
THÈSE DE DOCTORAT

PRÉSENTÉE PAR

LAURA FERRY

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

ECOLE DOCTORALE :
SCIENCES CHIMIQUES DE MARSEILLE – ED 250

TITRE DE LA THÈSE :

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT
DU TRITIUM DANS LE BÉRYLLIUM (CONTEXTE ITER)**

SOUS LA DIRECTION DE : YVES FERRO

CO-DIRECTEUR : MARC BARRACHIN

ENCADRANT : FRANÇOIS VIROT

Thèse soutenue le 13 novembre 2017 devant la commission d'examen :

Alexandre LEGRIS	Professeur	Université de Lille I	Rapporteur
Damien CONNÉTABLE	Chargé de recherche	CNRS – Toulouse	Rapporteur
Marie-Liesse DOUBLET	Directrice de recherche	CNRS – Montpellier	Examinateur
Guy TRÉGLIA	Directeur de recherche	CNRS – Marseille	Examinateur
Yves FERRO	Maître de conférence	PIIM – Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
François VIROT	Ingénieur de recherche	IRSN – Cadarache	Examinateur
Marc BARRACHIN	Ingénieur de recherche	IRSN – Cadarache	Co-directeur (invité)

« Les défauts cristallins seront pour nous ce qui manque à un cristal parfait pour être réel, et non ce qui empêche un cristal réel d'être parfait » Y. Quéré

Je dédie ce travail à la mémoire de mon grand-père qui restera à jamais mon héros.

Remerciements

Ces trois années de doctorat ont été pour moi une expérience extrêmement enrichissante tant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Cette thèse a été avant tout une aventure scientifique mais surtout humaine puisque tout projet de recherche ne se fait jamais véritablement seul. Je tiens donc à remercier dans cette section toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à son bon déroulement dont le manuscrit ici présent représente l'aboutissement de trois années de travail et de collaborations diverses.

Cette thèse a été effectuée à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire au sein du LETR. Je souhaite donc remercier l'ensemble du laboratoire pour m'avoir si chaleureusement accueillie et formée pendant ces trois années, et plus particulièrement Joëlle Fleurot et Christian Mun qui ont successivement dirigé le LETR durant mon doctorat mais aussi Jean-Michel Bonnet et Patrice Giordano pour le SAG.

Je tiens également à remercier le laboratoire PIIM à Marseille avec qui cette thèse a été réalisée en collaboration, notamment Jean-Marc Layet et Pascale Roubin pour m'avoir accueillie au cours de mes nombreuses visites dans leur laboratoire et équipe, respectivement.

Je remercie aussi l'école doctorale des sciences chimiques de Marseille, plus précisément Corinne Esquiva et Thierry Constantieux pour leur encadrement et leur suivi.

J'adresse mes remerciements à la Région PACA et la Fédération nationale de Recherche Fusion par Confinement Magnétique pour avoir financé l'ensemble de ma thèse.

J'exprime ma reconnaissance envers Marie-Liesse Doublet pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie vivement Alexandre Legris et Damien Connétable pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs ainsi que pour leurs commentaires constructifs qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit. Mes sincères remerciements vont également à Guy Tréglià pour avoir fait partie de mon jury de thèse en qualité d'examinateur et pour avoir suivi progressivement l'avancée de mes travaux lors de divers évènements comme ma soutenance à mi-parcours et les JT.

Je remercie Yves Ferro d'avoir accepté de diriger ma thèse et d'avoir mis en place les moyens informatiques et scientifiques nécessaires dans le bon déroulement de celle-ci. Je le remercie également pour ses conseils scientifiques et pour m'avoir offert le privilège de rencontrer et de collaborer avec différentes personnes qui ont énormément contribué à ce travail de thèse. Enfin, sur une note plus légère, je le remercie pour avoir élargi mes connaissances sur les variétés de thé et les temps d'infusion associés.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à mon co-directeur Marc Barrachin pour m'avoir soutenue tout au long de ce travail, pour son encadrement, ses éclaircissements et pour toute l'aide qu'il m'a apportée. J'ai pu apprécier son immense implication dans ma thèse, sa capacité à répondre à mes interrogations et à m'apprendre les choses toujours avec patience et gentillesse. C'était un réel plaisir pour moi de travailler à ses côtés. Je le remercie de m'avoir partagé sa grande expérience scientifique dans le domaine des matériaux et pour ses précieux conseils que j'utiliserai toujours dans mon futur.

Une attention particulière va à mon encadrant François Virot pour avoir suivi de très près l'avancement de mes travaux de jour en jour et pour avoir été une source précieuse de conseils et de soutien. Je souhaiterais le remercier très chaleureusement pour sa disponibilité permanente, sa pédagogie et sa rigueur. J'ai pu admirer sa passion de la recherche et je le remercie très sincèrement d'avoir bien voulu me l'enseigner et de m'avoir poussée à dépasser mes limites et de faire toujours mieux. Je le remercie de m'avoir si bien formée pendant ces trois ans que ce soit sur le plan scientifique mais aussi humain.

Je souhaiterais remercier très sincèrement Didier Vola qui a joué un rôle majeur dans la genèse de ce sujet de thèse et qui a toujours été présent pour me conseiller que ce soit dans le cadre scientifique mais aussi dans l'établissement de mon projet professionnel actuel.

J'adresse d'immenses remerciements à nos collaborateurs de l'IEK-4 à Jülich, Christian Linsmeier, Dmitry Matveev, Mirko Wensing et Timo Dittmar qui ont eu un rôle extrêmement important dans cette thèse malgré l'éloignement géographique. Les nombreux échanges très enrichissants avec eux durant ces trois années ont permis de diriger le sujet de thèse dans un contexte expérimental et de rattacher les données calculées dans cette thèse aux expériences. Je tiens à remercier particulièrement Dmitry

Matveev et Mirko Wensing pour leur disponibilité et leur efficacité et pour m'avoir tellement aidée dans ma compréhension des expériences et du code CRDS, notamment pendant la phase de rédaction.

Je remercie Cédric Pardanaud pour m'avoir permis de coupler les calculs de structure électronique et les expériences par spectroscopie Raman en m'offrant la possibilité de travailler sur le carbure de béryllium et l'hydrure de béryllium. Je le remercie également d'avoir pris le temps d'assister à mes réunions d'avancement de thèse et aux visio-conférences avec nos collègues allemands ainsi que pour ses conseils scientifiques et toute l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier très chaleureusement Duval Mbongo pour sa très grande sympathie et pour tout le temps qu'il m'a consacré à m'initier et me former aux concepts des codes Monte-Carlo Cinétique, ce qui m'a permis d'accéder à des résultats essentiels présentés dans ce manuscrit. Il a été d'une grande aide concernant un important volet de cette thèse et je lui en suis reconnaissante.

Mes vifs remerciements vont également à Julien Trincal qui m'a aidée à développer le code Monte-Carlo Cinétique qui est présenté dans ce manuscrit, pendant de nombreux week-ends et d'innombrables soirées. Je le remercie de m'avoir formée par la même occasion au Python, pour son aide, sa patience et de m'avoir permis d'obtenir les résultats sur les coefficients de diffusion. Je voudrais aussi le remercier de m'avoir prise par la main au tout début en m'initiant aux joies de Latex, des scripts Linux, gnuplot et j'en passe. Tous ses enseignements m'ont aidée tout au long de ma thèse. Merci sincèrement.

Je remercie également Bruno Piar pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, ses relectures et ses conseils très avisés. Je lui souhaite une très bonne continuation dans ses futurs travaux sur la thématique ITER avec les deux lascars qui s'annoncent passionnants et riches en réflexion.

Un grand merci à Sidi Souvi pour sa gentillesse, sa bonne humeur et son soutien ainsi que pour avoir répondu à mes interrogations scientifiques en matière de calculs DFT au détour d'une pause cigarette (électronique ou pas). J'espère avoir correctement répondu aux siennes concernant GoT.

Je remercie très sincèrement Roland Ducher et Roland Dubourg pour m'avoir gentiment prêté de nombreux ouvrages et pour leurs nombreux encouragements (scientifiques et sportifs) notamment lors des divers événements comme le prix l'Oréal et la thèse en trois minutes (vive les éponges).

Je tiens à remercier très sincèrement Caroline Theuret et Marie-Claire Kallend, les secrétaires du laboratoire, pour leur bonne humeur, leur efficacité et leur capacité à simplifier grandement le côté administratif et la vie de tous les jours au sein du laboratoire. Un remerciement particulier à ma copine qui m'a si bien coachée pour la thèse en trois minutes et qui a su me faire sortir de la tête mes déboires avec le béryllium grâce aux cours de yoga et aux (très) longues discussions dans son bureau, au grand désespoir de Marc et François. Merci pour ton aide et ton soutien. Vivement nos rendez-vous hebdomadaires.

Je remercie maintenant tous les membres du LETR mais aussi du LEPC, SAG et PIIM qui ont contribué par leur bonne humeur et leur sympathie au quotidien à rendre ces trois années enrichissantes et agréables autour des pauses café, repas, pique-niques et la fameuse session canoë au nom de la créativité. Je ne citerai pas tous les noms car la liste serait trop longue mais j'espère qu'ils se reconnaîtront.

Je remercie également tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai côtoyés, notamment Faoulat Miradji, Ankita Jadon et Anh Mac avec qui j'ai partagé un bureau pendant plus d'un an mais aussi Eric Delaume, Nicolas Fernandez, Abdelkrim Toumi, Alexandre Decreton, Ahmed Mabrouk, Lola Sarrasin, Teddy Butscher, Aurélien Fresneau, Zachary Piazza, Gabrielle Sauvagnargues, Kasi Sai et tous les autres... Ainsi que mes amies de très longue date, Laure, Anne-Laure, Elise, Laurine, Soazig et Alex.

Je voudrais aussi remercier les nombreux amis que je me suis faits durant ces trois ans. Je citerais en particulier Clément, Djipi, Lucie, Kévinou, Poupri, Riri, Renata, Sylvain, Manon, Joce, Raf, Edith et tous les autres ... Un grand merci aux personnes qui ont eu la gentillesse de relire mon manuscrit.

Pour finir, j'aimerais remercier ma famille, notamment ma mère et ma sœur Lyvie qui comptent énormément pour moi et qui m'ont toujours soutenue dans le choix de mes études, et ce jusqu'au doctorat.

Enfin, je te dédie ce dernier paragraphe à toi Juju ... Cela ne suffira certainement pas pour t'exprimer à quel point je te suis reconnaissante. Merci énormément pour ton aide, tes encouragements, ta patience, ton soutien moral et tes précieux conseils au quotidien pendant ces trois ans ainsi que pour tes corrections et nos discussions interminables. Merci ... Pour tout !

