux qui sont proches des minimums locaux ; leurs structures sont proches de celles des joints de grains singuliers auxquels sont superposés des défauts, sous forme de dislocation ou de marche.
3. Finalement, les joints de grains généraux sont ceux avec une énergie d'excès la plus élevée et sont formés d'une succession de défauts.

Dans une maille hcp avec une direction $[0001]$ selon l'axe c , il existe une symétrie de rotation d'ordre trois, ce qui signifie qu'aucun joint de grain singulier n'est présent aux angles de 30° et 60° . En revanche, on peut observer des joints de grain vicinaux autour de ces angles et de ceux de 0° et 90° . Sur la figure 5.21 sont représentés trois joints de grains pour cette direction.

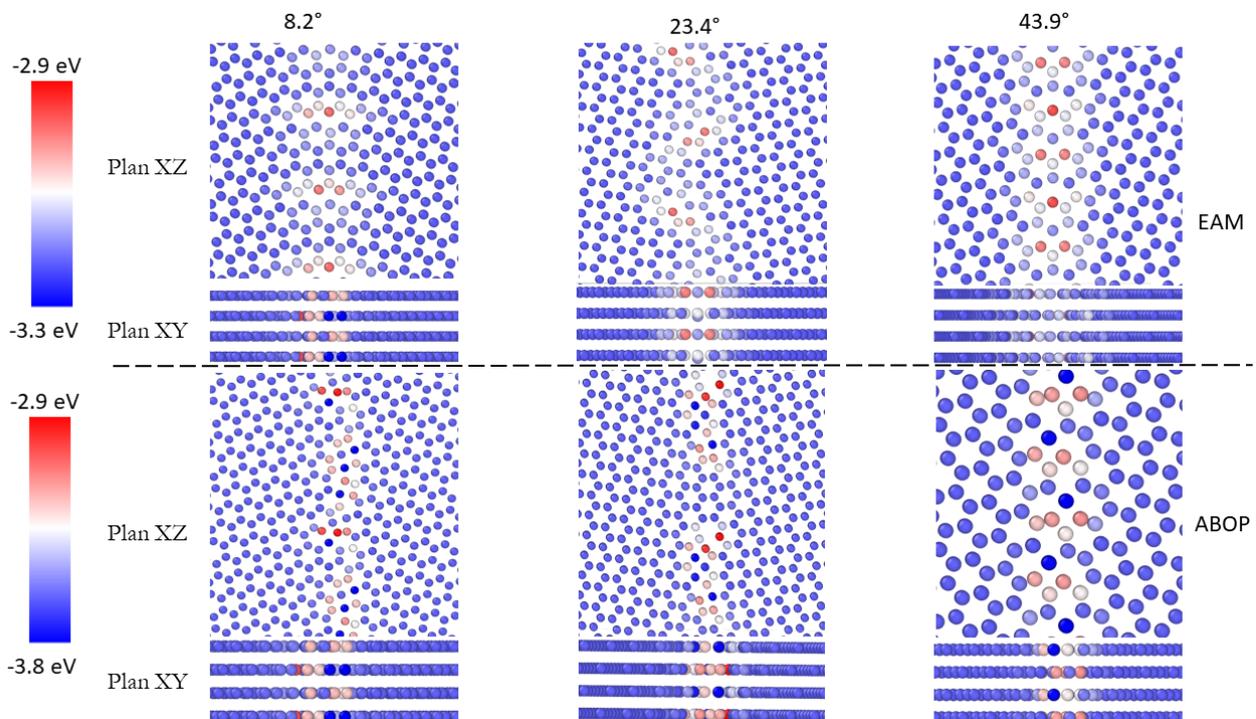


FIGURE 5.21 – Représentation des configurations relaxées de trois angles pour la direction $[0001]$.

Un premier type de joint de grains vicinal est illustré par l'angle 8.2° , pour lequel on observe

une alternance de défauts perpendiculaires à l'axe du joint de grains et des régions sans défauts. Les angles qui possèdent cette configuration sont ceux de 6.6, 8.2, 55.3 et 66.6°, les angles proches de 0° et 60°. Il s'agit aussi des structures qui possèdent les énergies d'interface les plus faibles. Le deuxième type de joint de grains vicinal est illustré sur la figure 5.21, l'angle est alors de 23.4°. On remarque aussi une alternance de défauts avec des régions sans défauts, cependant dans ce cas, les défauts sont plus localisés au niveau de l'interface. Ces structures correspondent aux joints de grains avec un angle proche de 30° (21.1°, 23.4°, 24.8°, 35.8°, 37.6°, 40.9°), avec des énergies en moyenne légèrement supérieures au premier cas. Pour le dernier cas, les joints de grains généraux sont illustrés par l'angle de 43.9°. Ils possèdent une structure avec une alternance de défauts sur toute l'interface, ce sont les structures avec les énergies d'interface les plus importantes.

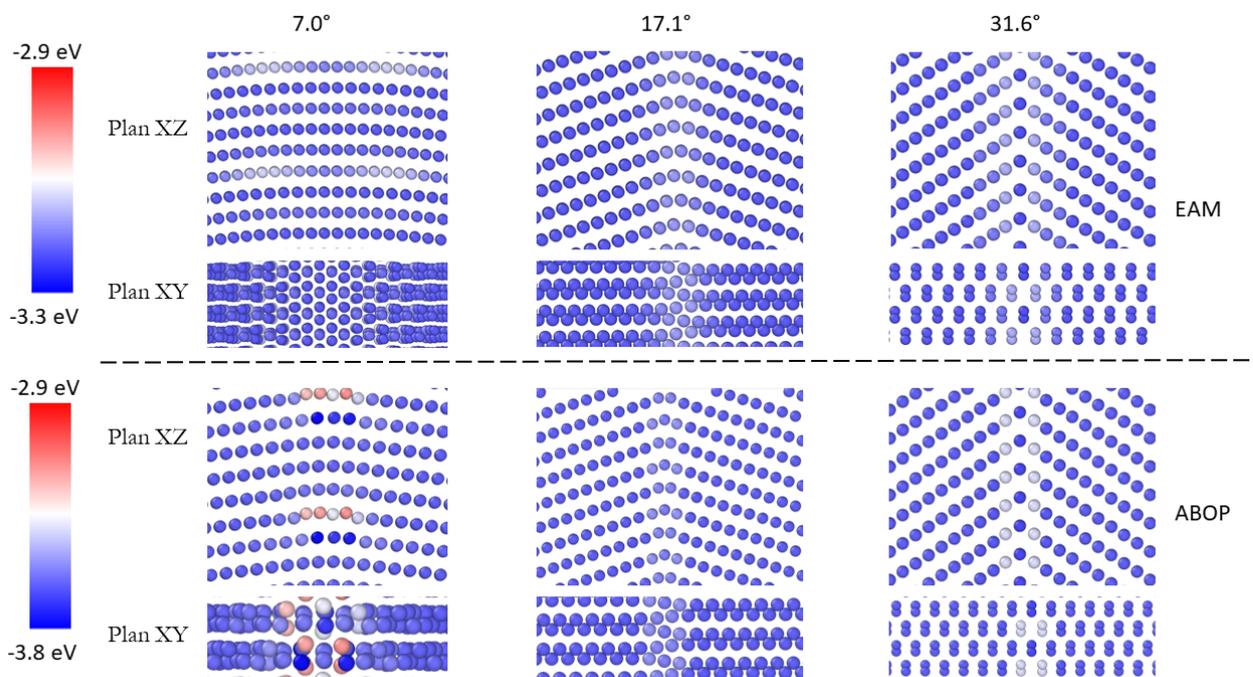


FIGURE 5.22 – Représentation des configurations relaxées de trois angles pour la direction $[1\bar{1}00]$.

Pour la direction $[1\bar{1}00]$, nous pouvons définir quatre types de structures au niveau des joints de grains. Comme pour le cas précédent, on retrouve des joints de grains généraux avec une alternance de motifs, qui correspondent aux structures avec les énergies d'interface les plus importantes. Ensuite, pour les angles de faibles désorientations (7°, 8.7° et 11.6°), on observe une déformation plastique avec un réarrangement des atomes comme on l'observe sur la vue en tranche suivant z de l'angle 7° sur la figure 5.22.

Deux joints de grains singuliers possèdent des énergies d'interfaces significativement plus faibles : l'angle de 31.6° qui correspond à une macle et celui de 17.1° qui pourrait être également assimilé à une macle, cependant, comme on peut le voir sur la vue en tranche, figure 5.22, il y a un glissement en z

entre les deux grains. On observe un très bon accord entre les deux potentiels pour les angles 17.1° , 31.6° . Ces deux joints de grains sont aussi identiques à ceux trouvés par Ni *et al.* sur le magnésium, ce qui pourrait induire que ces joints de grains possèdent des structures relativement stables qui sont partagées entre différentes structures hcp. Pour les angles de faibles désorientations, on observe le même phénomène de déformation plastique même si la réorganisation des atomes suivant z est moins importante. Les autres angles ont, quant à eux, des structures similaires entre les deux potentiels comme on peut l'observer pour la direction $[0001]$.

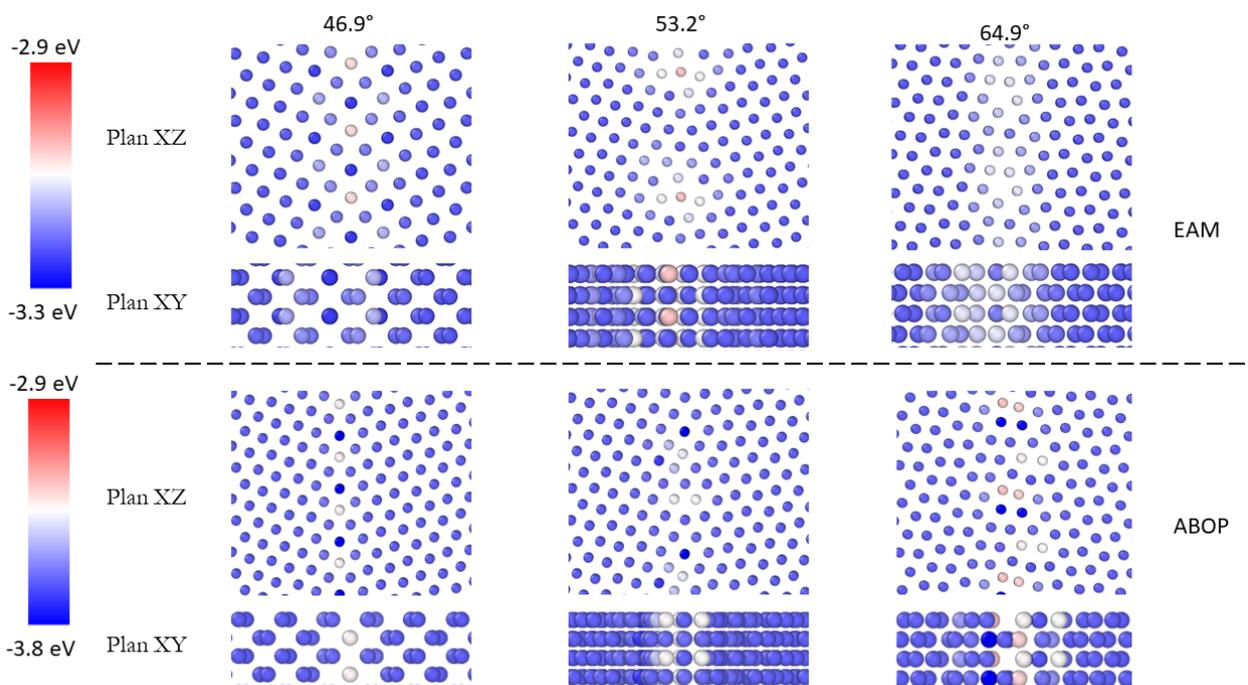


FIGURE 5.23 – Représentation des configurations relaxées de trois angles pour la direction $[\bar{1} \bar{1} 20]$.

Pour finir, trois angles pour la direction $[\bar{1} \bar{1} 20]$ sont représentés sur la figure 5.23 pour les deux potentiels. Les trois minimums à 28.1° , 46.9° et 58° sur la figure 5.20 correspondent à des macles, comme illustré avec l'angle de 46.9° sur la figure 5.23. On distingue ensuite deux types de joints de grains. Les premiers, des joints de grains généraux qui possèdent les énergies les plus élevées : ils correspondent à une alternance de défauts périodiques. Le second type, des joints de grains vicinaux, dont les énergies sont plus faibles que les précédentes, correspondent à des fautes d'empilements dans le plan xz , il s'agit des structures avec des angles proches des trois minimums. La correspondance des structures entre les deux potentiels est bonne pour les angles d'énergie relativement faible et quelques différences sont observées pour les angles avec des énergies plus importantes.

5.4 Ségrégation de l'hydrogène dans les joints de grains du béryllium

5.4.1 Optimisation des joints de grains

Nous venons de voir la grande diversité de joints de grains de flexion symétrique dans notre système Be-hcp. Les simulations en potentiels empiriques nous ont permis de tester et d'optimiser un grand nombre de joints de grains pour trois axes de rotation différents, $[\bar{1} \bar{1}20]$, $[0001]$ et $[1\bar{1}00]$. Faire un travail équivalent en DFT est inconcevable, même dans le cas du béryllium où le nombre d'électrons est faible. Nous avons donc concentré notre étude à un cas particulier afin d'évaluer la faisabilité de simulations DFT pour des joints de grains hcp, mais également évaluer dans un cas particulier les énergies de ségrégation du tritium sur ce joint de grains.

Le choix du grain considéré a été guidé par deux principaux critères : avoir une périodicité de joint de grains relativement petite (afin de limiter la taille du joint de grains le long de l'interface) et s'assurer que le joint de grains possède plusieurs motifs, que ce ne soit pas une simple macle. Parmi toutes les configurations à notre disposition, nous avons donc opté pour le joint de grains d'axe de rotation selon la direction $[\bar{1} \bar{1}20]$ avec un angle de rotation de 64.9° . Nous avons alors utilisé la même méthode de construction que pour LAMMPS, c'est-à-dire nous avons utilisé le code *atomsk* [193], en partant de la maille de Be-hcp optimisée en DFT (la différence étant donc les paramètres de maille optimisés) Pour le modéliser en DFT, nous avons dû réduire la taille du joint afin de nous limiter à une boîte de simulation (optimisée) de 296 atomes. Pour arriver à ce choix, différents tests ont été nécessaires. En effet, contrairement aux simulations avec LAMMPS où la taille du système importe relativement peu et où l'on peut contrôler si le système est périodique ou non selon les directions x, y ou z, nous travaillons obligatoirement avec des boîtes périodiques avec VASP. Le choix d'un système avec du vide (système avec un joint de grains et sous forme de couche) nous a donc été imposé. Plusieurs optimisations ont dû être faites, figure 5.24 : (i) optimiser la taille du vide, afin de limiter les interactions entre les surfaces artificiellement introduites dans la simulation, et (ii) optimiser la taille de chaque grain (à droite et à gauche de l'interface) et en particulier le grain qui sera utilisé pour insérer l'hydrogène.