Table des Matières

Introduction générale	19
1 Contexte général	21
1.1 ITER	23
1.1.1 Principe de la fusion nucléaire	23
1.1.2 Confinement du plasma	23
1.1.3 Le projet ITER	24
1.2 Enjeux de sûreté	27
1.2.1 Conditions nominales	27
1.2.2 Conditions accidentelles	29
1.3 Outils de prédiction	30
1.4 Stratégie de recherche	31
2 Outils et méthodes	35
2.1 Calculs de structure électronique	37
2.1.1 Introduction	37
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	38
2.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	39
2.1.4 Approximations complémentaires	42
2.2 Applications aux systèmes périodiques	47
2.2.1 Fonctions de Bloch	47
2.2.2 Base d'ondes planes	48
2.2.3 Maillage de la zone de Brillouin	49
2.2.4 Supercellules	50
2.3 Dynamique de réseau	51
2.3.1 Introduction	51
2.3.2 Méthode de la réponse linéaire	54
2.3.3 Méthode des déplacements finis	55
2.4 Recherche des états de transition	56
2.4.1 Généralités	56
2.4.2 Méthode NEB	57
2.5 Diffusion dans les solides	59
2.5.1 Coefficient de diffusion et fréquence de saut	59
2.5.2 Monte-Carlo Cinétique	60

3	Le béryllium et ses défauts ponctuels	65
3.1	Béryllium sans défaut	67
3.1.1	Introduction	67
3.1.2	Revue bibliographique	69
3.1.3	Mise au point du modèle	74
3.2	Défauts dans le béryllium	81
3.2.1	Introduction	81
3.2.2	Revue bibliographique	81
3.2.3	Etude des défauts ponctuels	86
3.2.4	Concentrations d'équilibre	95
3.2.5	Discussion	97
3.3	Conclusions	100
4	Interactions de l'hydrogène avec le béryllium	101
4.1	Introduction	103
4.2	Insertion de l'hydrogène dans le béryllium	104
4.2.1	Revue bibliographique	104
4.2.2	Etude des sites d'insertion	105
4.2.3	Discussion	106
4.3	Solubilité de l'hydrogène dans le béryllium	109
4.3.1	Revue bibliographique	109
4.3.2	Evaluation de l'énergie de solution	117
4.3.3	Evaluation des contributions vibrationnelles	118
4.3.4	Correction ZPE sur les énergies de solution	125
4.3.5	Evaluation de l'enthalpie de solution	126
4.3.6	Expression de la solubilité	127
4.3.7	Discussion	130
4.4	Interactions de l'hydrogène avec les défauts	132
4.4.1	Revue bibliographique	132
4.4.2	Piégeage d'un atome d'hydrogène dans une lacune	133
4.4.3	Influence de la présence de l'hydrogène sur la formation des bilacunes	138
4.4.4	Processus de multi-piégeage	141
4.5	Conclusions	144

5	Diffusion de l'hydrogène dans le béryllium	145
5.1	Introduction	147
5.2	Diffusion dans le béryllium	148
5.2.1	Revue bibliographique	148
5.2.2	Détermination des énergies d'activation de diffusion	152
5.2.3	Estimation du coefficient de diffusion	153
5.3	Piégeage dans les lacunes	160
5.3.1	Revue bibliographique	160
5.3.2	Détermination des énergies d'activation de piégeage	161
5.3.3	Détermination des énergies d'activation de multi-piégeage	168
5.4	Mesures de désorption de l'hydrogène depuis le béryllium	171
5.4.1	Introduction aux spectres TDS	171
5.4.2	Spectres TDS obtenus	172
5.5	Modèle CRDS	176
5.5.1	Description générale	176
5.5.2	Modèle CRDS avec prise en compte du multi-piégeage	178
5.5.3	Perspectives	183
5.6	Conclusions	185
	Conclusion Générale – Perspectives	187
	Annexes	191
A	Modèle CRDS initial	193
A.1	Description et choix des paramètres utilisés	193
A.2	Résultats et discussion	194
B	Hydrure de béryllium	196
B.1	Introduction	196
B.2	Conditions de synthèse	196
B.3	Propriétés structurales	197
B.4	Enthalpie standard de formation	198
B.5	Température de décomposition	201
	Bibliographie	203

Liste des Figures

Chapitre 1 : Contexte général

1	Réaction de fusion nucléaire entre le deutérium et le tritium	23
2	Schéma d'un tokamak	24
3	Installation expérimentale ITER	24
4	Représentations de JET, ITER et DEMO	25
5	Vue en coupe de la chambre à vide d'ITER	25
6	Représentation schématique des interactions entre le plasma et les parois en béryllium dans la chambre à vide d'ITER	28
7	Schéma représentatif de contamination suite à une dispersion du tritium dans l'environnement	29
8	Illustration du cadre collaboratif de cette thèse	32

Chapitre 2 : Outils et méthodes

9	Représentation du défaut étudié en interaction avec ses copies	50
10	Représentation schématique d'une supercellule avec le déplacement d'un atome	55
11	Représentation schématique d'un profil énergétique	56
12	Principe de la méthode NEB schématisé avec le chemin initial et celui obtenu par méthode NEB	57
13	Approche mise en place pour évaluer le coefficient de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium	60
14	Illustration du tirage aléatoire basé sur les fréquences de saut de l'atome qui diffuse	61
15	Exemple d'un calcul de trajectoire avec 200 000 sauts	62
16	Echantillonnage des données calculées (trajectoire et temps) par la méthode de la fenêtre glissante	62
17	Calcul du coefficient de diffusion pour le deutérium en fonction du nombre de pas pour une température fixée à 1000 K	63
18	Etapes du code Monte-Carlo cinétique	64

Chapitre 3 : Le béryllium et ses défauts ponctuels

19	Structure hexagonale compacte : I- motif, II- structure primaire, III- structures primaires imbriquées et IV- maille conventionnelle	67
20	Paramètres de maille extraits de la revue bibliographique d'Amonenko <i>et al.</i>	71
21	Modules d'incompressibilité extraits de la revue bibliographique de Migliori <i>et al.</i>	72
22	Convergence de l'énergie totale par atome de Be- <i>hcp</i> en fonction du maillage en points k et du E_{cut}	75
23	Variation de l'énergie du système en fonction de son volume et interpolation des données par une fonction polynomiale	76
24	Densité d'états (DOS) de Be avec l'énergie de Fermi (E_f) prise comme origine	79
25	Configurations des bilacunes étudiées par Ganchenkova <i>et al.</i>	83
26	Illustration des 8 configurations d'auto-interstitiel dans le béryllium <i>hcp</i>	84
27	Influence de la taille de la supercellule sur le maillage en points k	87
28	Calcul de $\Delta_f E^{V_1}$ pour une supercellule ($3 \times 3 \times 3$) en fonction du maillage ($k_x \times k_y \times k_z$) et pour différentes largeurs de smearing σ	87
29	Energie de formation d'une monolacune en fonction de la taille de la supercellule pour une largeur de smearing $\sigma = 0,05$ Ry	88
30	Energie de formation d'une monolacune $\Delta_f E^{V_1}$ en fonction de la valeur du smearing	89
31	Energies de diffusion de la monolacune en fonction de son déplacement le long du chemin de diffusion entre un site initial et un site final	89
32	Configurations des bilacunes étudiées	91
33	Profils énergétiques de diffusion d'un auto-interstitiel et représentation schématique des chemins associés	93
34	Illustration des mécanismes <i>direct</i> et <i>indirect</i>	93
35	Représentation schématique du mécanisme combiné	94
36	Concentrations en monolacunes, bilacunes et auto-interstitiels dans le béryllium en fonction de la température	96

Chapitre 4 : Interactions de l'hydrogène avec le béryllium

37	Représentation schématique des sites interstitiels pouvant être potentiellement occupés par l'hydrogène dans la structure hexagonale compacte du béryllium	104
38	Représentation schématique des plans P_1 , P_2 et P_3	107
39	Carte de différence de densité de charge associée au site BT dans le plan P_1	107
40	Carte de différence de densité de charge associée au site BT occupé par un atome d'hydrogène dans le plan P_2	108
41	Carte de différence de densité de charge associée au site O occupé par un atome d'hydrogène dans le plan P_3	108
42	Revue de la littérature sur la solubilité de l'hydrogène et du tritium dans le béryllium	116
43	Impact de la taille de la supercellule sur $\Delta_{sol} E^H$ pour le site BT	118
44	Contribution vibrationnelle à l'énergie libre du béryllium, en fonction de la température, pour différentes tailles de supercellules	120
45	Comparaison entre l'entropie calculée pour une supercellule ($4 \times 4 \times 3$) et les données issues des tables thermodynamiques	121
46	Densité d'états de phonons du béryllium calculée par DFT et issue des mesures	121
47	Densité d'états de phonons projetée du deutérium dans les sites BT et O	122
48	Densité d'états de phonons projetée du deutérium dans un site BT et des trois atomes de béryllium premiers voisins (BeNN1)	122
49	Différence entre l'énergie libre vibrationnelle de la cellule ($1 \times 1 \times 1$) et ($1 \times 1 \times 2$) pour les configurations BT et O, puis ($1 \times 1 \times 1$) et ($1 \times 1 \times 3$) pour BT	123

50	Différence entre les contributions vibrationnelles sur l'énergie libre des configurations BT et O, en comparaison avec le modèle initialement défini $(1 \times 1 \times 1)^*$ sans restriction sur les valeurs du E_{cut} et du maillage en points k	124
51	Contributions rotationnelles, translationnelles et vibrationnelles à l'enthalpie de $H_{2(g)}$ et contributions vibrationnelles à l'enthalpie du solide	126
52	Enthalpie de solution de l'hydrogène dans le béryllium en fonction de la température . . .	126
53	Densité d'états électroniques du béryllium avec un atome d'hydrogène piégé dans un site BT et celle du béryllium sans défaut	127
54	Contributions rotationnelles, translationnelles et vibratoires sur l'entropie de $H_{2(g)}$ et contributions vibrationnelles à l'entropie du solide	128
55	Entropie de solution de l'hydrogène dans le béryllium en fonction de la température . . .	128
56	Solubilité de l'hydrogène dans le béryllium pour différentes pressions	129
57	Observations au MET de bulles dans du béryllium après irradiation	131
58	Représentation schématique des sites interstitiels pouvant être potentiellement occupés par l'hydrogène dans la structure hexagonale compacte du béryllium au voisinage d'une lacune	132
59	Représentation schématique des résultats obtenus sur la stabilité de l'hydrogène dans les sites autour de la lacune	134
60	Représentation schématique des sites potentiellement stables dans le béryllium avec une lacune suivant une vue de dessus et une vue de côté	135
61	Représentation schématique de la stabilité de l'hydrogène dans des sites éloignés de la lacune	135
62	Représentation des sites pouvant être occupés par les deux atomes d'hydrogène (H^A et H^B) dans l'analyse de BT'' , l'environnement autour de la lacune est représenté en gris . .	136
63	Représentation schématique des sites stables au voisinage d'une lacune avec une vue de dessus et une vue de côté	137
64	Configurations des bilacunes (a), (b), (c) et (d) avec les sites BT_V et T_2 pouvant être occupés par un atome d'hydrogène	139
65	Configurations des bilacunes (e), (f) et (g) avec les sites BT_V et T_2 pouvant être occupés par un atome d'hydrogène	140
66	Représentation des sites d'intérêt pour le multi-piégeage : BT_V , BT' et T_2	141
67	Comparaison des énergies de piégeage en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène incorporés dans la lacune entre les différentes études	143

Chapitre 5 : Diffusion de l'hydrogène dans le béryllium

68	Représentation schématique des processus de diffusion et de piégeage/dépiégeage de l'hydrogène dans les parois en béryllium d'ITER	147
69	Coefficients de diffusion expérimentaux	151
70	Représentation schématique du profil énergétique des processus gouvernant le comportement de H dans le béryllium sans défaut et au voisinage d'une lacune	152
71	Positions des sites BT_1 , BT_2 , O_1 et O_2 dans la maille primitive	154
72	Contributions vibrationnelles à l'énergie libre pour le deutérium : différence des contributions entre les sites TS et BT ($\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow TS}$) et entre les sites TS et O ($\Delta F_{vib}^{O \rightarrow TS}$)	155
73	$\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow O}$ en fonction de la température pour le deutérium	157
74	Comparaison du coefficient de diffusion du deutérium en fonction de la température avec les valeurs issues du code Monte-Carlo cinétique (MCC) et du modèle analytique (MA)	157
75	Coefficients de diffusion calculés dans cette étude comparés aux données disponibles de la littérature	159
76	Représentation des chemins de diffusion P_0	161
77	Représentation du chemin de diffusion P_1	162
78	Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P_1 au voisinage de la lacune	162
79	Représentation du chemin de diffusion P_2	163
80	Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P_2 au voisinage de la lacune	163
81	Représentation du chemin de diffusion P_3	164
82	Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P_3 au voisinage de la lacune	164
83	Représentation du chemin de diffusion P_4	165
84	Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P_4 au voisinage de la lacune. La courbe représentée sert uniquement de guide visuel et ne correspond pas au vrai potentiel.	166
85	Représentation de tous les chemins de diffusion étudiés avec les profils énergétiques associés	167
86	Processus de multi-piégeage suivant le chemin $BT' \rightarrow BT_V$	168
87	Représentation schématique des processus de piégeage conduisant aux systèmes $VH_{n=1-3}$ (flèches en rouge) et $VH_{n=4-5}$ (flèches en bleu)	169
88	Profils énergétiques associés au multi-piégeage pour $VH_{n=1-3}$ suivant le chemin $BT' \rightarrow T_2 \rightarrow BT_V$ et $VH_{n=4-5}$ suivant le chemin $BT' \rightarrow T_2$	170
89	Représentation schématique d'une expérience TDS	171
90	Spectres TDS mesurés par Oberkofler <i>et al.</i> sur des échantillons de béryllium monocristallin, pour des fluences Φ variant de $0,29 \times 10^{20}$ à $8,5 \times 10^{20}$ m ⁻² , une vitesse de chauffage de 0,7 K/s et des ions de 1 keV/atome	173
91	Spectres TDS mesurés par Reinelt <i>et al.</i> pour différentes valeurs de fluence, avec une quantité totale d'hydrogène fixée à $1,15 \times 10^{15}$ atomes. La vitesse de chauffage est de 1,45 K/s et l'énergie des ions de 1 keV/atome	173
92	Spectre TDS mesuré par Reinelt <i>et al.</i> pour une fluence $\Phi = 1,89 \times 10^{21}$ m ⁻² et une température de chauffage de 1 K/s	174
93	Comparaison entre les spectres TDS simulés avec le modèle CRDS et les spectres expérimentaux	181
94	Spectres TDS simulés avec le code CRDS, pour différentes proportions de deutérium dans les lacunes, allant de un à cinq atomes par lacune	182
95	Résumé de l'interprétation d'un spectre TDS	183
96	Spectres TDS expérimentaux et simulés par Piechoczek <i>et al.</i> pour une fluence de 3×10^{19} m ⁻² et une rampe de température de 0,7 K/s	195

Liste des Tableaux

Chapitre 2 : Outils et méthodes

1	Propriétés physiques du béryllium calculées en LDA et GGA et valeurs expérimentales : paramètres de maille, propriétés élastiques et énergie de cohésion	43
---	--	----

Chapitre 3 : Le béryllium et ses défauts ponctuels

2	Paramètres cristallins du béryllium	68
3	Propriétés physiques du béryllium	68
4	Etudes DFT relatives au béryllium et à ses propriétés	70
5	Constantes élastiques calculées du Be <i>hcp</i>	77
6	Propriétés mécaniques du Be <i>hcp</i> : modules d'incompressibilité B , de cisaillement G , de Young E et rapport de Poisson ν	79
7	Classification des défauts présents dans les matériaux	81
8	Energie de formation d'une lacune $\Delta_f E^{V_1}$ obtenue dans différentes études	82
9	Energies de formation et de dissociation des bilacunes reportées par Ganchenkova	83
10	Energies de formation des auto-interstitiels dans le béryllium	85
11	Energies de formation et de dissociation des bilacunes, en fonction de la distance entre deux monolacunes	90
12	Energies de formation des auto-interstitiels dans le béryllium	92
13	Comparaison des barrières énergétiques de diffusion d'un SIA dans le béryllium avec d'autres études	94
14	Energies de formation d'une monolacune dans différentes études	97
15	Barrières énergétiques de diffusion d'une monolacune dans le béryllium en comparaison avec d'autres études	99
16	Propriétés physiques du béryllium calculées et valeurs expérimentales associées : paramètres de maille du béryllium, propriétés élastiques et énergie de cohésion	100

Chapitre 4 : Interactions de l'hydrogène avec le béryllium

17	Sites d'occupation stable de l'hydrogène dans le béryllium obtenus par calculs DFT	105
18	Mesures de quantité d'hydrogène solubilisé	113
19	Mesures de solubilité par les techniques de mise à l'équilibre et de perméation	113
20	Energies de solution de l'hydrogène dans le béryllium avec l'énergie de point zéro non incluse	117
21	Corrections <i>ZPE</i> et énergies de solution de l'hydrogène dans le béryllium avec prise en compte de l'énergie au point zéro	125
22	Enthalpies de solution E_s pour des éléments de structure <i>hcp</i>	130
23	Entropies de solution $\Delta_{sol}S$ pour des éléments de structure <i>hcp</i>	130
24	Sites d'occupation stables de l'hydrogène dans le béryllium obtenus par calculs DFT en présence d'une lacune	132
25	Sites occupés par les deux atomes d'hydrogène et différence d'énergie entre chacun des trois systèmes considérés avec le système de référence	136
26	Energies de solution de l'hydrogène dans les différents sites au voisinage de la lacune à 0 K en comparaison avec les études antérieures	137
27	Energies de ségrégation de l'hydrogène dans les différents sites au voisinage de la lacune .	138
28	Energies associées à la réaction : $V_1H + V_1 \rightarrow V_2H$	140
29	Energies relatives au multi-piégeage en comparaison avec les études antérieures	142

Chapitre 5 : Diffusion de l'hydrogène dans le béryllium

30	Détermination du coefficient de diffusion de H, D et T dans le béryllium	149
31	Energies d'activation de diffusion obtenues par calculs NEB et comparaison avec les données de la littérature	153
32	Coordonnées des vecteurs déplacement entre les sites adjacents BT et O	154
33	Paramètres D_0 et E_{diff} du coefficient de diffusion de H, D et T dans le béryllium en comparaison avec la littérature	159
34	Energies d'activation de piégeage calculées en prenant comme référence BT' pour les chemins P_1 et P_2 , et BT' _{up} pour les chemins P_3 et P_4 et comparaison avec les données disponibles dans la littérature	166
35	Energies de piégeage associées aux chemins $P_0 + P_2$ comparées aux données calculées par Zhang	167
36	Barrières d'énergie associées au multi-piégeage pour VH_1 , VH_2 et VH_3 suivant le chemin $BT' \rightarrow BT_V$	168
37	Barrières d'énergie associées au multi-piégeage pour $VH_{n=1-3}$ avec le chemin $BT' \rightarrow T_2 \rightarrow BT_V$ et $VH_{n=4-5}$ avec le chemin $BT' \rightarrow T_2$	170
38	Paramètres utilisés dans les simulations CRDS	181
39	Données expérimentales utilisées dans les simulations CRDS	181

Annexes

40	Paramètres utilisés dans le modèle CRDS établi par Piechoczek <i>et al.</i> sur la base des barrières énergétiques calculées par Allouche <i>et al.</i>	194
41	Positions des atomes qui constituent la maille unité de la structure $BeH_2 - Ibam$	197
42	Paramètres structuraux de $BeH_2 - Ibam$	198
43	Grandeurs thermodynamiques calculées de BeH_2	199
44	Enthalpie standard de formation des hydrures de béryllium	200

Introduction générale

L'analyse de sûreté de l'installation expérimentale ITER implique notamment d'être capable d'évaluer la quantité et la forme chimique des radionucléides pouvant être rejetés dans l'environnement (terme source) en cas d'accident de perte de confinement du réacteur.

Les principaux contributeurs à ce terme source sont le tritium présent dans le tore, les poussières de béryllium et de tungstène issues de l'érosion des parois de la chambre à vide par le plasma et les produits de corrosion activés dans le circuit de refroidissement de la chambre à vide. Ces derniers peuvent être disséminés dans le réacteur en cas de rupture de ce circuit.

Les pertes de confinement sont associées à des montées en pression de la chambre à vide du réacteur qui doivent être gérées par des lignes de dépressurisation équipées de filtres et de systèmes de détritiation permettant de piéger les espèces contaminantes avant qu'elles n'atteignent l'environnement, mais également de récupérer le tritium. Du point de vue de l'analyse de sûreté, l'efficacité de ces systèmes (filtration et détritiation) doit être évaluée vis-à-vis des espèces pouvant se former dans l'installation en cas d'accident de perte de confinement.

En ce qui concerne le risque radiologique, il est légitime de ne prendre en compte que les contributeurs principaux, à savoir le tritium, le tungstène et les produits de corrosion présents dans le système de refroidissement. Néanmoins, le béryllium doit être également considéré au même titre que les produits précédents en raison de sa très forte toxicité chimique.