α) Optimisation du vide : Le premier critère est ainsi l'optimisation de la taille du vide suivant l'axe x pour limiter l'interaction entre un grain et son image périodique. Nous avons donc cherché la taille de vide optimal. Sur la figure 5.25, nous avons représenté l'évolution de l'énergie de notre joint de grains en fonction de la taille du vide. Nous constatons qu'à partir d'une taille de vide de 6 \AA , l'énergie de notre système atteint un plateau. C'est donc ce critère de 6 \AA que nous avons choisi dans la suite de ce travail.

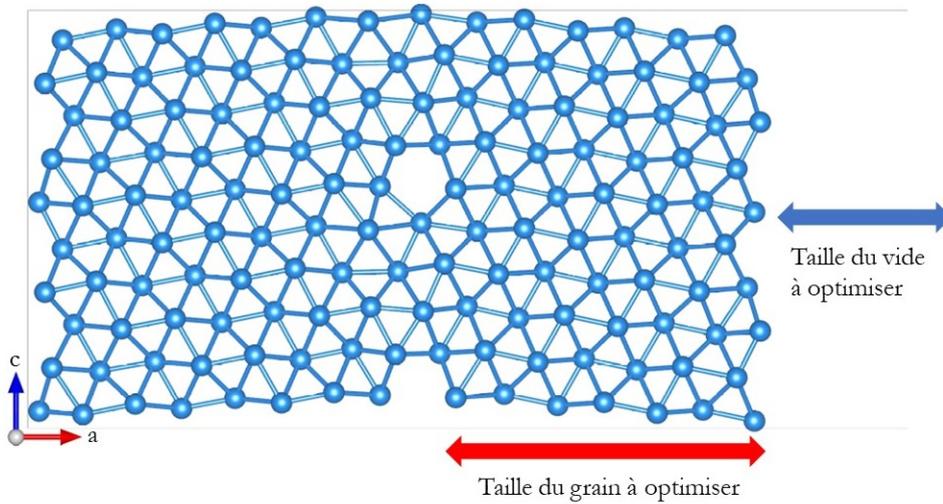


FIGURE 5.24 – Représentation schématique du joint de grains $[\bar{1}\bar{1}20]$.

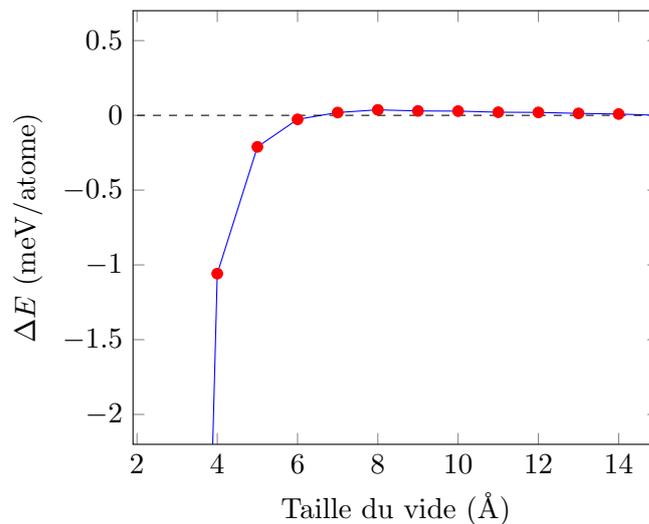
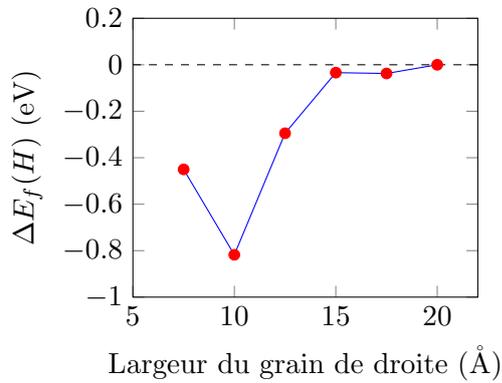


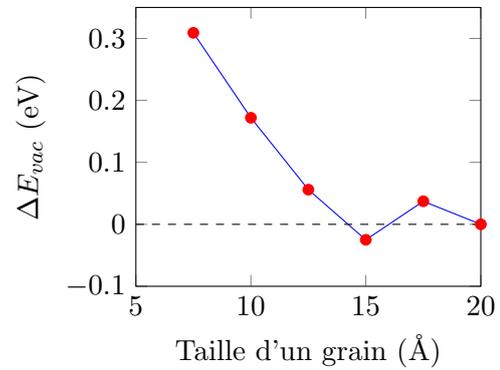
FIGURE 5.25 – Différence d'énergie, $\Delta E(d) = E_{\text{dft}}^{\text{grain}}[d] - E_{\text{dft}}^{\text{grain}}[15\text{\AA}]$, en fonction de la taille du vide.

β) **Optimisation de la taille du grain :** Le second critère concerne la taille de chaque grain qui servira, entre autres, au calcul de l'énergie d'insertion de l'hydrogène. Nous avons choisi de tester deux critères : l'énergie de formation d'une lacune et l'énergie d'insertion de H *au milieu* du grain de gauche, voir figure 5.24. Nous avons calculé l'énergie en fonction de la taille des grains. Sur les figures 5.26a et 5.26b sont représentés les résultats de nos simulations. On constate que pour la lacune ou pour l'hydrogène, l'énergie de formation ou l'énergie d'insertion sont relativement bien convergées ($<10\text{meV}$), lorsque la taille de grain dépasse 15\AA . De manière quantitative, nous trouvons que l'énergie d'insertion de l'hydrogène au centre d'un grain de 20\AA est égale à 1.65 eV ce qui est en excellent accord avec la valeur obtenue sur le volume. La convergence est meilleure dans le cas de l'hydrogène. Cela peut s'expliquer par des effets de relaxation plus importants et une influence des surfaces (libre

et du joint de grains) dans le cas de la lacune que pour H. Dans la suite, le choix de 15 Å a donc été



(a) Différence de l'énergie de formation de H dans le site T en fonction de la taille du joint de grains.



(b) Différence d'énergie de formation d'une lacune en fonction de la taille du joint de grains.

choisi.

γ) Résultat : présentation du joint de grains, comparaison avec la simulation LAMMPS Nous avons ainsi optimisé le joint de grains $[\bar{1} \bar{1}20]$ et comparé la structure relaxée avec VASP à celle obtenue avec LAMMPS. La comparaison est présentée figure 5.27. La structure finale relaxée en DFT est en

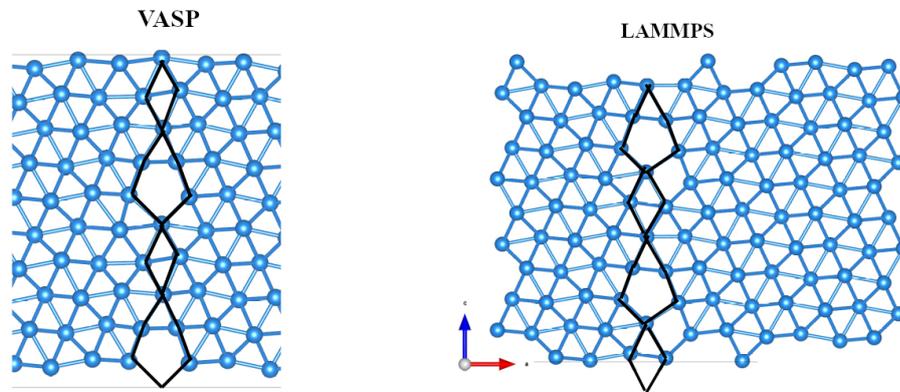


FIGURE 5.27 – Comparaison de la structure du joint de grains optimisée en DFT, à gauche, et avec LAMMPS, à droite.

excellent accord avec celle de LAMMPS. À la fin de la relaxation, on retrouve les deux motifs qui ont été identifiés précédemment et qui nous avaient conduit à choisir ce joint de grains. Dans la suite, c'est ce joint optimisé en DFT qui a été utilisé pour commencer l'étude de la ségrégation de l'hydrogène.

δ) Analyse de la structure Sur la figure 5.28, nous avons tracé la densité de charge électronique, $n(r)$, du joint de grains pour différentes isosurfaces. On retrouve dans la partie "volume" la densité de charge du Be-hcp. Par contre, comme le laissait présager l'analyse géométrique, les motifs présentent des spécificités sur la densité de charge différentes du volume. Ainsi, dans le joint de grains, on identifie

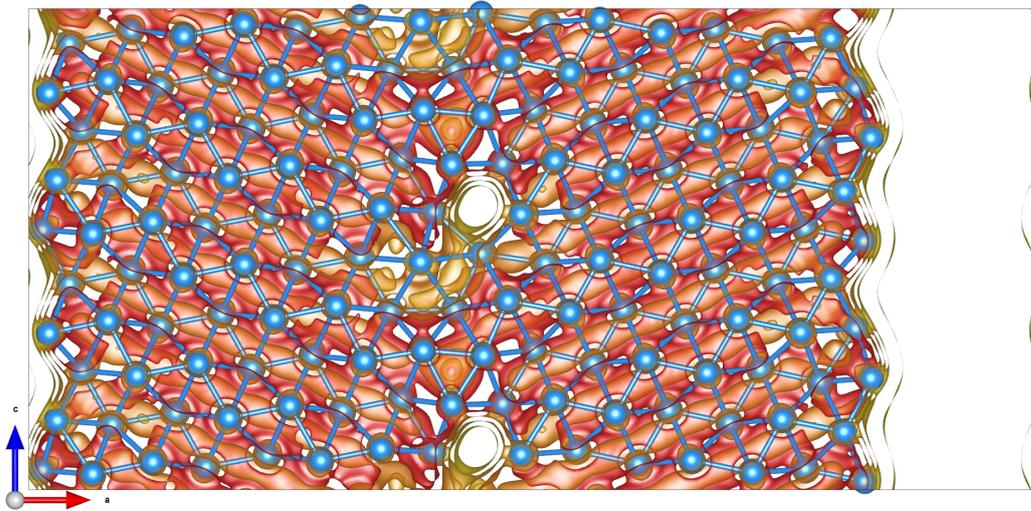


FIGURE 5.28 – Iso-surfaces de densité de charge obtenue sur le joint de grains $[\bar{1} \bar{1} 20]$. Le dégradé rouge vers jaune indique des iso-surfaces de densité de charge de plus en plus faible.

des larges zones dépourvues d'électrons, régions qui correspondent aux motifs. On remarque également qu'ils forment des canaux qui pourraient avoir un rôle dans la diffusion. Si on transpose l'analyse proposée par Tsunoda sur les oxydes [128], on peut s'attendre à ce que ces espaces "vides" d'électrons soient des sites privilégiés pour l'insertion d'interstitiels et en particulier pour l'hydrogène. Ces volumes pourraient être apparentés à des lacunes. Or, les travaux de Ferry [16] ont montré que l'hydrogène avait une grande affinité avec les lacunes et pouvaient former des amas lacune-hydrogènes. Les énergies de piégeage d'un hydrogène sur une lacune a été trouvée égale à 1,24 eV. On s'attend donc à ce que ce type de joints de grains soit des lieux favorisés de ségrégation pour l'hydrogène. Nous allons donc présenter l'étude de la présence de joints de grains sur l'insertion de H.

5.4.2 Insertion de l'hydrogène dans les joints de grains

Si l'identification des sites d'insertion est simple et bien documentée dans les systèmes cristallins et en particulier dans le cas des hcp, l'insertion au voisinage et dans les joints de grains se révèle plus délicate. Nous nous sommes servis de deux approches pour identifier les sites potentiels d'insertion : l'une avec le code *atomsk* en reconstruisant le joints de grains en partant d'une maille primitive où les sites T et O sont remplis avec H, et l'autre en se servant de l'analyse précédente pour identifier quelques sites oubliés. Les sites retenus et testés ont été représentés sur la figure 5.29.

Les résultats des simulations sont représentés sur la figure 5.30, pour les sites de type octaédriques, tétraédriques et dans le joint de grains. L'énergie de référence est celle de H dans le site T, au milieu du grain.

On constate que lorsque l'atome d'hydrogène se rapproche au voisinage du joint de grains, l'énergie d'insertion diminue fortement pour devenir équivalente à l'énergie que l'on observe dans le cas de la

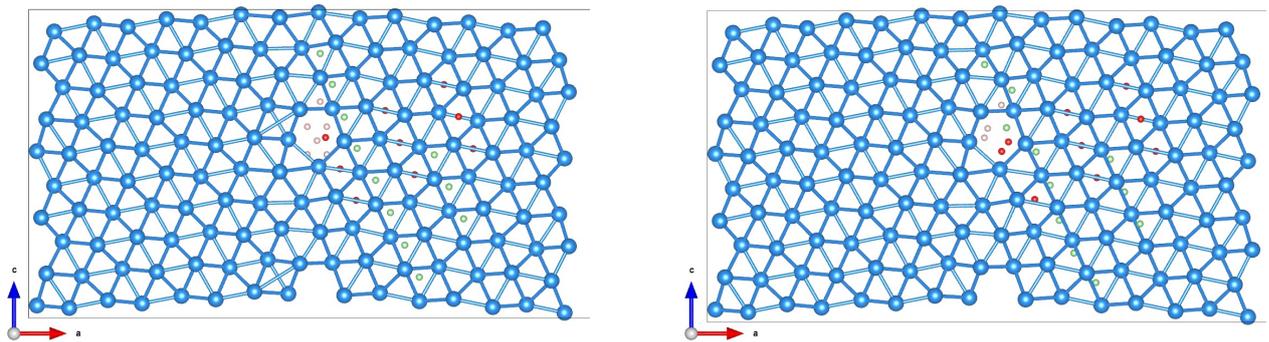


FIGURE 5.29 – Représentation schématique des différents sites d’insertion testés pour l’hydrogène avant (à gauche) et après relaxation (à droite). En rouge les sites de type “octaédrique”, en vert, les sites tétraédriques, et en rose, les sites dans le joint de grains.