L'évaluation du terme source requiert d'étudier non seulement la thermodynamique des espèces gazeuses (et éventuellement les limitations conduisant à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire la cinétique de formation des espèces gazeuses) mais également les interactions hétérogènes entre les gaz tritiés (tritium gazeux, vapeur d'eau tritiée, etc...) et le béryllium, et ce pour deux raisons principales :

- les espèces gazeuses seront les plus difficilement piégeables par les systèmes de filtration,
- l'importance de la surface de la paroi en béryllium à partir de laquelle les espèces gazeuses pourraient être générées.

Concernant le premier point, les propriétés thermodynamiques des espèces gazeuses du système Be-O-H-T ont d'abord été évaluées à l'IRSN par des calculs de chimie quantique [1]. Les premières évaluations du terme source montrent que ces espèces ont tendance à se condenser rapidement au début de la séquence accidentelle et que le béryllium se retrouve alors sous forme, soit métallique ($\text{Be}_{(s)}$) soit sous forme d'oxyde de béryllium ($\text{BeO}_{(s)}$) mais également sous forme d'hydrure de béryllium ($\text{BeH}_{2(s)}$).

Dans le cadre de cette étude, il a été choisi de considérer les interactions entre le béryllium métallique et le tritium. Si cette approche peut apparaître relativement académique vis-à-vis de la problématique des séquences accidentelles, elle présente néanmoins déjà un intérêt pour l'analyse de sûreté du réacteur ITER. En effet dans le cadre de cette analyse, l'exploitant doit démontrer qu'il est capable de maîtriser l'inventaire en tritium en fonctionnement nominal. Une procédure d'étuvage des parois du tokamak devrait être mise en œuvre par l'exploitant pour récupérer le tritium contenu dans les parois de la chambre, avec pour objectif de limiter l'inventaire en tritium dans la chambre à vide à 1 kg.

L'étude des interactions entre le tritium et les parois en béryllium pourra alors permettre d'apporter des éléments quant à la validation de la procédure d'étuvage qui sera mise en œuvre, notamment en termes de température de désorption du tritium.

Le manuscrit de thèse est divisé en 5 chapitres :

- Le premier chapitre présente le contexte général et l'intérêt de l'étude. Les différents objectifs de l'étude sont détaillés et les méthodes choisies pour les remplir succinctement présentées.
- Le second chapitre est dédié à la description des différentes méthodes mises en œuvre dans ce travail. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui a servi de cadre à une grande partie des calculs conduits dans ce travail, y est brièvement décrite. Les approches utilisées pour calculer les modes de vibration des réseaux cristallins sont précisées. Les principes de l'approche Monte-Carlo cinétique, employés pour évaluer les coefficients de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium, y sont détaillés.
- Le troisième chapitre se divise en deux volets, le premier étant consacré à l'étude du béryllium et le second à ses défauts ponctuels. Le modèle théorique qui décrit le béryllium est construit. Avec ce modèle, les propriétés physiques du béryllium sont calculées et comparées avec les données disponibles dans la littérature, permettant de valider la construction du modèle. Le second volet est l'étude des défauts ponctuels, étape indispensable dans la compréhension du comportement du tritium dans le béryllium.
- Dans le quatrième chapitre, l'insertion du tritium et sa solubilité sont étudiées dans le béryllium sans défaut et en présence d'une lacune, permettant de mettre en évidence l'influence de celle-ci. Cette étude est étendue à l'interaction du tritium avec les bilacunes et au processus de multi-piégeage dans une lacune.
- Le cinquième chapitre est consacré au comportement de l'hydrogène dans le béryllium en termes de chemins de diffusion et de barrières énergétiques associées à son piégeage et à sa désorption. Les coefficients de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium sont estimés par le biais d'une approche par Monte-Carlo cinétique et le développement d'un modèle analytique. Une description est ensuite donnée des expériences de thermo-désorption (TDS) et du modèle d'équations cinétiques de réaction et diffusion couplées (modèle CRDS), utilisé pour les simuler. La prise en compte des données issues des calculs DFT réalisés dans ce travail est discutée à la lumière des simulations des expériences TDS. Dans certaines conditions expérimentales (fluences importantes), l'hydrure de béryllium est susceptible de se former. Pour en tenir compte dans les modélisations futures, une première analyse des données expérimentales relatives à BeH_2 est conduite et certaines de ses propriétés thermodynamiques évaluées. Cette étude est présentée dans l'annexe B.

Chapitre 1

Contexte général

Le contexte général de la thèse est présenté dans ce premier chapitre introductif, depuis la genèse de l'installation expérimentale ITER jusqu'aux problématiques de sûreté liées à la présence de tritium.

Les différents objectifs sont ici détaillés, ainsi que la stratégie de recherche mise en œuvre pour les atteindre mais également ses limites.

Sommaire

1.1	ITER	23
1.1.1	Principe de la fusion nucléaire	23
1.1.2	Confinement du plasma	23
1.1.3	Le projet ITER	24
1.2	Enjeux de sûreté	27
1.2.1	Conditions nominales	27
1.2.2	Conditions accidentelles	29
1.3	Outils de prédiction	30
1.4	Stratégie de recherche	31

1.1 ITER

1.1.1 PRINCIPE DE LA FUSION NUCLÉAIRE

La fusion nucléaire caractérise le processus par lequel deux noyaux atomiques légers fusionnent pour former un noyau plus lourd, en produisant une importante quantité d'énergie. Parmi les réactions possibles, la fusion entre le deutérium et le tritium (figure 1), qui sont des isotopes de l'hydrogène, est identifiée comme la réaction la plus facilement réalisable et celle qui présente le gain énergétique le plus élevé¹.

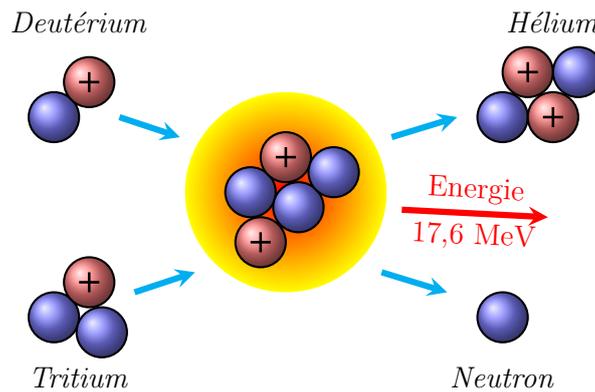


Figure 1 – Réaction de fusion nucléaire entre le deutérium et le tritium

Cette réaction ne peut se faire que si les noyaux de deutérium et de tritium atteignent des énergies cinétiques suffisamment élevées de l'ordre de quelques dizaines de keV, correspondant à des températures dépassant la centaine de millions de degrés. La matière se retrouve alors sous la forme d'un gaz ionisé, appelé plasma, qui doit être confiné pour maintenir la réaction de fusion dans le temps. La maîtrise de cette réaction constitue un enjeu puisqu'elle donnerait accès à des ressources énergétiques considérables.

1.1.2 CONFINEMENT DU PLASMA

Le développement de machines permettant de confiner le plasma a fait l'objet de nombreuses recherches et de collaborations internationales à partir de 1960. Cela a abouti à la création d'un dispositif de confinement magnétique en forme d'anneau appelé tokamak (figure 2-a). Le confinement est réalisé par le biais d'un champ magnétique très intense produit par des bobines et un courant induit circulant dans le plasma (figure 2-b). Le terme tokamak vient du russe "*TO*roidal*naia* *KA*mera *MA*gnit*naïa* *Ka*touchka" qui signifie en français "*chambre toroïdale avec bobines magnétiques*". Ce type de dispositif présentait des performances très prometteuses dans sa configuration initiale et celle-ci a été plus ou moins conservée jusqu'à aujourd'hui.

L'objectif a été ensuite de construire les premières machines permettant de réaliser de véritables expériences de fusion et non plus uniquement des expériences de confinement du plasma ou de chauffage. Ceci a conduit à la mise en service du Joint European Torus (JET) en 1983, à Culham au Royaume-Uni dans le cadre d'un projet européen.

1. Parmi les réactions de fusion possibles, la section efficace de la réaction D-T est la plus importante et elle est maximum pour des températures relativement faibles dans le contexte de la fusion nucléaire.



Figure 2 – Schéma d'un tokamak suivant une vue de face [2] (à gauche) et une vue de côté [3] (à droite) avec en vert le courant électrique axial qui circule dans le plasma

La machine JET, qui détient le record du monde en terme de puissance libérée avec 16 MW en 1997, avec l'utilisation de bobines en cuivre pour confiner le plasma, a permis des réactions de fusion de manière contrôlée mais seulement pendant des temps très courts. Plusieurs tokamaks se sont succédés comme le TFTR aux Etats-Unis ou ASDEX en Allemagne. L'utilisation de bobines supraconductrices dans la machine Tore Supra en France a permis d'améliorer encore les performances des tokamaks avec le record de durée de maintien de la réaction de fusion pendant six minutes.

1.1.3 LE PROJET ITER

L'ensemble des résultats obtenus dans le domaine de la fusion a permis d'aider à la conception d'une nouvelle machine, ITER (figure 3), avec pour objectif de produire plus d'énergie qu'il n'en faut pour initier la réaction de fusion.

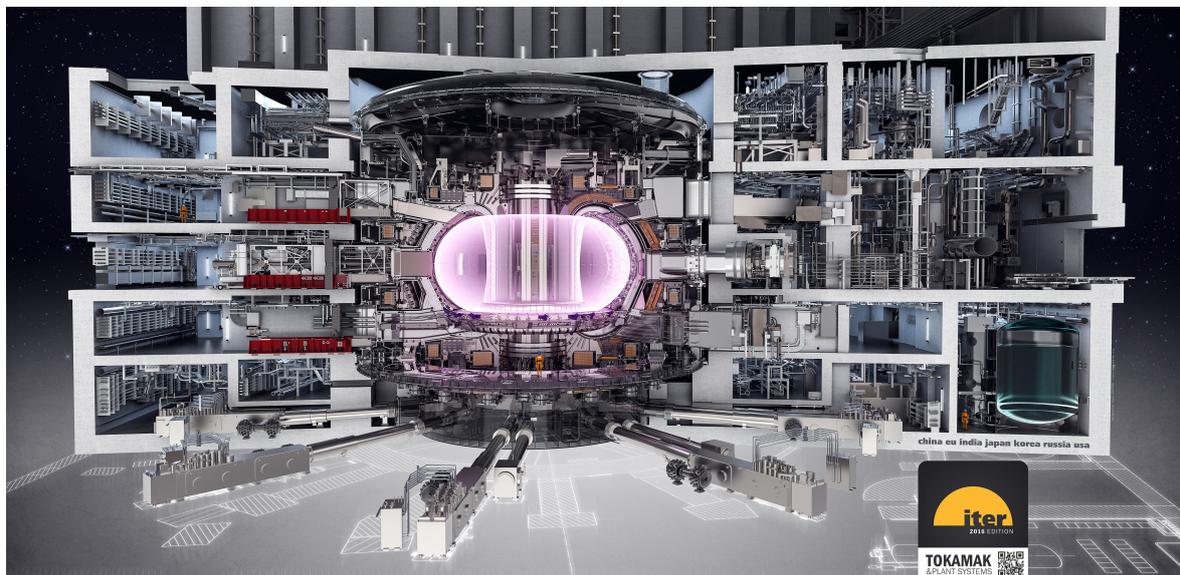


Figure 3 – Installation expérimentale ITER [4]

ITER est une installation expérimentale de type "tokamak" en cours de construction en France. Il s'agit d'un projet de recherche international associant les États-Unis, l'Union Européenne, la Russie, la Corée, l'Inde, la Chine et le Japon. L'installation ITER a été imaginée pour dépasser les performances des tokamaks précédents et aller au-delà du point d'allumage,

c'est-à-dire l'initiation de la période durant laquelle les réactions de fusion suffisent à maintenir le plasma. A titre de comparaison, des illustrations de JET et d'ITER sont reportées sur la figure 4. Le chantier d'ITER a débuté en 2010. Le premier plasma est prévu en 2025 avec une phase d'exploitation de vingt ans. L'objectif d'ITER n'est pas de produire de l'électricité mais de montrer que l'énergie produite par fusion nucléaire est possible et ainsi de valider les concepts de la machine. L'étape suivante après ITER, sera de construire un deuxième réacteur de recherche appelé DEMO, avec des objectifs davantage tournés vers la production d'électricité, qui ouvrira alors la voie à l'exploitation industrielle et commerciale.