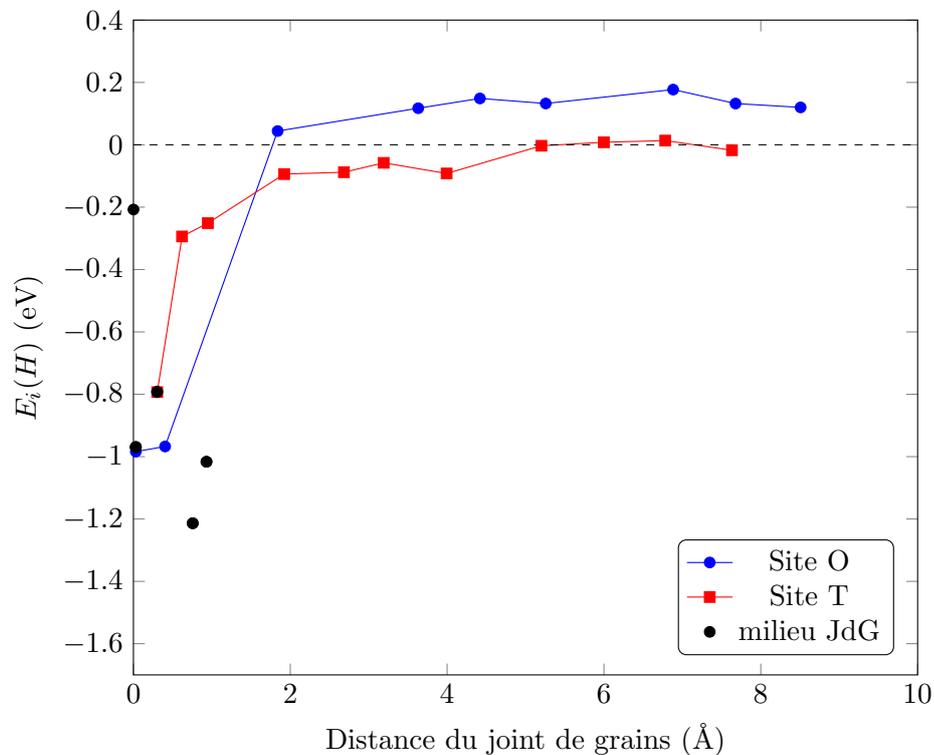


FIGURE 5.30 – Énergie de ségrégation de H dans différents sites d’insertion, la référence étant prise pour H en T au milieu du grain.

ségrégation de l’hydrogène au voisinage d’une lacune (-1.24 eV) [16]. Cette diminution d’énergie, qui peut être vue comme l’énergie de ségrégation, peut ainsi atteindre 1.2 eV dans certains cas. Comme nous l’avons vu lors de l’étude de la densité électronique du joint de grains, les sites dont l’énergie est le plus bas, correspond bien aux régions où la densité est la plus faible.

Ces résultats nous poussent à nous questionner sur le choix du joint de grains. Il faudra confirmer ces résultats dans le cas d’autres joints avec des angles et des orientations différentes.

5.5 Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux joints de grains du béryllium hcp avec une première étude de cas de l'insertion de l'hydrogène dans l'un d'eux. Une précédente thèse ayant fait une étude bibliographique exhaustive des propriétés du béryllium, nous avons uniquement présentés les paramètres de maille et les propriétés électroniques. Nous avons ensuite repris les différents travaux sur l'insertion de l'hydrogène dans le béryllium. La plupart des études s'accordaient sur le fait que les sites stables de l'hydrogène étaient les sites O et BT. Les calculs de vibration et les calculs d'insertion, que nous avons réalisés ici, ont montré que le site BT est en réalité instable. Cependant, le site T se situe à seulement 0.2 Å du site BT. Les sites stables pour l'hydrogène et ses isotopes dans le béryllium sont les sites tétraédriques et les sites octaédriques avec une nette préférence pour T.

Les différentes étapes de la construction d'un joint de grains ont ensuite été détaillées. Cette méthodologie, validée sur des joints de grains du magnésium, a été utilisée pour la construction et l'optimisation de trois familles de joints de grains de flexion symétrique : $[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$. Pour cette étude, deux potentiels ont été comparés. Pour chaque direction, l'énergie d'interface en fonction de l'angle de désorientation a été calculée et analysée pour les deux potentiels. On observe un bon accord entre les deux potentiels. L'analyse de la structure des différents joints de grains a permis de montrer les grandes similarités entre les joints de grains obtenus avec les deux potentiels. L'accord étant plus important pour les angles de faible énergie d'interface.

Par la suite, le joint de grains $[\bar{1}\bar{1}20]$ de rotation de 64.9° a été sélectionné pour une étude plus approfondie en DFT. Après avoir optimisé les caractéristiques du joint de grains, nous avons analysé l'insertion de l'hydrogène dans un joint de grains. L'hydrogène a été inséré dans des sites octaédrique et tétraédrique dans le joint de grains ainsi qu'à différentes distances dans un grain. Les résultats montrent que l'énergie d'insertion de l'hydrogène augmente rapidement en s'éloignant du joint de grain, la différence par rapport à l'énergie d'insertion au centre du grain devient inférieure 0.2 eV à 2 Å du joint de grains. La position de l'hydrogène dans le joint de grains a aussi un impact important sur l'énergie d'insertion, qui peut ainsi être comparable à l'énergie de ségrégation de l'hydrogène dans une lacune. Finalement, les iso-surfaces de densité de charge montrent que l'insertion est favorisée dans les zones de faible densité électronique, un résultat qui reste à confirmer avec l'étude de joints de grains de désorientation différente et d'autres directions.

Ce travail a permis de mettre au point une approche qui doit permettre d'accroître les données concernant la ségrégation de l'hydrogène sur des interfaces de Be. Une étude plus systématique de la ségrégation de l'hydrogène sur d'autres joints de grains doit être faite. La question sera de vérifier et de compléter ces résultats en étudiant d'autres joints de grains avec d'autres orientations et d'autres cœurs de joints de grains. Ces données devraient servir à des approches thermodynamiques afin d'évaluer en températures le taux d'occupation de l'hydrogène et ses isotopes dans les sites.

Conclusions générales et perspectives

Dans le cadre de ses missions, l'IRSN mène des activités de R&D en support à la sûreté de l'installation expérimentale ITER. En effet, il s'agit d'une installation nucléaire de part, essentiellement, l'un des deux éléments combustibles qui est radioactif, le tritium. Cet élément est très mobile et réactif, il est donc important, pour des questions de sûreté, de caractériser ses différentes interactions avec les matériaux de la chambre à vide, en particulier avec celui de la paroi faisant face au plasma, le béryllium. Cette thèse s'est donc intéressée au comportement du tritium au sein de deux défauts "complexes" du béryllium. Il s'agit de l'oxyde de béryllium, car sa formation est attendue du fait de son affinité avec l'oxygène, et des joints de grain du béryllium métallique, défauts intrinsèques au matériau polycristallin.

Une première étude approfondie a permis de faire une revue bibliographique exhaustive des différents travaux théoriques et expérimentaux sur l'oxyde de béryllium. Les principales propriétés de l'oxyde ont été évoquées, les données structurales, les énergies de formation et de cohésion ainsi que les propriétés électroniques, élastiques, vibrationnelles et thermodynamiques. Une méthodologie, basée sur les fonctionnelles PBE et SCAN, a été ensuite utilisée afin de reproduire les propriétés énoncées précédemment. Ces travaux ont permis de mettre en évidence un réel apport de la fonctionnelle SCAN sur les propriétés électroniques et les données énergétiques, tandis qu'aucun impact significatif n'a été observé sur les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques privilégiant ainsi l'utilisation de la PBE pour leurs évaluations.

À l'aide de cette méthodologie, la solubilité et la diffusivité des différentes formes de l'hydrogène (H^0 , H^+ , H^- et H_2) ainsi que l'effet de l'isotope dans l'oxyde de béryllium ont pu être étudiés. L'étape clé dans la détermination de ces grandeurs a été l'identification des sites interstitiels stables. Notre travail a permis de confirmer la position des sites les plus stables pour chaque état de l'hydrogène (atomique, chargé, moléculaire). Néanmoins, nos calculs ont remis en cause la stabilité de certains minima locaux : il s'agit du site E pour H^0 et des sites BC_b et T_{Be} pour H^+ . *A contrario*, notre analyse a identifié un site stable supplémentaire, de grande multiplicité, pour H^+ . La connaissance des sites d'insertion est en premier lieu nécessaire pour calculer la solubilité de l'hydrogène en fonction de sa forme chimique et de ses isotopes. L'effet isotopique sur la solubilité est très faible, même si dans l'absolu il tend à l'augmenter ($[T] > [D] > [H]$). Cependant, les solubilités calculées dans le béryllium sans défaut sont très inférieures à la donnée expérimentale. Malgré ce désaccord, nos travaux tendent

à confirmer que l'hydrogène devrait se trouver sous la forme de cation ou d'anion dans l'oxyde de béryllium. Par ailleurs, un calcul illustratif a montré que l'énergie du niveau de Fermi avait un effet important sur la solubilité des formes chargées de l'hydrogène. De ce fait, outre la présence de défauts extrinsèques, la prise en compte des défauts intrinsèques pourrait impacter le niveau de Fermi et donc par voie de conséquence la solubilité de l'hydrogène. En termes de perspectives, il s'agira alors de déterminer les propriétés thermodynamiques des défauts ponctuels intrinsèques tels que ceux de Schottky, les paires de Frenkel, les anti-sites ou encore les lacunes sachant que ces deux derniers peuvent être chargés. Dans un second temps, la capitalisation de ces données pourra se faire au travers un modèle thermodynamique s'inspirant de celui construit par Somjit *et al.* pour traiter l'hydrogène dans Al_2O_3 [196].

D'autre part, la connaissance des sites d'insertions nous a permis d'identifier les chemins de migration de l'hydrogène atomique et moléculaire dans l'oxyde. Une fois les énergies d'activation et les fonctions de partitions (minima et états de transition) connues, les coefficients de diffusion ont été établis à l'aide d'équations formelles et d'un Monte-Carlo cinétique. À l'inverse de la solubilité, la diffusivité calculée est supérieure à celle mesurée expérimentalement, et ce, quelle que soit la forme chimique, l'isotope ou l'état de charge de l'espèce diffusive. Néanmoins, malgré le fait que ces expériences aient été menées sur des échantillons monocristallins, une incertitude demeure sur la forme du tritium diffusant dans le matériau. Au-delà de ce constat, nos calculs montrent que la diffusivité est fortement anisotrope avec une direction préférentielle de diffusion variant en fonction de la forme de l'hydrogène. Pour aller plus loin, l'évaluation des coefficients de diffusion effectifs pourrait prendre en compte le piégeage de l'hydrogène par les lacunes. Le modèle à mettre en œuvre pourrait s'inspirer de ceux dérivant du modèle d'Oriani [197] ou alors se baser sur des codes modélisant le transport de cluster [198]. Cela impliquerait alors d'étudier le multi-piégeage dans une mono-lacune pour différents états de charge. Enfin, un constat marquant est que la diffusivité théorique dans l'oxyde est du même ordre de grandeur que dans le métal, ce qui ne va pas dans le sens d'un comportement propice à agir comme une barrière face aux isotopes de l'hydrogène.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée à la caractérisation des joints de grains dans le béryllium métallique puis à l'étude de la ségrégation de l'hydrogène dans l'une des structures identifiées. L'exploration des structures s'est focalisée sur les joints de grains de flexion symétriques : trois axes de rotation ont été choisis $-[0001]$, $[1\bar{1}00]$ et $[\bar{1}\bar{1}20]$ pour lesquels un grand nombre d'angles ont été étudiés. L'optimisation des structures générées a été réalisée en potentiel empirique. Les deux potentiels testés fournissent des joints de grains de morphologie semblable ainsi que des évolutions d'énergie d'interface de même tendance. Par la suite, le joint de grains $[\bar{1}\bar{1}20]$ de rotation 64.9° a été sélectionné pour une étude approfondie de la ségrégation de l'hydrogène à l'interface. En amont, quelques propriétés du béryllium métallique ont été réévaluées en DFT afin d'établir une référence commune. Il en ressort que, au sujet des sites d'insertion de l'hydrogène (et de leur énergie de formation), que le site

BT communément établi comme étant le minimum global, est en réalité un point-selle. Le site le plus stable étant de symétrie tétraédrique. Néanmoins, ce résultat est à nuancer au regard des distances ($\approx 0.2 \text{ \AA}$) et de la différence d'énergie ($\approx 5 \text{ meV}$) séparant les deux sites. De cette étude exploratoire, les conclusions suivantes peuvent être établies : la zone préférentielle de ségrégation de l'hydrogène correspond à celle de faible densité électronique et les énergies associées sont similaires à celle que l'on obtient lors du piégeage dans une mono-lacune ($\approx -1.2 \text{ eV}$). Enfin, l'influence du défaut (joint) sur l'énergie d'insertion reste localisée dans son voisinage proche ($< 2 \text{ \AA}$). Ces conclusions seront néanmoins à consolider en menant le même type d'analyse sur des joints de grains de désorientation différente établis à partir d'autres axes de flexion. Il sera également nécessaire d'étudier la stabilité de chaque configuration en analysant l'évolution de l'énergie d'excès en fonction de translations dans le plan de joint (surface d'énergie potentielle $E_{int}(y, z)$); cela afin de mettre en lumière un éventuel caractère méta-stable qui pourrait mener à des morphologies ayant plus de défauts à l'interface. Au-delà de ces quelques perspectives, la diffusivité au sein des joints devra être analysée pour répondre à une des questions initialement posées par le sujet de thèse, à savoir, si ce type de défaut agit en tant que piège ou comme chemin de fuite pour le tritium. À ce titre, une récente étude sur le nickel a montré une inhibition de la diffusivité de l'hydrogène pour de faibles angles de rotation tandis qu'à l'inverse les joints de grains formeraient des chemins de fuite aux angles plus élevés [199].

Pour finir, l'obtention des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde de béryllium répond pleinement à un des objectifs à l'origine de ces travaux de thèse. En effet, ces données pourront être intégrées dans un code de chimie-transport pour ainsi commencer la validation des modèles liés à l'oxyde de béryllium en simulant notamment les spectres de désorption thermique du deutérium implanté dans l'oxyde de béryllium. De même, la poursuite de l'acquisition de données sur la ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains permettra à terme d'étendre les modèles au piégeage dans le béryllium métallique polycristallin [200].

Bibliographie

- [1] A. S. Eddington. The Internal Constitution of the Stars. *Nature*, 106 :14–20, 1920. (cité page 8)
- [2] M. Kalinowski and L. Colschen. International Control of Tritium to Prevent Horizontal Proliferation and to Foster Nuclear Disarmament. *Sci. Glob. Secur.*, 5 :131–203, 1995. (cité page 8)
- [3] J. Ongena, R. Koch, R. Wolf, and H. Zohm. Magnetic-confinement fusion. *Nat. Phys.*, 12 :398–410, 2016. (cité page 9)
- [4] Site d'ITER. <https://www.iter.org/>. Consulté le 08/08/2022. (cité page 9, 10, 12)
- [5] R. Betti and O. Hurricane. Inertial-confinement fusion with lasers. *Nat. Phys.*, 12 :435–448, 2016. (cité page 9)
- [6] R. J. Hawryluk, S. Batha, W. Blanchard, M. Beer, et al. Fusion plasma experiments on TFTR : A 20 year retrospective. *Phys. Plasma*, 5(5) :1577–1589, 1998. (cité page 9)
- [7] A. R. Raffray, B. Calcagno, P. Chappuis, Z. Fu, A. Furmanek, C. Jiming, D.-H. Kim, S. Khomiakov, A. Labusov, A. Martin, M. Merola, R. Mitteau, S. Sadakov, M. Ulrickson, and F. Zacchia. The ITER blanket system design challenge. *Nucl. Fusion*, 54(3) :033004, 2014. (cité page 12)
- [8] M. T. Pavlova, P. Wambach, and D. W. Harvey. Preliminary Results on the Solubility, Diffusion and Permeability of Hydrogen Isotopes in Potential Fusion Reactor Ceramics. Technical Report Report, Oak Ridge National Laboratory, 1998. (cité page 13, 48)
- [9] R. Aymar, P. Barabaschi, and Y. Shimomura. The ITER design. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 44(5) :519–565, 2002. (cité page 13)
- [10] M. Barrachin, A. Bentaib, F. Viot, B. Piar, N. Girault, and A. Bleyer. Activités du SAG en support à la sûreté de l'installation expérimentale ITER. Séminaire SAG, 2019. (cité page 13)
- [11] K. Sugiyama, J. Roth, A. Anghel, C. Porosnicu, M. J. Baldwin, R. P. Doerner, K. Krieger, and C. P. Lungu. Consequences of deuterium retention and release from be-containing mixed materials for iter tritium inventory control. *J. Nucl. Mater.*, 415 :S731–S734, 2011. (cité page 13)

- [12] M. J. Baldwin, K. Schmid, R. P. Doerner, A. Wiltner, R. Seraydarian, and Ch. Linsmeier. Composition and hydrogen isotope retention analysis of co-deposited C/Be layers. *J. Nucl. Mater.*, 337-339 :590–594, 2005. (cité page 13)
- [13] X. Bonnin, E. A. Hodille, N. Ning, C. Sang, and C. Grisolia. Rate equations modeling for hydrogen inventory studies during a real tokamak material thermal cycle. *J. Nucl. Mater.*, 463 :970–973, 2015. (cité page 13)
- [14] D. Matveev, M. Wensing, L. Ferry, F. Viot, M. Barrachin, Y. Ferro, and Ch. Linsmeier. Reaction-diffusion modeling of hydrogen transport and surface effects in application to single crystalline Be. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 430 :23, 2018. (cité page 13)
- [15] G. R. Longhurst, J. L. Jones, and B. J. Merrill. Tritium migration analysis program, version 4. *developed at E.G. & G., I.N.E.L., EGG-FSP-10315*. (cité page 13, 76)
- [16] L. Ferry. Contribution à l'étude du comportement du tritium dans le béryllium (contexte ITER). *PhD thesis, Aix-Marseille Université (IRSN)*, 2017. (cité page 13, 43, 106, 107, 108, 109, 124, 125)
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964. (cité page 16, 17)
- [18] W. Khon and J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 4A(20) :A1133, 1965. (cité page 18)
- [19] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048–5079, 1981. (cité page 20)
- [20] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23(5) :542–548, 1927. (cité page 20)
- [21] E. Fermi. Zur Wellenmechanik des Stoßvorganges. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 40 :399–402, 1927. (cité page 20)
- [22] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566–569, 1980. (cité page 20)
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58(8) :1200–1211, 1980. (cité page 20)
- [24] J. P. Perdew. Generalized gradient approximations for exchange and correlation : A look backward and forward. *Physica B*, 172(1) :1–6, 1991. (cité page 20)
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996. (cité page 21)

- [26] J. Gräfenstein, D. Izotov, and D. Cremer. Avoiding singularity problems associated with meta-GGA (generalized gradient approximation) exchange and correlation functionals containing the kinetic energy density. *J. Chem. Phys.*, 127(21) :214103, 2007. (cité page 21)
- [27] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew. Strongly constrained and appropriately normed semi-local density functional. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :036402, 2015. (cité page 21, 115)
- [28] W. Setyawan and S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.*, 49 :299–312, 2010. (cité page 22)
- [29] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188, 1976. (cité page 22, 23)
- [30] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, 1979. (cité page 25)
- [31] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11) :7892, 1990. (cité page 25)
- [32] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999. (cité page 25)
- [33] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29 :6443–6453, 1984. (cité page 25, 26)
- [34] D. W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42 :9458–9471, 1990. (cité page 25)
- [35] A. Agrawal, R. Mishra, L. Ward, K. M. Flores, and W. Windl. An embedded atom method potential of beryllium. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21(8) :085001, 2013. (cité page 25, 103, 105, 106, 117)
- [36] C. Bjorkas, N. Juslin, H. Timko, K. Vortler, K. Nordlund, K. Henriksson, and P. Erhart. Interatomic potentials for the Be-C-H system. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 :445002, 2009. (cité page 25, 103, 106, 117)
- [37] M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes. The embedded-atom method : a review of theory and applications. *Mater. Sci. Rep.*, 9(7) :251–310, 1993. (cité page 26)
- [38] P. M. Morse. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.*, 34 :57–64, 1929. (cité page 26, 27)
- [39] A. F. Voter. Embedded atom method potentials for seven FCC metals : Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, and Al. *Los Alamos Unclassified Technical Report*, LA-UR-93-3901, 1993. (cité page 26)
- [40] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B : Condens. Matter*, 37(12) :6991–7000, 1988. (cité page 27)

- [41] N. M. Pankove, J. I. Johnson. *Hydrogen in Semiconductors*, volume 34. 1991. (cité page 31)
- [42] C. G. Van De Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1012, 2000. (cité page 31, 32)
- [43] F. Bruneval, C. Varvenne, J.-P. Crocombette, and E. Clouet. Pressure, relaxation volume, and elastic interactions in charged simulation cells. *Phys. Rev. B*, 91 :024107, 2015. (cité page 33)
- [44] H.-P. Komsa, T. T. Rantala, and A. Pasquarello. Finite-size supercell correction schemes for charged defect calculations. *Phys. Rev. B*, 86(4), 2012. (cité page 34)
- [45] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle. Electrostatic interactions between charged defects in supercells. *Phys. Status Solidi B*, 248 :1067–1076, 2011. (cité page 34)
- [46] 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, 2013. (cité page 35, 81)
- [47] D. M. Barnett. The precise evaluation of derivatives of the anisotropic elastic Green's functions. *Phys. Status Solidi B*, 49 :741–748, 1972. (cité page 35)
- [48] A. Togo and I. Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108 :1–5, 2015. (cité page 36, 76)
- [49] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen. Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. *World Sci.*, pages 385–404, 1998. (cité page 38)
- [50] H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 3(2) :107, 1935. (cité page 40)
- [51] R. T. Dallas. Diffusivity and derivatives for interstitial solutes : activation energy, volume, and elastodiffusion tensors. *Philos. Mag.*, 96(26) :2714–2735, 2016. (cité page 41)
- [52] U. Landman and M. F. Shlesinger. Stochastic theory of multistate diffusion in perfect and defective systems. I. Mathematical formalism. *Phys. Rev. B*, 19 :6207–6219, 1979. (cité page 41)
- [53] P. Gasca. *Zirconium-modélisation ab initio de la diffusion des défauts ponctuels*. PhD thesis, Lille 1, 2010. (cité page 44)
- [54] J. J. Licari and L. R. Enlow. 2 - Substrates. *Hybrid Microcircuit Technology Handbook (Second Edition)* :32 – 62, 1998. (cité page 48)
- [55] R. C. Ropp. Group 16 (O, S, Se, Te) Alkaline Earth Compounds. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, pages 105–197, 2013. (cité page 48)
- [56] G. A. Slack and S. B. Austerman. Thermal Conductivity of BeO Single Crystals. *J. Appl. Phys.*, 42 :4713–4717, 1971. (cité page 48)

- [57] G. Xiao-Ju, X. Bo, L. Zhong-Yuan, Y. Dong-Li, H. Ju-Long, and G. Li-Cong. Theoretical Hardness of Wurtzite-Structured Semiconductors. *Chin. Phys. Lett.*, 25 :2158–2161, 2008. (cité page 48)
- [58] F. H. Norton. Pure beryllium oxide as a refractory. *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 :242–245, 1947. (cité page 48)
- [59] U. D. Wdowik. Structural stability and thermal properties of BeO from the quasiharmonic approximation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 :045404, 2010. (cité page 48, 49)
- [60] J. J. Petrovic and C. L. Haertling. *Beryllium Oxide (BeO) Handbook*. 2020. (cité page 48)
- [61] J. H. Yum, J. Oh, T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, G. Bersuker, and S. K. Banerjee. Comparative study of SiO₂, Al₂O₃, and BeO ultrathin interfacial barrier layers in Si metal-oxide-semiconductor devices. *Act. Passive Electron. Compon.*, 2012 :7, 2012. (cité page 48)
- [62] D. Vaden, S. X. Li, B. R. Westphal, K. B. Davies, T. A. Johnson, and D. M. Pace. Scale liquid cadmium cathode experiments. *Nucl. Technol.*, 162 :124–128, 2008. (cité page 48)
- [63] I. E. Campbell and N. H. Nachtrieb. High-temperature technology. *Phys. Today*, 9(9) :30–32, 1956. (cité page 48)
- [64] G. R. Longhurst, K. Tsuchiya, C. H. Dorn, S. L. Folkman, T. H. Fronk, M. Ishihara, H. Kawamura, T. N. Tranter, R. Rohe, M. Uchida, and E. Vidal. Managing Beryllium in Nuclear Facility Applications. *Nucl. Technol.*, 176(3) :430–441, 2011. (cité page 48)
- [65] K. Li, L. Qian, X. Li, Y. Ma, and W. Zhou. BeO utilization in reactors for the improvement of extreme reactor environments - A Review. *Front. Energy Res.*, 9 :669832, 2021. (cité page 48)
- [66] H. A. Wriedt. The Be-O (Beryllium-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6 :553–558, 1985. (cité page 49)
- [67] JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 404, 1998. (cité page 49, 60, 63, 64, 65, 152)
- [68] C. Makepeace, C. Pardanaud, P. Roubin, I. Borodkina, C. Ayres, P. Coad, A. Baron-Wiechec, I. Jepu, K. Heinola, A. Widdowson, S. Lozano-Perez, and J.E.T. Contributors. The effect of beryllium oxide on retention in JET ITER-like wall tiles. *Nucl. Mater. Energy.*, 19 :346–351, 2019. (cité page 49)
- [69] M. Kumar, C. Makepeace, C. Pardanaud, Y. Ferro, E. Hodille, C. Martin, P. Roubin, A. Widdowson, T. Dittmar, C. Linsmeier, C. P. Lungu, C. Porosnicu, I. Jepu, P. Dinca, M. Lungu, O. G. Pompolian, and Jet Contributors. Identification of BeO and BeO_xD_y in melted zones of the JET Be limiter tiles : Raman study using comparison with laboratory samples. *Nucl. Mater. Energy.*, 17 :295, 2018. (cité page 49)

- [70] A. L. Ivanovskii, I. R. Shein, Y. N. Makurin, V. S. Kiiiko, and M. A. Gorbunova. Electronic structure and properties of beryllium oxide. *Inorg. Mater.*, 45 :223, 2009. (cité page 50)
- [71] N. N. Sirota, A. M. Kuzmina, and N. S. Orlova. Debye-Waller Factors and Elastic Constants for Beryllium Oxide at Temperatures between 10 and 720 K (I). Anisotropy of Ionic Mean-Square Displacements. *Cryst. Res. Technol.*, 27 :703–709, 1992. (cité page 51, 59, 61, 150)
- [72] Yu. M. Kozlovskii and S. V. Stankus. Thermal expansion of beryllium oxide in the temperature interval 20–1550°C. *High Temp.*, 52 :536–540, 2014. (cité page 51)
- [73] I. K. Suh, H. Ohta, and Y. Waseda. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction. *J. Mater. Sci.*, 23 :757–760, 1988. (cité page 51)
- [74] P. Gordon. A High Temp. Precision X-Ray Camera : Some Measurements of the Thermal Coefficients of Expansion of Beryllium. *J. Appl. Phys.*, 20 :908–917, 1949. (cité page 51, 104)
- [75] M. Arrigoni and G. K. H. Madsen. Comparing the performance of LDA and GGA functionals in predicting the lattice thermal conductivity of III-V semiconductor materials in the zinc-blende structure : The cases of AlAs and BAs. *Comput. Mater. Sci.*, 156 :354–360, 2019. (cité page 51)
- [76] M. De La Pierre, R. Orlando, L. Maschio, K. Doll, P. Ugliengo, and R. Dovesi. Performance of six functionals (LDA, PBE, PBESOL, B3LYP, PBE0, and WC1LYP) in the simulation of vibrational and dielectric properties of crystalline compounds. the case of forsterite Mg_2SiO_4 . *J. Comput. Chem.*, 32(9) :1775–1784, 2011. (cité page 51)
- [77] J. Byggmästar, E. A. Hodille, Y. Ferro, and K. Nordlund. Analytical bond order potential for simulations of BeO 1D and 2D nanostructures and plasma-surface interactions. *J. Phys. : Condens. Matter*, 30 :135001, 2018. (cité page 52, 53, 55, 59, 60, 62, 105, 149)
- [78] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson. Commentary : The Materials Project : A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Mater.*, 1(1) :011002, 2013. (cité page 52, 55, 57, 59, 60, 62, 63, 149)
- [79] V. B. Parker. The enthalpies of formation of BeO(c) and BeF₂(c). *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 77A :227–235, 1973. (cité page 52, 59)
- [80] A. J. Cinthia, G. S. Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti. Structural, electronic and mechanical properties of alkaline earth metal oxides MO (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba). *J. Phys. Chem. Solids*, 79 :23–42, 2015. (cité page 53, 55, 59, 60, 62, 149)
- [81] E. O. Wrasse and R. J. Baierle. First principles study of native defects in BeO. *Physics Procedia*, 28 :79–83, 2012. (cité page 53, 60, 149)
- [82] P. B. Sorokin, A. S. Fedorov, and L. A. Chernozatonskiĭ. Structure and properties of BeO nanotubes. *Phys. Solid State*, 48 :398–401, 2006. (cité page 53, 60)

- [83] C.-J. Park, S.-G. Lee, Y.-J. Ko, and K. J. Chang. Theoretical study of the structural phase transformation of BeO under pressure. *Phys. Rev. B*, 59 :13501–13504, 1999. (cité page 53, 59, 60, 149)
- [84] A. Lichanot, M. Chaillet, C. Larrieu, R. Dovesi, and C. Pisani. Ab initio Hartree-Fock study of solid beryllium oxide : structure and electronic properties. *Chem. Phys.*, 164 :383–394, 1992. (cité page 53, 60, 149)
- [85] K. J. Chang and Marvin L. Cohen. Theoretical study of BeO : structural and electronic properties. *Solid State Commun.*, 50 :487–491, 1984. (cité page 53, 59, 60, 149)
- [86] W. M. Haynes and T. J. Bruno. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, volume 1. 96 edition, 2016. (cité page 53, 60)
- [87] S. Duman, A. Sütü, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava. Structural, elastic, electronic, and phonon properties of zinc-blende and wurtzite BeO. *J. Appl. Phys.*, 105 :033719, 2009. (cité page 52, 53, 54, 55, 57, 59, 60, 62, 63, 149)
- [88] A. G. Marinopoulos, R. C. Vilão, R. B. L. Vieira, H. V. Alberto, J. M. Gil, M. V. Yakushev, R. Scheuermann, and T. Goko. Defect levels and hyperfine constants of hydrogen in beryllium oxide from hybrid-functional calculations and muonium spectroscopy. *Philos. Mag.*, 97 :2108–2128, 2017. (cité page 53, 59, 69, 72, 78, 80, 81, 149)
- [89] Z.-C. Guo, F. Luo, G.-F. Ji, L.-C. Cai, and Y. Cheng. Phase transition, dynamical and electronic properties of BeO : First-principles investigations. *Physica B*, 438 :60–64, 2014. (cité page 53, 60)
- [90] L. Dong and S. P. Alpay. Theoretical analysis of the crystal structure, band-gap energy, polarization, and piezoelectric properties of ZnO-BeO solid solutions. *Phys. Rev. B*, 84 :035315, 2011. (cité page 53, 60)
- [91] M. Shahrokhi and C. Leonard. Quasi-particle energies and optical excitations of wurtzite BeO and its nanosheet. *J. Alloys Compd.*, 682 :254–262, 2016. (cité page 53, 60)
- [92] D. M. Roessler, W. C. Walker, and E. Loh. Electronic spectrum of crystalline beryllium oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 30 :157–167, 1969. (cité page 53)
- [93] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, and W. Yang. Insights into Current Limitations of Density Functional Theory. *Science*, 321 :792–794, 2008. (cité page 53)
- [94] A. Jain, G. Hautier, C. J. Moore, S. Ping Ong, C. C. Fischer, T. Mueller, K. A. Persson, and G. Ceder. A high-throughput infrastructure for density functional theory calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 50(8) :2295–2310, 2011. (cité page 53)
- [95] M. Chan and G. Ceder. Efficient Band Gap Prediction for Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :196403, 2010. (cité page 53)