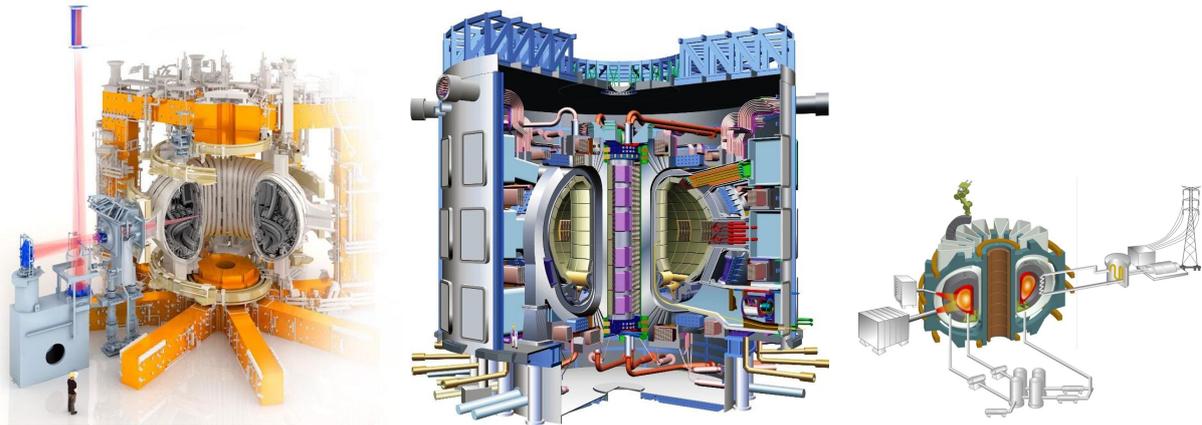


Figure 4 – Représentations (de gauche à droite) de JET, ITER et DEMO [4]

La chambre à vide d'ITER (figure 5) est une enceinte étanche en acier inoxydable dans laquelle ont lieu les réactions de fusion. Les parois qui protègent cette enceinte en interaction directe avec le plasma à 150 millions de degrés sont soumises aux plus fortes contraintes. Les matériaux les constituant doivent disposer de propriétés mécaniques et thermiques permettant de résister aux contraintes imposées par le plasma. Cette chambre à vide intègre, en outre, un système de refroidissement entre les parois afin d'évacuer la chaleur générée par les réactions de fusion.

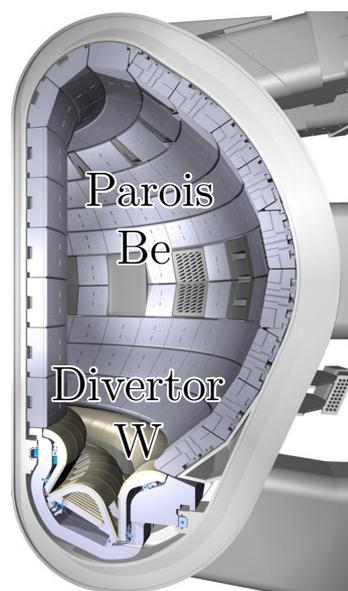


Figure 5 – Vue en coupe de la chambre à vide d'ITER [4]

Le divertor, élément essentiel d'ITER, situé en partie inférieure de la chambre à vide est soumis aux contraintes thermiques les plus fortes. Son rôle est de purifier le plasma en récupérant les particules radioactives résiduelles mais aussi le combustible imbrûlé (tritium et deutérium), et d'évacuer une partie de la chaleur accumulée au sein du système. Le tungstène a été choisi pour le divertor car il présente un point de fusion très élevé et ne retient que faiblement le tritium, contrairement au carbone utilisé dans les tokamaks antérieurs. Ceci constitue un avantage vis-à-vis de la maîtrise de l'inventaire en tritium.

Le revêtement des parois internes de la chambre à vide représente également un élément important puisqu'il est situé face au plasma. Les parois internes ont pour objectif de protéger la chambre des flux neutroniques et ioniques provenant du plasma. Le béryllium a été choisi comme matériau de revêtement en raison de son faible numéro atomique qui permet de limiter les effets d'empoisonnement par rayonnement du plasma et de sa conductivité thermique importante qui permet de dissiper la chaleur. De plus, il est à même de piéger les impuretés d'oxygène présentes dans le tore en formant une couche de passivation à sa surface.

1.2 ENJEUX DE SÛRETÉ

1.2.1 CONDITIONS NOMINALES

La réaction de fusion dans ITER est de type deutérium-tritium. Durant le fonctionnement normal d'ITER, une quantité importante du tritium injecté pour la réaction en tant que combustible, ne sera pas consommée et pourra demeurer dans la chambre à vide et susceptible d'être piégée dans les matériaux de la chambre, notamment dans les parois constituées de béryllium, comme l'illustre la figure 6. Les ordres de grandeur suivants peuvent être cités : pour 100 g de tritium injectés pour chaque pulse en conditions nominales, seulement 0,4 g de tritium devraient être consommés par la réaction nucléaire et une quantité estimée de 3 à 5 g pourrait rester au sein du tokamak.

Les limites concernant les espèces potentiellement mobilisables présentes dans la chambre à vide portent notamment sur l'inventaire en tritium qui ne doit pas dépasser à tout moment 1 kg en conditions nominales. Compte-tenu de cette contrainte, l'exploitant développe des techniques permettant de contrôler l'inventaire en tritium dans la chambre à vide. Elles sont de deux natures, celles visant à réduire les quantités de tritium dans la chambre et celles consistant à mesurer le tritium.

Les techniques destinées à réduire l'inventaire en tritium piégé dans les parois du tokamak pendant son fonctionnement ont été étudiées depuis plusieurs décennies [5,6] et ont été évaluées pour leur applicabilité dans l'installation ITER [7]. Toutefois, un grand nombre de ces études sur les méthodes d'étuvage (dégazage des parois) portait sur des parois en carbone. La méthode qui apparaît à ce jour comme la plus efficace consiste à porter en température les parois du tokamak. Cette stratégie a été montrée comme efficace lors d'expériences en laboratoire sur des co-dépôts de béryllium [8,9]. Pour donner un ordre de grandeur, 90% du deutérium implanté dans du béryllium pur sont récupérés pour une température de l'ordre de 350°C tandis que l'efficacité de désorption diminue pour des échantillons mixtes (Be-W) [9]. En fonction du taux d'accumulation en tritium et l'efficacité de la méthode précédemment décrite, d'autres techniques pourraient être également envisagées [10]. La stratégie mise en place actuellement dans ITER consiste à chauffer les parois en béryllium jusqu'à 240 °C et le divertor jusqu'à 350 °C [11]. Sugiyama *et al.* [9] montrent que ces opérations de chauffage devraient être suffisantes pour éliminer le tritium de la première paroi et des couches riches en béryllium formées dans des zones à basse température, mais pas pour les couches de co-déposition et/ou les surfaces exposées au plasma à des températures supérieures à 350 °C.

Du point de vue de l'analyse de sûreté, l'importance d'étudier les interactions du tritium avec le béryllium réside dans la nécessité de pouvoir évaluer l'efficacité des dispositifs internes à la chambre à vide mis en œuvre par l'exploitant pour limiter l'inventaire en tritium durant le fonctionnement nominale.

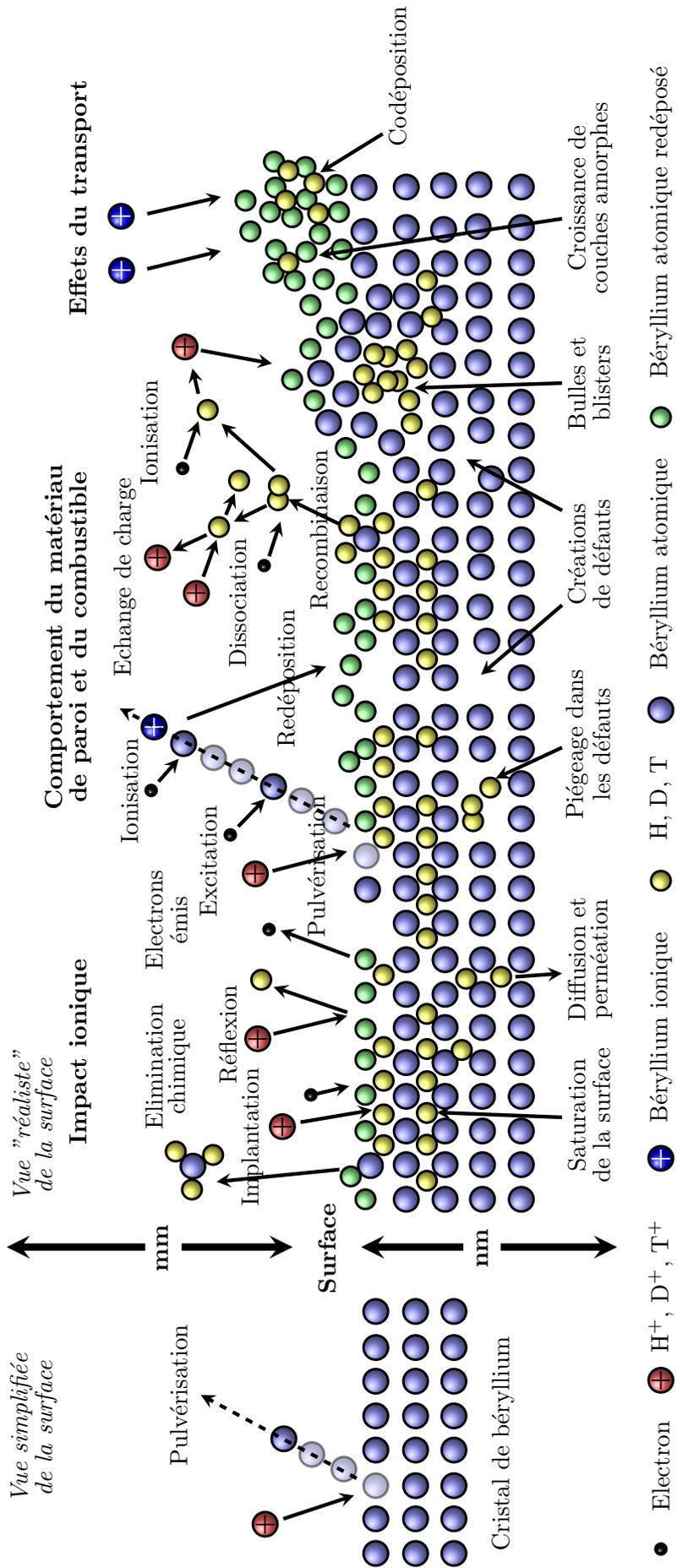
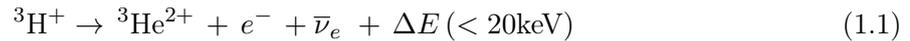