- [96] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. *J. Chem. Phys.*, 123(17) :174101, 2005. (cité page 53)
- [97] W. Setyawan, R. Gaumé, S. Lam, R. Feigelson, and S. Curtarolo. High-Throughput Combinatorial Database of Electronic Band Structures for Inorganic Scintillator Materials. *ACS Comb. Sci.*, 13 :382–90, 2011. (cité page 53)
- [98] D. Li, P. Zhang, and J. Yan. Ab initio molecular dynamics study of high-pressure melting of beryllium oxide. *Sci. Rep.*, 4 :4707, 2014. (cité page 55, 59, 62, 149)
- [99] B.-R. Yu, J.-W. Yang, H.-Z. Guo, G.-F. Ji, and X.-R. Chen. Phase transition and elastic properties of BeO under pressure from first-principles calculations. *Physica B*, 404 :1940–1946, 2009. (cité page 55, 59, 62, 149)
- [100] Y. Duan, L. Q., G. Tang, and L. Shi. First-principles study of ground- and metastable-state properties of XO (X = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn and Cd). *Eur. Phys. J. B*, 66 :201–209, 2008. (cité page 55, 62)
- [101] I. R. Shein, V. S. Kiïko, Yu N. Makurin, M. A. Gorbunova, and A. L. Ivanovskii. Elastic parameters of single-crystal and polycrystalline wurtzite-like oxides BeO and ZnO : Ab initio calculations. *Phys. Solid State*, 49 :1067–1073, 2007. (cité page 55, 62)
- [102] A. Bosak, K. Schmalzl, M. Krisch, W. Van Beek, and V. Kolobanov. Lattice dynamics of beryllium oxide : Inelastic X-ray scattering and ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 77 :224303, 2008. (cité page 54, 55, 56, 57, 59, 61, 62, 63, 149, 150)
- [103] N. N. Sirota, A. M. Kuzmina, and N. S. Orlova. Debye-Waller Factors and Elastic Constants for Beryllium Oxide at Temperatures between 10 and 720 K (II). Elastic Constants from X-ray Diffraction Data. *Cryst. Res. Technol.*, 27 :711–716, 1992. (cité page 55, 56, 62)
- [104] C. F. Cline, H. L. Dunegan, and G. W. Henderson. Elastic constants of hexagonal BeO, ZnS, and CdSe. *J. Appl. Phys.*, 38 :1944–1948, 1967. (cité page 54, 55, 56)
- [105] G. G. Bentle. Elastic Constants of Single-Crystal BeO at Room Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 :125–128, 1966. (cité page 55, 62)
- [106] I.R. Shein, V.S. Kiiko, Y.N. Makurin, M.A. Gorbunova, and A.L. Ivanovskii. Elastic parameters of single crystal and polycrystalline wurzite like oxides BeO and ZnO : ab initio calculations. *Phys. Solid State*, 6 :1067, 2007. (cité page 56)
- [107] B. R. Yu, J. W. Yang, H. Z. Guo, G. F. Ji, and X. R. Chen. Phase transition and elastic properties of BeO under pressure from first-principles calculations. *Physica B*, 404 :14–15, 2009. (cité page 56)

- [108] G. L. Ostheller, R. E. Schmunk, R. M. Brugger, and R. J. Kearney. Phonon Dispersion Relation of Beryllium Oxide. *Neutron Inelastic Scattering Vol. I. Proceedings of a Symposium on Neutron Inelastic Scattering*, 1968. (cité page 57)
- [109] A. M. Hofmeister, E. Keppel, and A. K. Speck. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 345 :16–38, 2003. (cité page 57, 63)
- [110] E. Loh. Optical Phonons in BeO Crystals. *Phys. Rev.*, 166 :673–678, 1968. (cité page 57, 63)
- [111] 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. (cité page 58)
- [112] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply :. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :891–891, 1998. (cité page 58)
- [113] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :036402, 2015. (cité page 58, 60)
- [114] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, 1999. (cité page 58)
- [115] A. Togo and I. Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.*, 108 :1–5, 2015. (cité page 58)
- [116] E. A. Hodille, Y. Ferro, Z. A. Piazza, and C. Pardanaud. Hydrogen in beryllium oxide investigated by DFT : on the relative stability of charged-state atomic versus molecular hydrogen. *J. Phys. : Condens. Matter*, 30 :305201, 2018. (cité page 59, 69, 72, 74, 75, 76, 78, 79, 81, 83, 86, 149)
- [117] I. R. Shein, M. A. Gorbuniva, Yu. N. Makurin, V. S. Kiiko, and A. L. Ivanovskii. Magnetization Of Beryllium Monoxide (BeO) Without Magnetic Impurities : A First-Principles Study. *Int. J. Mod. Phys. B*, 22 :4987–4992, 2008. (cité page 59, 149)
- [118] G. Vidal Valat, J. P. Vidal, K. Kurki-Suonio, and R. Kurki-Suonio. Multipole analysis of X-ray diffraction data on BeO. *Acta Crystallogr. Section A*, 43 :540–550, 1987. (cité page 59, 150)
- [119] R. M. Hazen and L. W. Finger. High-pressure and high-temperature crystal chemistry of beryllium oxide. *J. Appl. Phys.*, 59 :3728–3733, 1986. (cité page 59, 150)
- [120] T. M. Sabine and S. Hogg. The wurtzite Z parameter for beryllium oxide and zinc oxide. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 25 :2254–2256, 1969. (cité page 59, 150)
- [121] G. A. Jeffrey, G. S. Parry, and R. L. Mozzi. Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. I. Structures of Aluminum Nitride and Beryllium Oxide. *J. Chem. Phys.*, 25 :1024–1031, 1956. (cité page 59, 150)

- [122] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. *Phys. Rev. B*, 73 :195107, 2006. (cité page 59)
- [123] S. Q. Wang and H. Q. Ye. First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds. *Phys. Status Solidi B*, 240 :45–54, 2003. (cité page 61)
- [124] C. F. Cline, H. L. Dunegan, and G. W. Henderson. Elastic Constants of Hexagonal BeO, ZnS, and CdSe. *J. Appl. Phys.*, 38 :1944–1948, 1967. (cité page 62)
- [125] C. Makepeace, C. Pardanaud, P. Roubin, I. Borodkina, C. Ayres, P. Coad, A. Baron-Wiechec, I. Jepu, K. Heinola, A. Widdowson, S. Lozano-Perez, and J.E.T. Contributors. The effect of beryllium oxide on retention in JET ITER-like wall tiles. *Nucl. Mater. Energy.*, 19 :346–351, 2019. (cité page 68)
- [126] U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J.P. Araújo, L. Peralta, J. G. Correia, and ISOLDE Collaboration. Emission channeling studies of Pr in GaN. *J. Appl. Phys.*, 88 :1319–1324, 2000. (cité page 69, 70)
- [127] A. Allouche and Y. Ferro. First-Principles Study of hydrogen retention and diffusion in beryllium oxide. *Solid State Ionics*, 272 :91–100, 2015. (cité page 69, 72, 81)
- [128] N. Tsunoda, Y. Kumagai, and F. Oba. Recommendation of interstitial hydrogen positions in metal oxides. *Comput. Mater. Sci.*, 203 :111068, 2022. (cité page 69, 71, 81, 124)
- [129] R. G. Macaulay-Newcombe, D. A. Thompson, and W. W. Smeltzer. Thermal absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide. *J. Nucl. Mater.*, 191-194 :263–267, 1992. (cité page 72, 73)
- [130] R. G. Macaulay-Newcombe and D. A. Thompson. The effects of surface contamination on absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide. *J. Nucl. Mater.*, 212-215 :942–947, 1994. (cité page 72, 73, 74, 75, 76)
- [131] A. Sieverts. Absorption of gases by metals. *Z. Met.kd.*, 21 :37–46, 1929. (cité page 73)
- [132] A. P. Zakharov and A. E. Gorodetsky. Behavior of Deuterium Implanted into W, Be and BeO. *Phys. Scr.*, T94 :68, 2001. (cité page 73)
- [133] M. C. Billone, M. D. Donne, and R. G. Macaulay-Newcombe. Status of beryllium development for fusion applications. *Fusion Eng. Des.*, 27 :179–190, 1995. (cité page 73)
- [134] J. Fowler, D. Chandra, T. Elleman, A. Payne, and K. Verghese. Tritium diffusion in Al₂O₃ and BeO. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 :155–161, 1977. (cité page 73, 74, 75, 76, 93, 95)
- [135] J. Roth, R. Doerner, M. Baldwin, T. Dittmar, H. Xu, K. Sugiyama, M. Reinelt, Ch. Linsmeier, and M. Oberkofler. Oxidation of beryllium and exposure of beryllium oxide to deuterium plasmas in PISCES B. *J. Nucl. Mater.*, 438 :S1044–S1047, 2013. (cité page 73, 84)

- [136] C. Alexander, R. Causey, D. Chari, T. Elleman, P. Feng, and J. Fowler. Tritium diffusion in nonmetallic solids of interest for fusion reactors. *NC State University, Final Report*, 1979. (cité page 73, 83, 84)
- [137] M. J. D. Low and N. Ramasubramanian. Reaction of Hydrogen with Beryllium Oxide. *J. Phys. Chem.*, 70 :933–934, 1966. (cité page 73, 74)
- [138] M. C Billone, M. D. Donne, and R. G Macaulay-Newcombe. Status of beryllium development for fusion applications. *Fusion Eng. Des.*, 27 :179–190, 1995. (cité page 74)
- [139] R. G. Macaulay-Newcombe, D. A. Thompson, and W. W. Smeltzer. Thermal absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide. *J. Nucl. Mater.*, 191-194 :263–267, 1992. (cité page 83, 84)
- [140] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, and G. Henkelman. A generalized solid-state nudged elastic band method. *J. Chem. Phys.*, 136 :074103, 2012. (cité page 85)
- [141] L. Ferry, F. Virost, Y. Ferro, D. Matveev, Ch. Linsmeier, and M. Barrachin. Diffusivity of hydrogen and properties of point defects in beryllium. *J. Nucl. Mater.*, 524 :323, 2019. (cité page 96)
- [142] E. Haurat, J.-P. Crocombette, T. Schuler, and M. Tupin. Hydrogen diffusion coefficient in monoclinic zirconia in presence of oxygen vacancies. *Int. J. Hydrogen Energy*, 47(78) :33517–33529, 2022. (cité page 96)
- [143] D. N. Seidman, B. W. Krakauer, and D. Udler. Atomic scale studies of solute-atom segregation at grain boundaries : Experiments and simulations. *J. Phys. Chem. Solids*, 55(10) :1035–1057, 1994. (cité page 100)
- [144] R. W. Balluffi. Grain boundary diffusion mechanisms in metals. *Metall. Trans. B*, 13 :1543–1916, 1982. (cité page 100)
- [145] R. Monzen, K. Kitagawa, H. Miura, M. Kato, and T. Mori. Correlation between the boundary energy and precipitation in copper-[011] symmetric tilt boundaries. *J. Phys. Colloques*, 51 :269–274, 1990. (cité page 100)
- [146] G. Palumbo and K.T. Aust. Solute effects in grain boundary engineering. *Can. Metall. Q.*, 34(3) :165–173, 1995. (cité page 100)
- [147] K. T. Austn, U. Erb, and G. Palumbo. Interface control for resistance to intergranular cracking. *Mater. Sci. Eng., A*, 176(1) :329–334, 1994. (cité page 100)
- [148] K. Walsh. *Beryllium and Beryllium Alloys*. Materials Park, Ohio, 2009. (cité page 100)
- [149] F. Cverna. *ASM Ready Reference : Thermal Properties of Metals*. ASM International, 2002. (cité page 100)

- [150] T. A. Tomberlin. Beryllium - a unique material in nuclear applications. *36th International SAMPE Technical Conference*, 2004. (cité page 100)
- [151] E. Y. Tonkov and E. G. Ponyatovsky. *Phase Transformations of Elements Under High Pressure*. Advances in Metallic Alloys. CRC Press, 2018. (cité page 101)
- [152] G Matthews, B Bazylev, A. Baron-Wiechec, J. Coenen, K. Heinola, V. Kiptily, H Maier, C Reux, V. Riccardo, F Rimini, G. Sergienko, V. Thompson, and A Widdowson. Melt damage to the JET ITER-like wall and divertor. *Phys. Scr.*, T167 :014070, 2016. (cité page 101)
- [153] K. J. H. Mackay and N. A. Hill. Lattice parameter and hardness measurements on high purity beryllium. *J. Nucl. Mater.*, 8(2) :263–264, 1963. (cité page 102, 104)
- [154] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271 :108171, 2022. (cité page 103, 112)
- [155] L. V. Gurvich, I. V. Veits, and C. B. Alcock. Thermodynamics properties of individual substances. *Hemisphere Publishing Corporation, New York*, volume 1, fourth edition, 1989. (cité page 104, 105, 106)
- [156] J. Byggmatar, E.A. Hodille, Y. Ferro, and K. Nordlund. Analytical bond order potential for simulations of BeO 1D and 2D nanostructures and plasma-surface interactions, 2018. (cité page 104)
- [157] V. M. Amonenko, V. Y. Ivanov, G. F. Tikhinskij, and V. A. Finkel. X-ray Diffraction Study of the Solubilities of Impurities in Beryllium. *Phys. Met. Metall.*, 14 :47–51, 1962. (cité page 104)
- [158] N. A. W. Holzwarth and Y. Zeng. Density-functional calculation of the bulk and surface geometry of beryllium. *Phys. Rev. B*, 51(19) :13653–13658, 1995. (cité page 105, 106)
- [159] A. Allouche, M. Oberkofler, M. Reinelt, and Ch. Linsmeier. Quantum modeling of hydrogen retention in beryllium bulk and vacancies. *J. Phys. Chem. C*, 114 :3588–3598, 2010. (cité page 105, 106, 107, 108)
- [160] E. Wachowicz and A. Kiejna. Bulk and surface properties of hexagonal-close-packed Be and Mg. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :10767, 2001. (cité page 105, 106)
- [161] M. Ganchenkova and V. A. Borodin. Ab initio study of small vacancy complexes in beryllium. *Phys. Rev. B*, 75 :054108, 2007. (cité page 105, 106)
- [162] S. C. Middleburgh and R. W. Grimes. Defects and transport processes in beryllium. *Acta Mater.*, 59(18) :7095–7103, 2011. (cité page 105, 106, 107, 108)

- [163] P. Zhang and J. Zhao. Interactions of extrinsic interstitial atom (H, He, O, C) with vacancies in beryllium from first principles. *Comput. Mater. Sci.*, 90 :116, 2014. (cité page 105)
- [164] P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen. Vacancy trapping mechanism for multiple hydrogen and helium in beryllium : a first-principles study. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24 :095004, 2012. (cité page 105, 106, 107)
- [165] S. L. Shang, A. Saengdeejing, Z. G. Mei, D. E. Kim, H. Zhang, S. Ganeshan, Y. Wang, and Z. K. Liu. First-Principles Calculations Of Pure Elements : Equations Of State and Elastic Stiffness Constants. *Comput. Mater. Sci.*, 48(4) :813–826, 2010. (cité page 105)
- [166] A. Dal Corso. Elastic constants of beryllium : a first-principles investigation. *J. Phys. : Condens. Matter*, 28 :075401, 2016. (cité page 105)
- [167] R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, and C. Roetti. Ab initio study of metallic beryllium. *Phys. Rev. B*, 25(6) :3731–3739, 1982. (cité page 105)
- [168] M. Y. Chou, P. K. Lam, and M. L. Cohen. Ab initio study of structural and electronic properties of beryllium. *Phys. Rev. B*, 28(8) :4179, 1983. (cité page 105, 106)
- [169] P. J. Feibelman. First-principles calculation of the geometric and electronic structure of the Be(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 46(4) :2532–2539, 1992. (cité page 105)
- [170] G. Pari, V. Kumart, A. Mookerjee, and A.K. Bhattacharyya. Electronic structure of the bulk and layers of the alkaline earths (Be-Ba). *J. Phys. : Condens. Matter*, 11 :4291, 1999. (cité page 105)
- [171] P. Blaha and K. Schwarz. A full potential LAPW study of structural an electronic properties of beryllium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 17 :899, 1987. (cité page 105)
- [172] G. V. Sinko and N. A. Smirnov. Relative stability and elastic properties of hcp, bcc, and fcc beryllium under pressure. *Phys. Rev. B*, 71 :214108, 2005. (cité page 105)
- [173] F. Luo, L. C. Cai, X. R. Chen, F. Q. Jing, and D. Alfè. Ab initio calculation of lattice dynamics and thermodynamic properties of beryllium. *J. Appl. Phys.*, 111 :053503, 2012. (cité page 105)
- [174] I. Hinz, K. Koeber, and I. Kreuzbichler. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry : Beryllium*, volume Supplement Volume A1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1987, 1986. (cité page 106)
- [175] B. Soulé De Bas, H. E. Dorsett, and M. J. Ford. The electronic structure of Be and BeO : benchmark EMS measurements and LCAO calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, 64 :495–505, 2003. (cité page 107)
- [176] V. A. Sashin, M. A. Bolorizadeh, A. S. Kheifets, and M. J. Ford. Conduction band electronic structure of metallic beryllium. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :4203, 2001. (cité page 107)

- [177] E. Jensen, R. A. Bartynski, T. Gustafsson, E. W. Plummer, M. Y. Chou, L. Cohen, and G. B. Hoflund. Angle resolved photoemission study of the electronic structure of beryllium : bulk band dispersions and many electron effects. *Phys. Rev. B*, 30 :5500, 1984. (cité page 107)
- [178] H. Krimmel and M. Fahnle. Properties of hydrogen isotopes in the tokamak plasma-facing. *J. Nucl. Mater.*, 231 :159–162, 1996. (cité page 107, 108)
- [179] M. G. Ganchenkova, V. A. Borodin, and R. M. Nieminen. Hydrogen in beryllium : Solubility, transport, and trapping. *Phys. Rev. B*, 79 :134101, 2009. (cité page 107, 108)
- [180] M. Ganchenkova, P. Vladimirov, and V. A. Borodin. Vacancies, Interstitials And Gas Atoms In Beryllium : Ab Initio Study. *J. Nucl. Mater.*, 386-388 :79, 2009. (cité page 107)
- [181] P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen. Retention and diffusion of H, He, O, C impurities in Be. *J. Nucl. Mater.*, 423 :164–169, 2012. (cité page 108)
- [182] A. P. Sutton and R. W. Balluffi. Overview no. 61 on geometric criteria for low interfacial energy. *Acta Metall.*, 35(9) :2177–2201, 1987. (cité page 110)
- [183] B. Runnels. A Model for Energy and Morphology of Crystalline Grain Boundaries with Arbitrary Geometric Character. 2016. (cité page 111)
- [184] C. Ni, H. Ding, M. Asta, and X. Jin. Computational study of symmetric tilt grain boundaries in Mg and Ti. *Scr. Mater.*, 109 :94–99, 2015. (cité page 110, 111, 115, 116, 118)
- [185] J. Wang and I.J. Beyerlein. Atomic structures of 0-110 symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close-packed (hcp) crystals. *Metall. Mater. Trans. A*, 43 :3556, 2012. (cité page 110)
- [186] M. A. Bhatia and K. N. Solanki. Energetics of vacancy segregation to symmetric tilt grain boundaries in hexagonal closed pack materials. *J. Appl. Phys.*, 114 :244309, 2013. (cité page 110)
- [187] A. Arjhangmehr and S. A. H. Feghhi. Irradiation deformation near different atomic grain boundaries in alpha Zr : an investigation of thermodynamics and kinetics of point defects. *Sci. Rep.*, 6, 2016. (cité page 110)
- [188] X. Zhu and X. Cheng. Molecular dynamics study of tilt grain boundary evolution during the growth of beryllium thin films. *J. Cryst. Growth*, 531 :125366, 2020. (cité page 111)
- [189] A. Kumar, J. Wang, and C. N. Tomé. First-principles study of energy and atomic solubility of twinning-associated boundaries in hexagonal metals. *Acta Mater.*, 85 :144–154, 2015. (cité page 111)
- [190] V. Kuksenko, S. Robets, and E. Tarleton. The hardness and modulus of polycrystalline beryllium from nano-indentation. *Int. J. Plast.*, 12 :8, 2018. (cité page 111)

- [191] M. Oberkofler, M. Reinelt, S. Lindig, and Ch. Linsmeier. Structure-dependent deuterium release from ion implanted beryllium : Comparison between Be(1 1 0) and Be(poly). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 267 :718, 2009. (cité page 111)
- [192] D.V. Bachurin and P.V. Vladimirov. Ab initio study of beryllium surfaces with different hydrogen coverages. *Acta Mater.*, 134 :81, 2017. (cité page 111)
- [193] P. Hirel. AtomsK : A tool for manipulating and converting atomic data files. *Comput. Phys. Comm.*, 197 :212–219, 2015. (cité page 112, 121)
- [194] X.-Y. Liu, P. P. Ohotnicky, J. B. Adams, C. L. Rohrer, and R. W. Hyland. Anisotropic surface segregation in Al-Mg alloys. *Surf. Sci.*, 373(2) :357–370, 1997. (cité page 115)
- [195] L. Priester. *Les joints de grains : De la théorie à l'ingénierie*. EDP Sciences, 2006. (cité page 118)
- [196] V. Somjit and B. Yildiz. Doping alpha Al_2O_3 to reduce its hydrogen permeability : thermodynamic assessment of hydrogen defects and solubility from first principles. *Acta Mater.*, 169 :172, 2019. (cité page 128)
- [197] Y. Wang, D. Connétable, and D. Tanguy. Influence of trap connectivity on h diffusion : Vacancy trapping. *Acta Mater.*, 103 :334, 2016. (cité page 128)
- [198] T. Schuler, L. Messina, and M. Nastar. Kineclue : a kinetic cluster expansion code to compute transport coefficients beyond the dilute limit. *Comput. Mater. Sci.*, 172 :109191, 2020. (cité page 128)
- [199] X. Zhou, N. Mousseau, and J. Song. Is hydrogen diffusion along grain boundary fast or slow ? atomistic origin and mechanistic modeling. *Phys. Rev. Lett.*, 122 :215501, 2019. (cité page 129)
- [200] R. Piechoczek, M. Reinelt, M. Oberkofler, A. Allouche, and Ch. Linsmeier. Deuterium trapping and release in Be(0 0 0 1), Be(11-20) and polycrystalline beryllium. *J. Nucl. Mater.*, 438 :1072–1075, 2013. (cité page 129)
- [201] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, and R. Dovesi. Polarization properties of ZnO and BeO : An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Phys. Rev. B*, 65 :014111, 2001. (cité page 149)

Annexes

A

Paramètre de maille de BeO

Publication	Fonc.	Pseudo.	a (Å)	c (Å)	c/a	z
Hodille <i>et al.</i> 2018 [116]	PBE	USPP	2.766	4.496	1.63	0.377
Byggmästar <i>et al.</i> 2018 [77]	PBE	PAW	2.766	4.496	1.63	0.377
	-	ABOP ^a	2.758	4.503	1.63	0.378
Marinopoulos <i>et al.</i> 2017 [88]	PBE	PAW	2.715	4.410	1.62	0.378
	HSE06	PAW	2.680	4.350	1.62	0.378
Cinthia <i>et al.</i> 2015 [80]	PBE	PAW	2.710	4.398	1.62	0.375
Li <i>et al.</i> 2014 [98]	PBE	PAW	2.711	4.336	1.60	-
Wrasse <i>et al.</i> 2012 [81]	LSDA	USPP	2.668	4.327	1.62	-
MP Poject 2013 [78]	PBE	PAW	2.710	4.402	1.62	0.378
Duman <i>et al.</i> 2009 [87]	PBE	TM	2.692	4.378	1.63	0.378
Yu <i>et zl.</i> 2009 [99]	LDA	USP	2.725	4.424	1.62	0.378
Bosak <i>et al.</i> 2008 [102]	LDA	TM	2.714	4.421	1.63	0.377
Shein <i>et al.</i> 2008 [117]	PAW	PBE	2.721	4.402	1.62	0.380
Noel <i>et al.</i> 2001 [201]	HF	GTF	2.688	4.351	1.62	0.379
Park <i>et al.</i> 1999 [83]	PW91	TM	2.703	4.379	1.62	0.377
	LDA	TM	2.650	4.293	1.62	0.378
Lichaot <i>et al.</i> 1992 [84]	HF	GTF	2.680	4.403	1.64	0.380
Chang <i>et al.</i> 1984 [85]	LDA	NC	2.664	4.324	1.62	-

TABLEAU A.1 – Comparaison des caractéristiques structurales de BeO entre les différentes études théoriques de la littérature. Fonc : Fonctionnelle. ^a potentiels inter-atomiques déterminés avec le code TULIP à partir de calcul DFT

Publication	Conditions exp.	a (Å)	c (Å)	c/a	z
Bosak <i>et al.</i> 2008 [102]	Exp. à l'ambiante	2.698	4.379	1.62	-
Sirota <i>et al.</i> 1992 [71]	Exp. à 10 K	2.696	4.377	1.62	-
	Exp. à 300 K	2.698	4.378	1.62	-
Vidal-Valat <i>et al.</i> 1987 [118]	Exp. à 300 K	2.699	4.385	1.62	0.378
Hazen <i>et al.</i> 1986 [119]	Exp. à 298 K	2.698	4.378	1.62	0.378
Sabine <i>et al.</i> 1969 [120]	Exp. à l'ambiante	2.698	4.277	1.59	0.379
Jeffrey <i>et al.</i> 1956 [121]	Exp. à l'ambiante	2.698	4.379	1.62	0.377

TABLEAU A.2 – Comparaison des caractéristiques structurales de BeO entre les différentes études expérimentales de la littérature.



Fonctions thermodynamiques

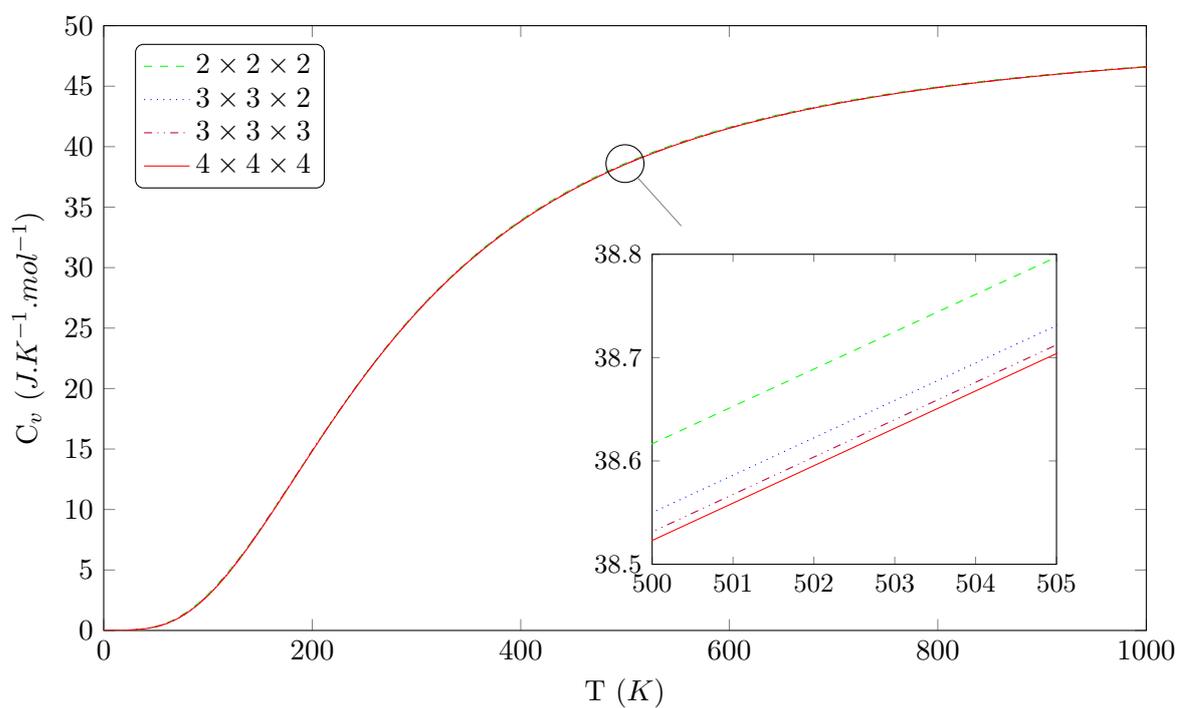


FIGURE B.1 – Comparaisons de la capacité calorifique (C_v) pour différentes tailles de supercellule.