Figure 6 – Représentation schématique des interactions entre le plasma et les parois en béryllium dans la chambre à vide d'ITER

1.2.2 CONDITIONS ACCIDENTELLES

Les principaux scénarios accidentels considérés dans ITER sont liés à la perte de confinement du tore, pouvant être initiée, soit par une entrée d'air induite par la rupture d'une traversée du tore, soit par une entrée d'eau induite par la rupture du circuit de refroidissement. Comme le tritium est un élément très mobile, les risques liés à sa dispersion dans l'environnement en situations accidentelles sont significatifs. Le tritium, de symbole ^3H ou T, est un élément radioactif caractérisé par une période de demi-vie de 12,32 ans et par une désintégration de type β^- faiblement énergétique :



Le tritium est un émetteur β de faible énergie en conséquence de quoi, l'irradiation externe ne présente qu'un faible risque même si une partie du tritium est susceptible de traverser la peau par perméation. En revanche, comme il s'agit d'un isotope de l'hydrogène, il pourra se substituer à l'hydrogène non radioactif dans l'ensemble des molécules organiques (OBT pour Organic Bounded Tritium) et dans la molécule d'eau (HTO) et donc se trouver dans l'environnement et passer dans la chaîne alimentaire. Il pourra également être sous forme de dihydrogène tritié (HT), pour lequel, néanmoins, il n'y pas d'échange avec le sang via les poumons (figure 7).

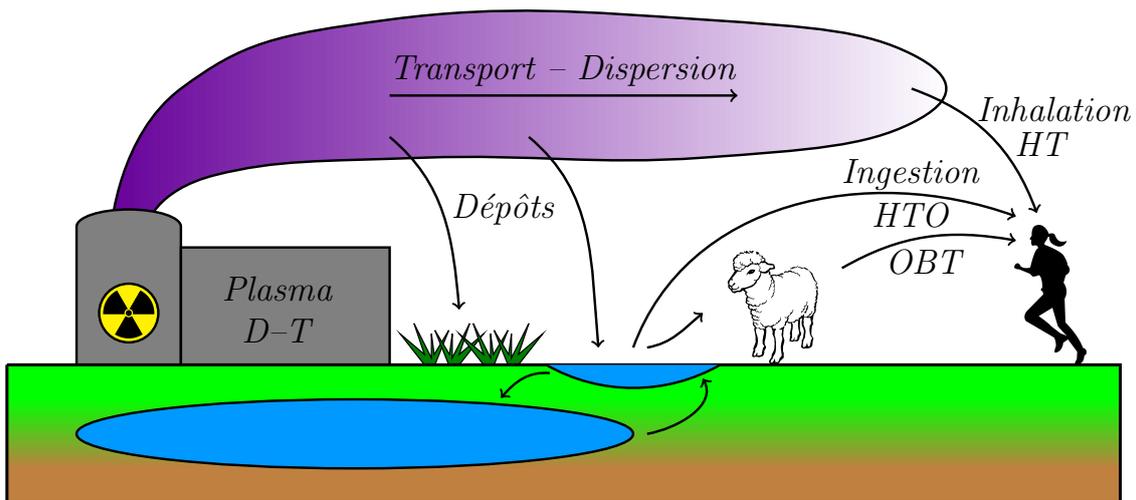


Figure 7 – Schéma représentatif de contamination suite à une dispersion du tritium dans l'environnement

Du point de vue de l'analyse de sûreté, l'étude des interactions du tritium avec le béryllium en fonction de la température permettra d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement du tritium en cas d'accident de perte de confinement de la chambre.

1.3 OUTILS DE PRÉDICTION

Pour modéliser les séquences accidentelles dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée, l'IRSN a développé un logiciel appelé ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code). Il permet de simuler l'ensemble des phénomènes intervenant au cours d'un accident grave depuis l'évènement initiateur jusqu'aux rejets éventuels des produits de fission dans l'environnement. Ce logiciel a été adapté aux séquences accidentelles dans les réacteurs à fusion [12]. Il permet de simuler entre autres phénomènes le transport des espèces (gazeuses et de type aérosol) et les réactions chimiques en phase gazeuse.

Une étude conduite dans le cadre d'un projet exploratoire à l'IRSN, appelé Bestair (Beryllium Source Term due to an Accident in the ITER experimental Reactor) a permis de clarifier la thermodynamique du système Be-O-H-T à l'état gazeux par une analyse critique des données expérimentales disponibles dans la littérature, soutenue et complétée par des calculs de chimie théorique [1, 13, 14]. Les premières évaluations du terme source en situation accidentelle d'entrée d'eau, sur la base de calculs ASTEC, montrent la présence de poussières de béryllium sous forme de $\text{Be}_{(s)}$, $\text{BeO}_{(s)}$ et $\text{BeH}_{2(s)}$, mais également d'hydrures tritiés. Elles ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte les interactions hétérogènes entre le tritium et le béryllium à l'état solide pour aller plus loin dans l'analyse.

Des expériences d'implantation et de désorption de deutérium couplées à une mesure par spectroscopie de thermo-désorption conduites en Allemagne (IEK-4 à Jülich) sur des échantillons de béryllium permettent déjà d'apporter des éléments de compréhension sur les interactions hétérogènes entre le tritium et le béryllium à l'état solide. Les spectres de désorption obtenus sont interprétés avec un outil construit sur un modèle d'équations cinétiques de réaction et de diffusion couplées, implémenté dans un code appelé CRDS, développé également à Jülich.

1.4 STRATÉGIE DE RECHERCHE

Le béryllium devrait couvrir une superficie importante de la chambre à vide, de l'ordre de 700 m^2 , ce qui implique que d'importantes quantités de tritium pourraient être piégées ou diffuser par perméation dans les composants de la chambre à vide. En partant de ce constat, une question cruciale dans l'analyse de sûreté d'ITER se pose : les techniques mises en place par l'exploitant permettront-elles la désorption du tritium implanté dans les parois ? Pour répondre à cette problématique la quantité de tritium potentiellement piégée dans les parois en béryllium et son comportement en fonction de la température de la paroi doivent être évalués.

Les travaux entrepris dans cette thèse contribuent à cette problématique en étudiant le comportement du tritium dans le béryllium à travers ses mécanismes de désorption et de piégeage. La modélisation des mécanismes de désorption du tritium des parois en béryllium requiert une compréhension détaillée des interactions entre l'hydrogène et le béryllium.

Bien que des données expérimentales aient déjà été acquises, leur interprétation reste sujette à caution et ce, pour différentes raisons : composition de l'échantillon mal connue, oxydation des surfaces pouvant limiter les processus de désorption, utilisation d'échantillons polycristallins mêlant les mécanismes de diffusion intragranulaires et intergranulaires. Les processus élémentaires au sein de la matière influant sur le comportement du tritium (piégeage et désorption) deviennent alors difficiles à appréhender. Aujourd'hui, ils ne sont donc pas connus avec certitude.

L'objectif de cette thèse est d'identifier les mécanismes à l'échelle atomique qui sont à l'origine de la rétention du tritium dans le béryllium et sa désorption par activation thermique. Le comportement du tritium dans le béryllium doit donc être étudié en termes de sites de piégeage, de mécanismes de diffusion et de désorption. En parallèle, ces résultats pourront permettre d'apporter des éléments d'amélioration pour la simulation des expériences de thermo-désorption.

Les travaux conduits dans cette thèse s'inscrivent dans un cadre collaboratif entre plusieurs instituts et laboratoires avec différents moyens d'étude, comme l'illustre la figure 8 :

- *Le Laboratoire d'Etude du Transfert des Radioéléments (LETR), faisant partie du Service des Accidents Graves (SAG) au sein de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN)*
 - Etude des accidents de perte de confinement de l'installation ITER.
 - Simulation des scénarios accidentels avec le logiciel ASTEC.
 - Développement et mise en œuvre de méthodes théoriques dans l'analyse du système Be-T.
- *Le Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM)*
 - Etude des interactions entre l'hydrogène et les matériaux.
 - Utilisation d'outils de physico-chimie tels que les calculs de structure électronique et la spectroscopie Raman.
- *L'Institut de recherche sur l'Energie et le Climat, section Physique des Plasmas (IEK-4)*
 - Expériences d'implantation et de désorption de deutérium dans le béryllium.
 - Développement d'un modèle macroscopique appelé CRDS (Coupled Reaction Diffusion System) pour simuler les spectres de désorption.
 - Introduction des résultats obtenus dans cette thèse dans ce modèle pour améliorer l'interprétation des données expérimentales.