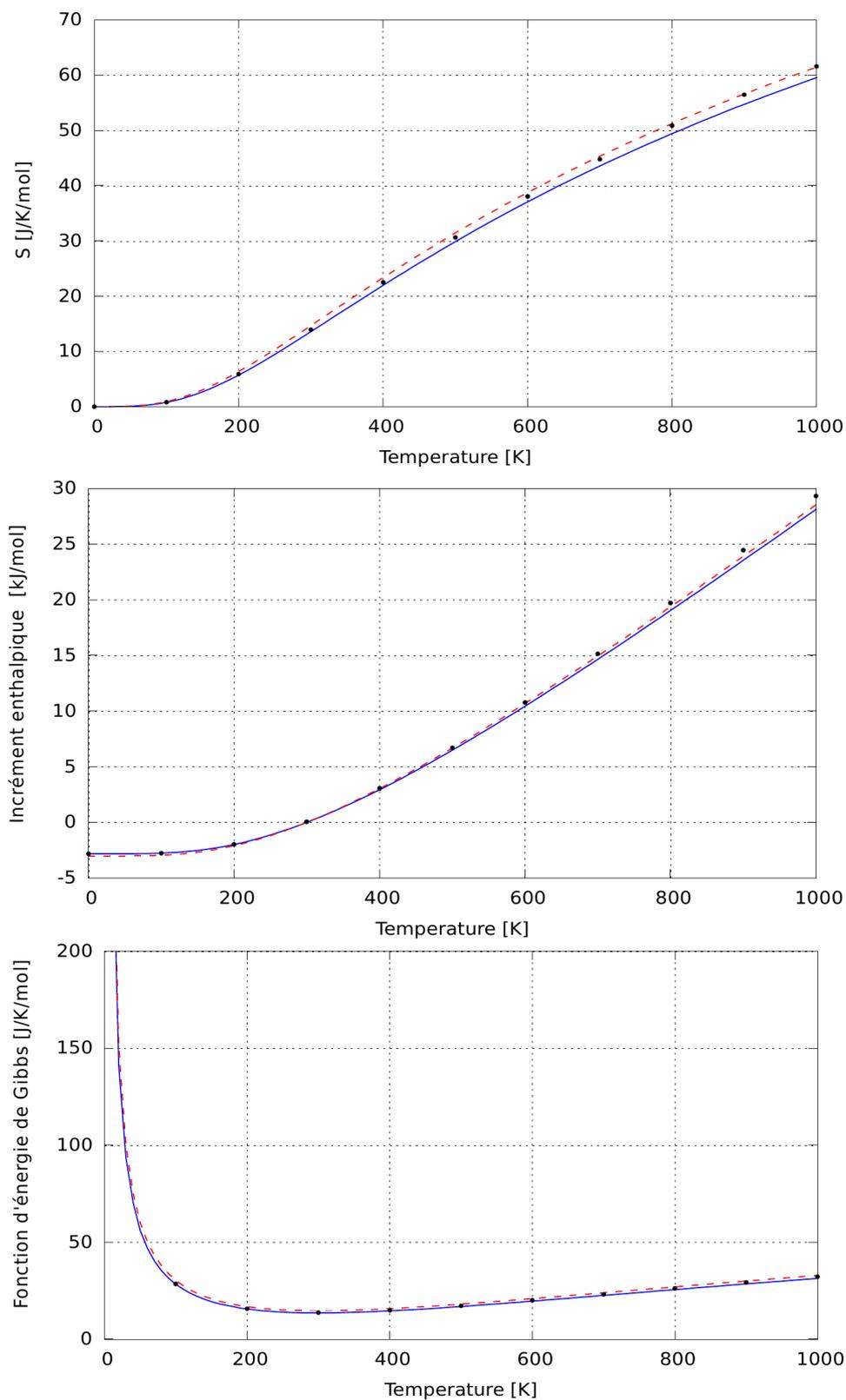


FIGURE B.2 – Comparaisons des fonctions thermodynamiques de BeO entre la fonctionnelle SCAN (ligne bleue), PBE (tiret rouge) et les données expérimentales reportées dans JANAF [67] (points noirs). Incrément enthalpique : $H(T) - H(298K)$ et fonction d'énergie de Gibbs : $-(G(T) - H(298K))/T$.

Sites d'insertion de l'hydrogène dans BeO

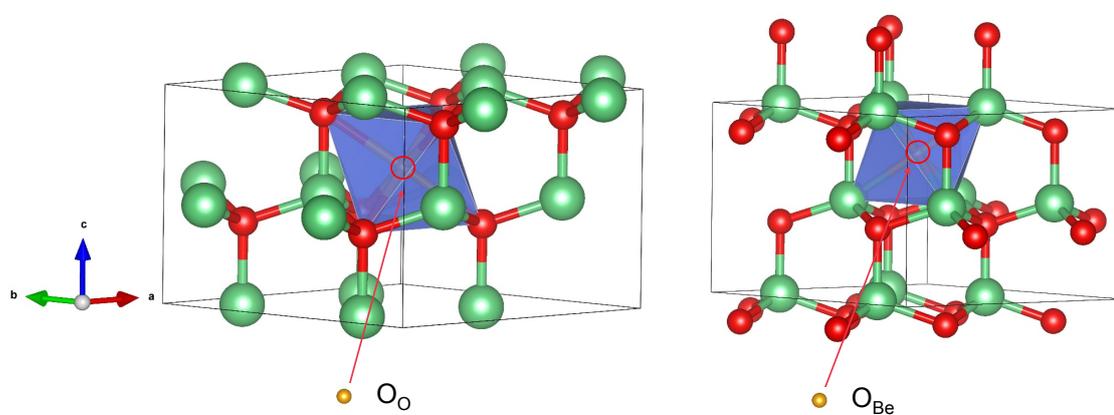


FIGURE C.1 – Représentation des sites octaédriques dans BeO.

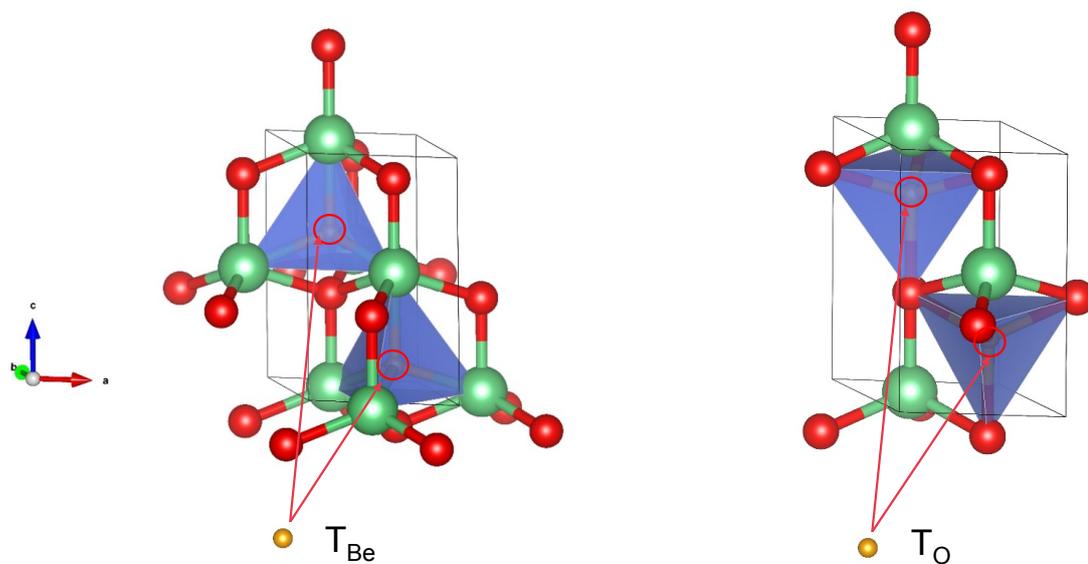


FIGURE C.2 – Représentation des sites tétraédrique dans BeO.



Convergence du coefficient de diffusion

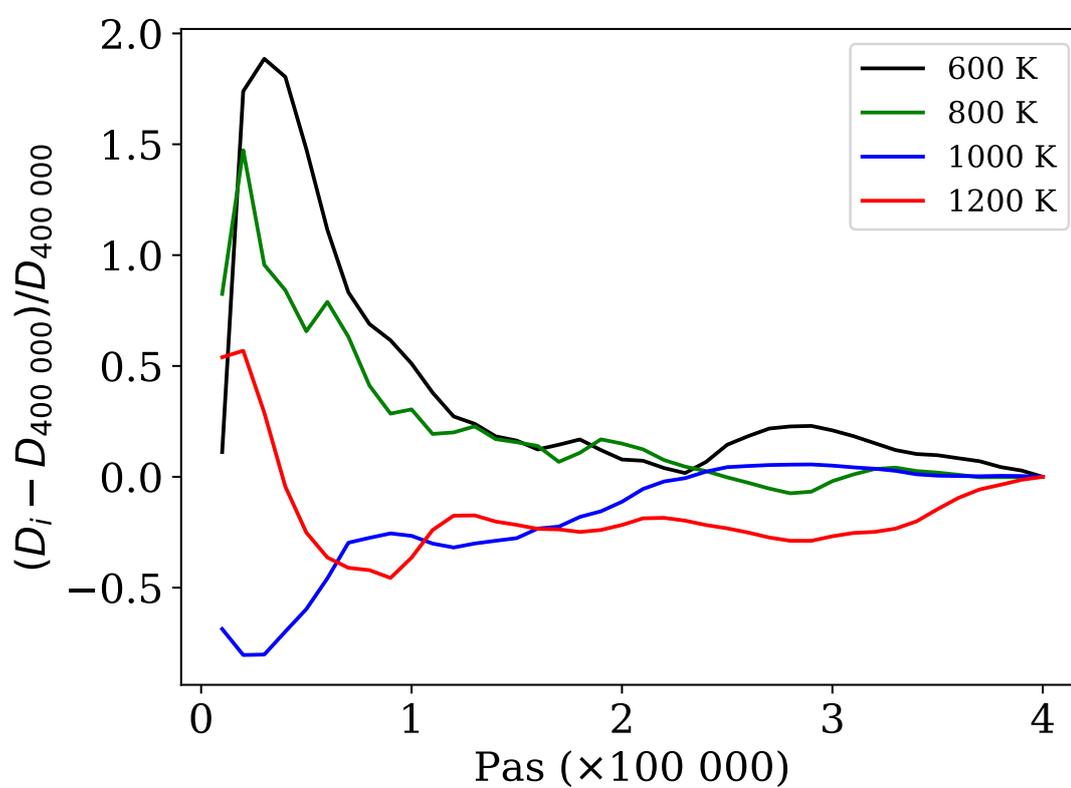


FIGURE D.1 – Convergence du coefficient de diffusion de H^- calculé avec la méthode Monté-Carlo cinétique en fonction du nombre de pas et de la température.



POSCAR du joint de grains

Positions atomiques optimisées du joint de grains étudié en DFT

1.0000000000000000

36.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.0000000000000000 4.5238442499999998 0.0000000000000000

0.0000000000000000 0.0000000000000000 17.2469999999999999

Be

296

Direct

0.0128586842953000 0.3257388889991049 0.0404585725053650

0.0821935377880373 0.3257388889991049 0.1359984924914457

0.0627924842050612 0.0757388895517366 0.0323677161245399

0.0527250769818653 0.3257388889991049 0.2477200672580722

0.0275242435567375 0.0757388895517366 0.1440893488722708

0.1008817856351734 0.3257388889991049 0.4549815040296892

0.0781316003439735 0.0757388895517366 0.3513507856438807

0.0128586842953000 0.8257388901043612 0.0404585725053650

0.0821935377880373 0.8257388901043612 0.1359984924914457

0.0627924842050612 0.5757388906569929 0.0323677161245399

0.0527250769818653 0.8257388901043612 0.2477200672580722

0.0275242435567375 0.5757388906569929 0.1440893488722708

0.1008817856351734 0.8257388901043612 0.4549815040296892

0.0781316003439735 0.5757388906569929 0.3513507856438807

0.0395714070867780 0.3257388889991049 0.4287388531338792

0.0195569623437837 0.0757388895517366 0.3251081347480707

0.0128587826286309 0.3257388889991049 0.5404604279005056

0.0821936361213681 0.3257388889991049 0.6360002899054891

0.0627925825383991 0.0757388895517366 0.5323695715196877

0.0527251753152033 0.3257388889991049 0.7477218646721155

0.0275243418900683 0.0757388895517366 0.6440911462863070

0.1008818839685042 0.3257388889991049 0.9549833594248298
0.0781316986773043 0.0757388895517366 0.8513526410390213
0.0395714070867780 0.8257388901043612 0.4287388531338792
0.0195569623437837 0.5757388906569929 0.3251081347480707
0.0128587826286309 0.8257388901043612 0.5404604279005056
0.0821936361213681 0.8257388901043612 0.6360002899054891
0.0627925825383991 0.5757388906569929 0.5323695715196877
0.0527251753152033 0.8257388901043612 0.7477218646721155
0.0275243418900683 0.5757388906569929 0.6440911462863070
0.1008818839685042 0.8257388901043612 0.9549833594248298
0.0781316986773043 0.5757388906569929 0.8513526410390213
0.0395715054201088 0.3257388889991049 0.9287407085290198
0.0195570606771216 0.0757388895517366 0.8251099901432113
0.0395715054201088 0.8257388901043612 0.9287407085290198
0.0195570606771216 0.5757388906569929 0.8251099901432113
0.7637340891621524 0.5834842788851518 0.3278264625731993
0.7396278995374224 0.3334842794377835 0.4314571809590078
0.7451711949916239 0.5834842788851518 0.1468076187162950
0.8065380058084965 0.5834842788851518 0.1205649678204921
0.7831937932914307 0.3334842794377835 0.2241956862062935
0.7681070714095189 0.3334842794377835 0.0431769003304936
0.8266666099583331 0.3334842794377835 0.0169342494346836
0.7637340891621524 0.0834842799904081 0.3278264625731993
0.7396278995374224 0.8334842805430327 0.4314571809590078
0.7451711949916239 0.0834842799904081 0.1468076187162950
0.8065380058084965 0.0834842799904081 0.1205649678204921
0.7831937932914307 0.8334842805430327 0.2241956862062935
0.7681070714095189 0.8334842805430327 0.0431769003304936
0.8266666099583331 0.8334842805430327 0.0169342494346836
0.7637339908288144 0.5834842788851518 0.8278282599872426
0.7396278012040916 0.3334842794377835 0.9314589783730511
0.7451710966582931 0.5834842788851518 0.6468094741114427
0.8065379074751657 0.5834842788851518 0.6205668232156327
0.7831936949580999 0.3334842794377835 0.7241975416014412
0.7934538451288937 0.5834842788851518 0.4395480373398257
0.7681069730761881 0.3334842794377835 0.5431787557256342