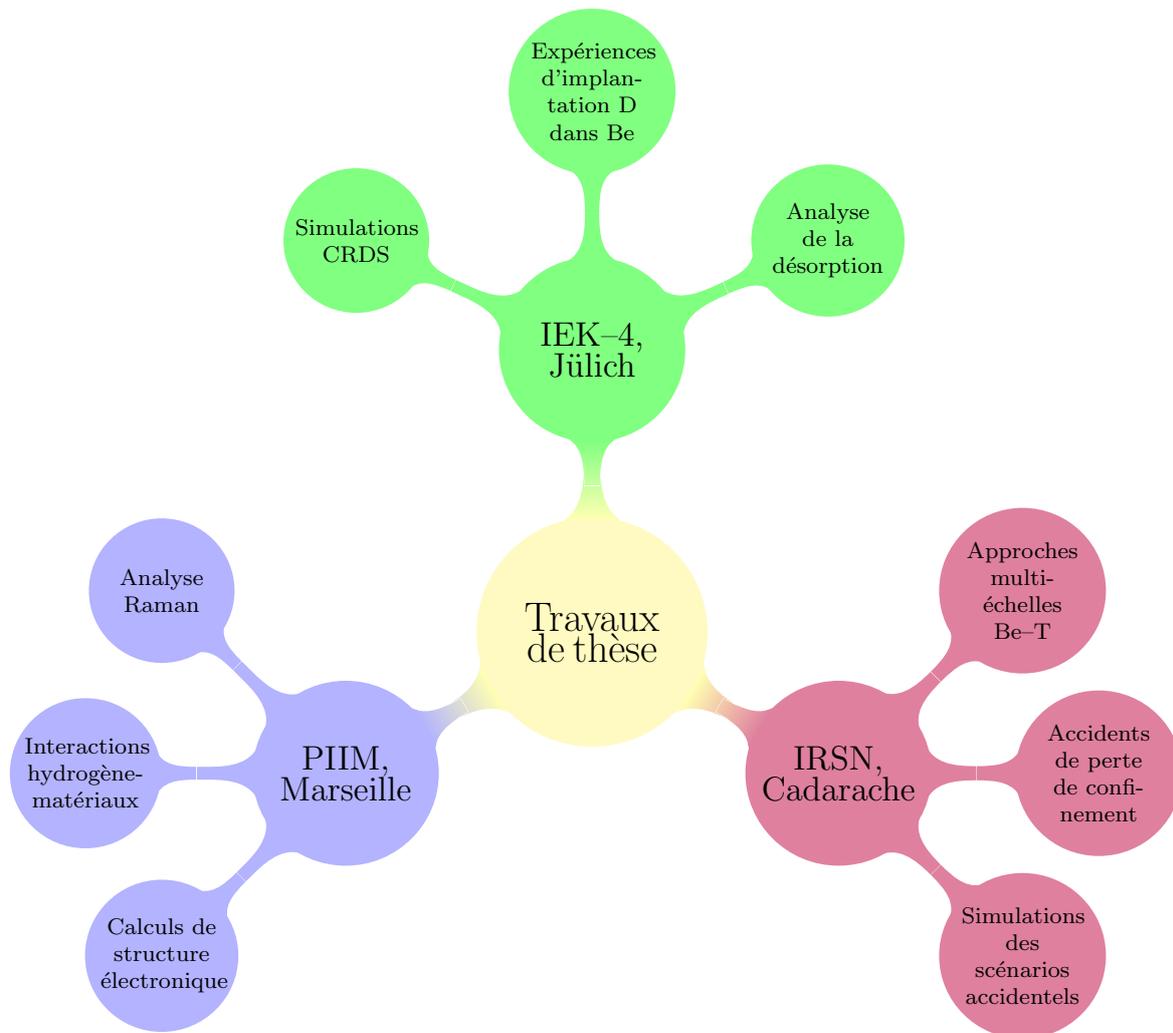


Figure 8 – Illustration du cadre collaboratif de cette thèse

Cette étude nécessite de recourir à des outils permettant de décrire la nature des liaisons chimiques entre les différents éléments du système d'intérêt (en l'occurrence Be et H) à l'échelle atomique. La réalisation de calculs de structure électronique, conduits avec la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), constitue une approche permettant d'atteindre les objectifs de ce travail.

Plusieurs études antérieures [15–22] ont été conduites sur le béryllium et ses interactions avec l'hydrogène² mettant en évidence le rôle prédominant des lacunes sur les mécanismes de rétention et de désorption. Cependant, les études pré-citées sont souvent en désaccord. L'objectif sera donc de clarifier les sujets de controverse et d'étendre ces études à d'autres mécanismes à l'échelle atomique qui n'ont pas été considérés. L'ensemble des sujets traités concerne :

- la formation et la diffusion des défauts ponctuels dans le béryllium,
- la solubilité de l'hydrogène dans le béryllium,
- les mécanismes de piégeage et de désorption de l'hydrogène depuis une lacune, ainsi que les barrières énergétiques associées,
- le processus de multi-piégeage, qui décrit la situation où plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être piégés dans le matériau.

2. Dans les calculs de structure électronique, l'hydrogène est assimilable au tritium.

Dans un premier temps, le modèle théorique décrivant le béryllium sera construit et validé au regard d'une comparaison avec les données expérimentales. Les défauts ponctuels dans le béryllium étant susceptibles d'influer sur les mécanismes de rétention et de désorption, l'étude des monolacunes, bilacunes et auto-interstitiels sera conduite. Après avoir déterminé la nature des défauts prédominants dans le béryllium, il s'agira de s'intéresser à l'interaction entre le tritium (T) et le béryllium en étudiant la stabilité de T dans les sites potentiels d'occupation. Les processus de diffusion, de piégeage et de désorption seront ensuite étudiés à travers le calcul des barrières d'énergie associées. Ces données seront introduites dans le modèle CRDS pour la simulation et l'interprétation des spectres de thermo-désorption.

Chapitre 2

Outils et méthodes

Ce chapitre présente brièvement les bases théoriques qui sous-tendent les calculs réalisés dans ce travail. La première partie est consacrée à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La seconde partie présente les particularités liées aux calculs dans les systèmes aux conditions périodiques. La troisième partie est dédiée aux calculs des modes vibratoires des réseaux cristallins, qui ont permis d'étudier la stabilité des structures. La quatrième partie présente succinctement la technique de la recherche de l'état de transition qui permet d'avoir accès aux barrières énergétiques de diffusion. Enfin, la dernière partie revient sur le coefficient de diffusion et l'approche par Monte-Carlo cinétique qui permet d'avoir accès à son expression.

Sommaire

2.1	Calculs de structure électronique	37
2.1.1	Introduction	37
2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	38
2.1.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	39
2.1.4	Approximations complémentaires	42
2.2	Applications aux systèmes périodiques	47
2.2.1	Fonctions de Bloch	47
2.2.2	Base d'ondes planes	48
2.2.3	Maillage de la zone de Brillouin	49
2.2.4	Supercellules	50
2.3	Dynamique de réseau	51
2.3.1	Introduction	51
2.3.2	Méthode de la réponse linéaire	54
2.3.3	Méthode des déplacements finis	55
2.4	Recherche des états de transition	56
2.4.1	Généralités	56
2.4.2	Méthode NEB	57
2.5	Diffusion dans les solides	59
2.5.1	Coefficient de diffusion et fréquence de saut	59
2.5.2	Monte-Carlo Cinétique	60

2.1 CALCULS DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

2.1.1 INTRODUCTION

Les expériences sur les composés bérylliés et tritiés sont difficiles à réaliser en raison des contraintes liées à leur manipulation. Une alternative possible est de faire appel à la modélisation. Les calculs de structure électronique constituent une bonne stratégie pour la détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux. Celles-ci fournissent également une approche permettant d'appréhender la physique de la matière condensée à l'échelle atomique. Ces méthodes, par résolution des équations de la mécanique quantique, permettent d'accéder à différentes propriétés du système étudié (telles que son énergie, ses paramètres structuraux, ses propriétés électroniques, etc...) et d'établir une comparaison avec les résultats expérimentaux. Les calculs de structure électronique réalisés au cours de cette thèse sont effectués dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), implémentée dans le code de calcul Quantum Espresso [23].

Un calcul de structure électronique consiste à résoudre l'équation de Schrödinger :

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

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde du système et E l'énergie totale du système. Dans le cas d'un solide constitué de P électrons et de Q noyaux (de masse M et de charge Z), l'Hamiltonien non relativiste s'écrit :

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

où :

Grandeur physique	Opérateur (unités atomiques)
énergie cinétique des noyaux (n)	$\hat{T}_n = -\frac{1}{2M} \sum_{\alpha=1}^Q \nabla_{\alpha}^2$
énergie cinétique des électrons (e)	$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^P \nabla_i^2$
énergie potentielle coulombienne n - n	$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha < \beta}^Q \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{ \vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta} }$
énergie potentielle coulombienne e - e	$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j}^P \frac{1}{ \vec{r}_i - \vec{r}_j }$
énergie potentielle coulombienne n - e	$\hat{V}_{ne} = -\sum_{\alpha=1}^Q \sum_{i=1}^P \frac{Z_{\alpha}}{ \vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha} }$

Si sa résolution exacte est possible pour l'atome d'hydrogène, elle ne l'est pas pour les systèmes de P électrons en interaction. Dans ce cas, l'approximation de Hartree-Fock est utilisée et constitue le point de départ de nombreuses méthodes.

Une alternative consiste à ne pas résoudre l'équation de Schrödinger mais à déterminer l'énergie totale du système en connaissant sa densité électronique. Cette méthode, appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), est exacte dans son principe mais nécessite également en pratique des approximations.

2.1.2 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. La masse du noyau est beaucoup plus importante que celle d'un électron de sorte que le terme cinétique \hat{T}_n peut être négligé devant \hat{T}_e (équation (2.2)). Les noyaux sont alors considérés comme fixes vis-à-vis du mouvement des électrons. Le terme \hat{V}_{nn} peut alors être considéré comme une simple constante additive pour l'Hamiltonien.

Dans le cadre de cette approximation, il est possible de séparer dans l'Hamiltonien, la partie électronique de la partie nucléaire. L'Hamiltonien s'écrit formellement de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + V_{nn} \quad (2.3)$$

où V_{nn} est une constante additive.

La fonction d'onde totale peut alors s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_{elec}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$ et d'une fonction d'onde nucléaire $\Psi_{nucl}(\{\vec{R}\})$:

$$\Psi = \Psi_{nucl}(\{\vec{R}\}) \otimes \Psi_{elec}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (2.4)$$

où $\{\vec{R}\}$ et $\{\vec{r}\}$ représentent respectivement l'ensemble des vecteurs position des noyaux et des électrons.

De la même manière, l'énergie totale pourra s'écrire comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\{\vec{R}\}) + E_{elec}(\{\vec{R}\}) \quad (2.5)$$

Le problème initial se réduit à résoudre l'équation de Schrödinger électronique, dans le champ des noyaux supposés fixes, avec les positions de ceux-ci $\{\vec{R}\}$ considérées désormais comme des paramètres :

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E_{elec}(\{\vec{R}\})\Psi_{elec}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (2.6)$$

où \hat{H}_{elec} s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{elec} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \\ &= -\sum_{i=1}^P \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^P \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^P \sum_{\alpha=1}^Q \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \end{aligned} \quad (2.7)$$

avec les indices i et j (α) décrivant l'ensemble des P électrons (Q noyaux) du système. *La dépendance en $\{\vec{R}\}$ sera omise dans la suite du texte pour alléger les notations.*

L'approximation de Born-Oppenheimer permet donc de découpler la dynamique des noyaux de celle des électrons. La plupart des méthodes de calcul de structure électronique sont développées dans cette approximation.