0.8266665116249952 0.3334842794377835 0.5169361048298242
0.8332255611311244 0.5834842788851518 0.2322865425871186
0.8183420056167733 0.3334842794377835 0.3359173189540243
0.7637339908288144 0.0834842799904081 0.8278282599872426
0.7396278012040916 0.8334842805430327 0.9314589783730511
0.7451710966582931 0.0834842799904081 0.6468094741114427
0.8065379074751657 0.0834842799904081 0.6205668232156327
0.7831936949580999 0.8334842805430327 0.7241975416014412
0.7934538451288937 0.0834842799904081 0.4395480373398257
0.7681069730761881 0.8334842805430327 0.5431787557256342
0.8266665116249952 0.8334842805430327 0.5169361048298242
0.8332255611311244 0.0834842799904081 0.2322865425871186
0.8183420056167733 0.8334842805430327 0.3359173189540243
0.7934537467955629 0.5834842788851518 0.9395498347538691
0.8332254627977865 0.5834842788851518 0.7322883979822592
0.8183419072834425 0.3334842794377835 0.8359191163680606
0.7934537467955629 0.0834842799904081 0.9395498347538691
0.8332254627977865 0.0834842799904081 0.7322883979822592
0.8183419072834425 0.8334842805430327 0.8359191163680606
0.4006787999746928 0.3283430313317399 0.0786342181323960
0.3688620342229784 0.3283027510330566 0.1894730969560291
0.3482984040957168 0.0780745325262725 0.0850222755724942
0.3901992879751106 0.0787459237554303 0.2896963089319261
0.4006787999746928 0.8283430324369959 0.0786342181323960
0.3688620342229784 0.8283027521383132 0.1894730969560291
0.3482984040957168 0.5780745336315291 0.0850222755724942
0.3901992879751106 0.5787459248606872 0.2896963089319261
0.2357730399775215 0.3270163104569502 0.0712965888063294
0.3102740852205322 0.3275769596777905 0.1642564738291518
0.2887098865501052 0.0773890659453311 0.0603646085215164
0.2803928553954300 0.3274812552450863 0.2784601215310462
0.2579781055793716 0.0772287191706212 0.1744370586525641
0.3575989766813694 0.3284581234577128 0.3720181276414368
0.3318383257802283 0.0778285641753396 0.2690149644929296
0.3277688722589638 0.3277494560206765 0.4837259732303124
0.3039182092077479 0.0777375369110632 0.3823387111231272

0.4006788983080307 0.3283430313317399 0.5786360155464398
0.3873378525142659 0.0788715560509452 0.4742464546694369
0.3688621325563092 0.3283027510330566 0.6894749523511693
0.3482985024290476 0.0780745325262725 0.5850240729865378
0.3901993863084485 0.0787459237554303 0.7896981643270736
0.2357730399775215 0.8270163115622067 0.0712965888063294
0.3102740852205322 0.8275769607830470 0.1642564738291518
0.2887098865501052 0.5773890670505879 0.0603646085215164
0.2803928553954300 0.8274812563503424 0.2784601215310462
0.2579781055793716 0.5772287202758773 0.1744370586525641
0.3575989766813694 0.8284581245629687 0.3720181276414368
0.3318383257802283 0.5778285652805965 0.2690149644929296
0.3277688722589638 0.8277494571259327 0.4837259732303124
0.3039182092077479 0.5777375380163194 0.3823387111231272
0.4006788983080307 0.8283430324369959 0.5786360155464398
0.3873378525142659 0.5788715571562016 0.4742464546694369
0.3688621325563092 0.8283027521383132 0.6894749523511693
0.3482985024290476 0.5780745336315291 0.5850240729865378
0.3901993863084485 0.5787459248606872 0.7896981643270736
0.1749467759491376 0.3264450848846105 0.0470319646954115
0.1447097027300923 0.3263298933248991 0.1594850852350936
0.1222535758519278 0.0761072250903909 0.0575567677206193
0.2204423533932905 0.3268541741111933 0.2530703289717569
0.1978950982522619 0.0766595496055872 0.1496640497715077
0.1901938130242694 0.3266446952197370 0.3654790430754907
0.1675208142992669 0.0764791404997037 0.2621201746634598
0.2656014206059107 0.3272240061413652 0.4587351669633647
0.2428586592642386 0.0770840054147078 0.3564856931278538
0.2357731383108523 0.3270163104569502 0.5712984442014697
0.2127995814402142 0.0768330707914461 0.4687519450389296
0.3102741835538630 0.3275769596777905 0.6642583292242925
0.2887099848834431 0.0773890659453311 0.5603664639166570
0.2803929537287608 0.3274812552450863 0.7784619769261870
0.2579782039127024 0.0772287191706212 0.6744389140477050
0.3575990750147073 0.3284581234577128 0.8720199830365775
0.3318384241135591 0.0778285641753396 0.7690168198880699

0.3277689705922946 0.3277494560206765 0.9837278286254532
0.3039183075410787 0.0777375369110632 0.8823405665182679
0.3873379508475967 0.0788715560509452 0.9742483100645776
0.1749467759491376 0.8264450859898665 0.0470319646954115
0.1447097027300923 0.8263298944301555 0.1594850852350936
0.1222535758519278 0.5761072261956471 0.0575567677206193
0.2204423533932905 0.8268541752164498 0.2530703289717569
0.1978950982522619 0.5766595507108438 0.1496640497715077
0.1901938130242694 0.8266446963249936 0.3654790430754907
0.1675208142992669 0.5764791416049601 0.2621201746634598
0.2656014206059107 0.8272240072466217 0.4587351669633647
0.2428586592642386 0.5770840065199641 0.3564856931278538
0.2357731383108523 0.8270163115622067 0.5712984442014697
0.2127995814402142 0.5768330718967026 0.4687519450389296
0.3102741835538630 0.8275769607830470 0.6642583292242925
0.2887099848834431 0.5773890670505879 0.5603664639166570
0.2803929537287608 0.8274812563503424 0.7784619769261870
0.2579782039127024 0.5772287202758773 0.6744389140477050
0.3575990750147073 0.8284581245629687 0.8720199830365775
0.3318384241135591 0.5778285652805965 0.7690168198880699
0.3277689705922946 0.8277494571259327 0.9837278286254532
0.3039183075410787 0.5777375380163194 0.8823405665182679
0.3873379508475967 0.5788715571562016 0.9742483100645776
0.1301762873840473 0.3261391189354372 0.3410495637927544
0.1065527299800283 0.0759844602427966 0.2375444436333460
0.1749468742824755 0.3264450848846105 0.5470338200905519
0.1530724663651981 0.0762218082869014 0.4438688286377010
0.1447098010634232 0.3263298933248991 0.6594869406302344
0.1222536741852586 0.0761072250903909 0.5575586231157600
0.2204424517266213 0.3268541741111933 0.7530721843668977
0.1978951965855927 0.0766595496055872 0.6496659051666483
0.1901939113576002 0.3266446952197370 0.8654808404895340
0.1675209126326048 0.0764791404997037 0.7621220300586007
0.2656015189392415 0.3272240061413652 0.9587369643774081
0.2428587575975694 0.0770840054147078 0.8564874905418977
0.2127996797735450 0.0768330707914461 0.9687537424529731

0.1301762873840473 0.8261391200406935 0.3410495637927544
0.1065527299800283 0.5759844613480525 0.2375444436333460
0.1749468742824755 0.8264450859898665 0.5470338200905519
0.1530724663651981 0.5762218093921576 0.4438688286377010
0.1447098010634232 0.8263298944301555 0.6594869406302344
0.1222536741852586 0.5761072261956471 0.5575586231157600
0.2204424517266213 0.8268541752164498 0.7530721843668977
0.1978951965855927 0.5766595507108438 0.6496659051666483
0.1901939113576002 0.8266446963249936 0.8654808404895340
0.1675209126326048 0.5764791416049601 0.7621220300586007
0.2656015189392415 0.8272240072466217 0.9587369643774081
0.2428587575975694 0.5770840065199641 0.8564874905418977
0.2127996797735450 0.5768330718967026 0.9687537424529731
0.1301763857173781 0.3261391189354372 0.8410514191878956
0.1065528283133591 0.0759844602427966 0.7375462410473892
0.1530725646985289 0.0762218082869014 0.9438706840328420
0.1301763857173781 0.8261391200406935 0.8410514191878956
0.1065528283133591 0.5759844613480525 0.7375462410473892
0.1530725646985289 0.5762218093921576 0.9438706840328420
0.4498229484058422 0.5811897812380785 0.2792419409024383
0.4211271368145069 0.3298160212710056 0.3751613694332304
0.4183372136509212 0.5788150920898399 0.1764846608827494
0.4869362860009283 0.5813307145820129 0.0730502691343597
0.4685592818747491 0.3307240436878471 0.1791361659105364
0.4498229484058422 0.0811897823433351 0.2792419409024383
0.4211271368145069 0.8298160223762544 0.3751613694332304
0.4183372136509212 0.0788150931950964 0.1764846608827494
0.4869362860009283 0.0813307156872689 0.0730502691343597
0.4685592818747491 0.8307240447930963 0.1791361659105364
0.4498228500725043 0.5811897812380785 0.7792437383164824
0.4211270384811690 0.3298160212710056 0.8751631668472737
0.4183371153175904 0.5788150920898399 0.6764865162778899
0.4869361876675903 0.5813307145820129 0.5730521245295003
0.4685591835414183 0.3307240436878471 0.6791379633245800
0.4739636456230532 0.5810208610622959 0.3934074920513060
0.4474861349172049 0.3316610540810142 0.4909061036121155

0.5352792216568052 0.5816649323965575 0.3685635836399352
0.5109170057459929 0.3315536644268812 0.4716494112518847
0.5204212263931159 0.5814592316847630 0.1851941642394116
0.4996245474211080 0.3312445751813917 0.2910901842833775
0.5802193873917373 0.5821490388612621 0.1581217260734985
0.5582037896240067 0.3319337114730916 0.2634740903761383
0.5419698629732435 0.3317691203799250 0.0810706530951772
0.6027131635876301 0.3323248839917828 0.0541942807721539
0.4498228500725043 0.0811897823433351 0.7792437383164824
0.4211270384811690 0.8298160223762544 0.8751631668472737
0.4183371153175904 0.0788150931950964 0.6764865162778899
0.4869361876675903 0.0813307156872689 0.5730521245295003
0.4685591835414183 0.8307240447930963 0.6791379633245800
0.4739636456230532 0.0810208621675524 0.3934074920513060
0.4474861349172049 0.8316610551862633 0.4909061036121155
0.5352792216568052 0.0816649335018141 0.3685635836399352
0.5109170057459929 0.8315536655321305 0.4716494112518847
0.5204212263931159 0.0814592327900195 0.1851941642394116
0.4996245474211079 0.8312445762866412 0.2910901842833775
0.5802193873917373 0.0821490399665185 0.1581217260734985
0.5582037896240067 0.8319337125783406 0.2634740903761383
0.5419698629732435 0.8317691214851746 0.0810706530951772
0.6027131635876301 0.8323248850970321 0.0541942807721539
0.4739635472897223 0.5810208610622959 0.8934092894653491
0.4474860365838741 0.3316610540810142 -0.0090920409927444
0.5352791233234673 0.5816649323965575 0.8685654390350761
0.5109169074126620 0.3315536644268812 0.9716512666470255
0.5204211280597851 0.5814592316847630 0.6851959616534551
0.4996244490877700 0.3312445751813917 0.7910919816974208
0.5802192890584065 0.5821490388612621 0.6581235814686388
0.5582036912906759 0.3319337114730916 0.7634759457712790
0.5649474017338876 0.5819671575839525 0.4782629743280696
0.5419697646399126 0.3317691203799250 0.5810725084903179
0.6257768331782384 0.5825050098200739 0.4508041466767842
0.6027130652542921 0.3323248839917828 0.5541960781861972
0.6105133796947645 0.5823025362643679 0.2705505643761846

0.5881728827070080 0.3321382355147459 0.3749350582503917
0.6709382935843605 0.5828287129103553 0.2433384355876265
0.6485186854717510 0.3326668678918846 0.3471516217452751
0.6556177441669657 0.5826838353501178 0.0616433300449576
0.6329550539904736 0.3324939948450352 0.1659725619382951
0.7158710597588455 0.5831894220362389 0.0354848023898257
0.6927466965821938 0.3330341721472103 0.1391938022148773
0.4739635472897223 0.0810208621675524 0.8934092894653491
0.4474860365838741 0.8316610551862633 -0.0090920409927444
0.5352791233234673 0.0816649335018141 0.8685654390350761
0.5109169074126620 0.8315536655321305 0.9716512666470255
0.5204211280597851 0.0814592327900195 0.6851959616534551
0.4996244490877700 0.8312445762866412 0.7910919816974208
0.5802192890584065 0.0821490399665185 0.6581235814686388
0.5582036912906759 0.8319337125783406 0.7634759457712790
0.5649474017338876 0.0819671586892087 0.4782629743280696
0.5419697646399126 0.8317691214851746 0.5810725084903179
0.6257768331782384 0.0825050109253301 0.4508041466767842
0.6027130652542921 0.8323248850970321 0.5541960781861972
0.6105133796947645 0.0823025373696240 0.2705505643761846
0.5881728827070080 0.8321382366199949 0.3749350582503917
0.6709382935843605 0.0828287140156121 0.2433384355876265
0.6485186854717510 0.8326668689971339 0.3471516217452751
0.6556177441669657 0.0826838364553742 0.0616433300449576
0.6329550539904736 0.8324939959502847 0.1659725619382951
0.7158710597588455 0.0831894231414950 0.0354848023898257
0.6927466965821938 0.8330341732524594 0.1391938022148773
0.5649473034005568 0.5819671575839525 0.9782648297232098
0.6257767348449076 0.5825050098200739 0.9508060020719247
0.6105132813614337 0.5823025362643679 0.7705524197713253
0.5881727843736771 0.3321382355147459 0.8749369136455324
0.6709381952510297 0.5828287129103553 0.7433402909827668
0.6485185871384130 0.3326668678918846 0.8471534771404159
0.6556176458336278 0.5826838353501178 0.5616451274590004
0.6329549556571428 0.3324939948450352 0.6659744173334355
0.7158709614255075 0.5831894220362389 0.5354866577849663

0.6927465982488630 0.3330341721472103 0.6391956576100180
0.7016310412950397 0.5830355097383267 0.3544597248829518
0.6787225050912680 0.3328840204482263 0.4578947758480756
0.7237814792513033 0.3331773230354300 0.2511984362180776
0.5649473034005568 0.0819671586892087 0.9782648297232098
0.6257767348449076 0.0825050109253301 0.9508060020719247
0.6105132813614337 0.0823025373696240 0.7705524197713253
0.5881727843736771 0.8321382366199949 0.8749369136455324
0.6709381952510297 0.0828287140156121 0.7433402909827668
0.6485185871384130 0.8326668689971339 0.8471534771404159
0.6556176458336278 0.0826838364553742 0.5616451274590004
0.6329549556571428 0.8324939959502847 0.6659744173334355
0.7158709614255075 0.0831894231414950 0.5354866577849663
0.6927465982488630 0.8330341732524594 0.6391956576100180
0.7016310412950397 0.0830355108435834 0.3544597248829518
0.6787225050912680 0.8328840215534757 0.4578947758480756
0.7237814792513033 0.8331773241406789 0.2511984362180776
0.7016309429617089 0.5830355097383267 0.8544615802780932
0.6787224067579372 0.3328840204482263 0.9578966312432168
0.7237813809179725 0.3331773230354300 0.7512002916132184
0.7016309429617089 0.0830355108435834 0.8544615802780932
0.6787224067579372 0.8328840215534757 0.9578966312432168
0.7237813809179725 0.8331773241406789 0.7512002916132184