La méthode de la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)** propose de décrire le système grâce à sa densité électronique $\rho(x, y, z)$ seulement. Il n'est alors plus nécessaire de rechercher une fonction de $3P$ variables pour calculer l'énergie électronique totale du système, mais seulement de connaître sa densité électronique qui est une fonction de 3 variables.

La DFT est utilisée dans ce travail car elle est adaptée aux problématiques considérées. Les principaux théorèmes à l'origine de cette théorie sont brièvement rappelés ci-après.

2.1.3 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

2.1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT permet d'établir que l'énergie électronique totale d'un système peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique. La densité électronique est reliée à la fonction d'onde $\Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_P)$ du système par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = P \int |\Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_P)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_P \quad (2.8)$$

Cette approche d'abord introduite empiriquement par Thomas [24] et Fermi [25] a été prouvée comme exacte par Hohenberg et Kohn [26] qui ont établi les deux théorèmes suivants :

Théorème 1 : Unicité potentiel-densité

Pour tout système de particules en interaction, soumis à un potentiel externe¹ $V_{ext}(\vec{r})$, ce même potentiel est déterminé de manière unique (et donc l'Hamiltonien également), à une constante additive près, par la densité électronique du système dans son état fondamental ρ_0 . Ainsi, toutes les propriétés du système peuvent s'exprimer à partir de la connaissance de la densité ρ_0 .

Théorème 2 : Principe variationnel

L'énergie totale E est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe V_{ext} , donné telle que :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

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 entre les noyaux et les électrons. Cette fonctionnelle possède un minimum qui correspond à l'état fondamental du système et à la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.10)$$

avec une contrainte de minimisation liée à P , le nombre d'électrons du système, exprimée comme suit :

$$P = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Ces deux théorèmes valident l'approche initialement développée par Thomas et Fermi et font de la DFT une théorie exacte pour l'état fondamental.

1. Dans le cas d'un solide, le potentiel externe est le potentiel d'attraction électrons-noyaux V_{ne} .

Le schéma ci-dessous, extrait du livre de Martin *et al.* [27], représente un cycle composé de deux chemins : le premier, $\hat{V}_{ne}(\vec{r}) \Rightarrow \Psi_i(\{\vec{r}\}) \Rightarrow \Psi_0(\{\vec{r}\})$, représente les étapes de la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et le second établit l'équivalence $\hat{V}_{ne}(\vec{r}) \Leftrightarrow \rho_0(\vec{r})$ suivant les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

$$\begin{array}{ccc} \hat{V}_{ne}(\vec{r}) & \xLeftrightarrow{HK} & \rho_0(\vec{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\{\vec{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\vec{r}\}) \end{array}$$

La fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ peut être réécrite formellement sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})] \quad (2.12)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique du système, le deuxième correspond à l'énergie de Hartree qui traduit la répulsion coulombienne électron-électron, le troisième aux termes coulombiens d'interaction entre électrons et noyaux et la différence entre le quatrième et le cinquième terme à une énergie d'origine quantique, qui est l'énergie d'échange et corrélation (notée $E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]$).

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. L'approche de Kohn et Sham [28], détaillée ci-après, permet notamment d'approcher au mieux $T[\rho(\vec{r})]$.

2.1.3.2 Équations de Kohn–Sham

L'approche de Kohn et Sham [28] consiste à remplacer le système réel par un système fictif, composé de P particules n'interagissant pas entre elles et soumises à un potentiel effectif, $\hat{v}_{KS}(\vec{r})$, ce système fictif ayant la même densité électronique que le système réel dans son état fondamental. Cette approche peut être schématiquement représentée par le diagramme ci-dessous (extrait du livre de Martin *et al.* [27]). Il est observé que le lien de correspondance entre les deux systèmes s'effectue par l'intermédiaire de la densité électronique dans l'état fondamental, $\rho_0(\vec{r})$, et que dans le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont utilisés pour établir le cycle d'auto-cohérence.

Electrons interagissants			Particules non interagissantes			
Système réel			Système fictif			
$\hat{V}_{ne}(\vec{r})$	\xLeftrightarrow{HK}	$\rho_0(\vec{r})$	\xLeftrightarrow{KS}	$\rho_0(\vec{r})$	$\xLeftrightarrow{HK_0}$	$\hat{v}_{KS}(\vec{r})$
\downarrow		\uparrow		\uparrow		\downarrow
$\Psi_i(\{\vec{r}\})$	\Rightarrow	$\Psi_0(\{\vec{r}\})$		$\psi_{i=1,P}(\vec{r})$	\Leftarrow	$\psi_i(\vec{r})$

Les électrons indépendants qui constituent le système fictif sont décrits par des fonctions monoélectroniques ψ_i , appelées orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont solutions des équations monoélectroniques du système fictif dont les solutions exactes sont connues.

Dans le système fictif, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^P |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

Le formalisme de Kohn et Sham permet de transformer le problème à P électrons en un système qui peut être décrit par P équations monoélectroniques, avec comme fonctions propres, les orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières permettent de construire la densité électronique du système qui elle-même permet de calculer l'énergie totale du système réel :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{ne}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.14)$$

où $T_{KS}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie cinétique du système fictif constitué des P électrons indépendants, $E_H[\rho(\vec{r})]$ l'énergie de Hartree, $E_{ne}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux et $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'échange et corrélation.

L'énergie de Hartree s'écrit :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.15)$$

L'énergie cinétique du système fictif est décrite par :

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^P \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

La forme des solutions recherchées doit respecter la contrainte d'orthonormalisation :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

La minimisation de la fonctionnelle de la densité $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$ par rapport aux fonctions ψ_i conduit aux équations dites de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \hat{H}_{KS}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

où \hat{H}_{KS} représente l'Hamiltonien monoélectronique de Kohn-Sham et \hat{v}_{KS} le potentiel effectif agissant sur un électron. Le terme ε_i est un paramètre de Lagrange issu du problème de minimisation de l'énergie sous la contrainte d'orthogonalisation des fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i .

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

$$\begin{aligned} \hat{v}_{KS}(\vec{r}) &= \frac{\delta E_{ne}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \hat{v}_{ne}(\vec{r}) + \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{XC}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

avec :

- $\hat{v}_{ne}(\vec{r})$ le potentiel d'interaction coulombienne entre électrons et noyaux,
- $\hat{v}_H(\vec{r})$ le potentiel de Hartree défini par :

$$\hat{v}_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.20)$$

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

Les termes qui constituent H_{KS} dépendent de la solution recherchée $\rho(\vec{r})$. Les équations de Kohn-Sham doivent donc être résolues de manière auto-cohérente. Leur résolution permet d'obtenir la densité électronique du système, et par conséquent l'énergie du système dans son état fondamental. Ce schéma serait exact si la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ était connue. Seules des expressions approchées sont aujourd'hui disponibles. Quelques-unes des approximations utilisées sont données ci-dessous.

2.1.4 APPROXIMATIONS COMPLÉMENTAIRES

2.1.4.1 Approximation Locale de la Densité (LDA)

L'approximation la plus ancienne pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale LDA (*Local Density Approximation*) [28]. Elle est établie en supposant une densité électronique uniforme dans le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette approche peut être utilisée si la densité électronique du système varie peu. Dans ce cadre, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.21)$$

où ε_{XC}^{hom} est l'énergie d'échange et corrélation par électron du gaz homogène, pouvant être séparée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

Dans le modèle du gaz homogène d'électrons, l'énergie d'échange ε_X^{hom} peut être calculée exactement :

$$\varepsilon_X^{hom}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.23)$$

Ainsi :

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (2.24)$$

En ce qui concerne l'énergie de corrélation ε_C^{hom} , son expression n'est pas connue analytiquement. Elle a cependant été calculée en fonction de $\rho(\vec{r})$ par Ceperley *et al.* [29], en utilisant des méthodes de type Monte-Carlo quantique. Par la suite, plusieurs expressions analytiques ont été établies, en particulier par Vosko *et al.* [30] et Perdew et Zunger [31]. L'approximation LDA est largement utilisée en physique du solide et donne de bon résultats pour les métaux dont la densité électronique est relativement homogène.

2.1.4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) [32,33] permet d'apporter des corrections à l'approximation LDA, notamment dans le cas où $\rho(\vec{r})$ varie rapidement.

Pour prendre en compte l'hétérogénéité de la densité électronique, une dépendance supplémentaire en $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduite dans l'énergie d'échange et corrélation ε_{XC} :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.25)$$

Comme en LDA, le terme $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est paramétré par une expression analytique.

Dans le cas du béryllium, la revue bibliographique montre de manière générale que l'approximation GGA permet d'obtenir des résultats plus proches des données expérimentales que l'approximation LDA. Le tableau 1 illustre cette tendance en comparant les propriétés calculées dans les deux approximations et les données expérimentales.

Source	a	c	c/a	B	G	E	ν	E_{coh}
Exp.	2,286 ¹	3,584 ¹	1,568	121 ²	150 ³	315 ³	0,05 ³	3,32 ⁴
Wachowicz ⁵	2,230	3,510	1,573	128	–	–	–	4,20
Wachowicz ⁶	2,260	3,550	1,570	115	–	–	–	3,74
Luo <i>et al.</i> ⁷	2,248	3,529	1,57	122	155	327	0,05	–
Dal Corso ⁸	2,262	3,563	1,575	123	–	–	0,05	–

Valeurs expérimentales extraites de :¹ [34],² donnée extrapolée à 0 K [35],³ à 295 K [35],⁴ [36, 37].

Calculs effectués⁵ en LDA [38],⁶ GGA [38],⁷ LDA [39],⁸ GGA avec une fonctionnelle PBE-US [40].

Tableau 1 – Propriétés physiques du béryllium calculées en LDA et GGA et valeurs expérimentales : paramètres de maille (en Å), propriétés élastiques (en GPa, à l'exception de ν) et énergie de cohésion (en eV/atome)

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) [41, 42], au regard des résultats obtenus dans les études récentes conduites sur le béryllium [19, 40, 43, 44].

2.1.4.3 Pseudo-potentiels

Les électrons de cœur sont supposés ne pas participer à la formation de la liaison chimique, à l'inverse des électrons de valence qui déterminent la nature de celle-ci. Les fonctions d'onde développées sur une base d'ondes planes sont adaptées aux électrons de valence qui sont relativement délocalisés, notamment en-dehors de la région proche des noyaux. Pour la description des électrons de cœur, qui eux sont fortement liés aux noyaux, les fonctions d'onde qui leur sont associées sont grandement localisées autour des sites atomiques. Il est donc difficile de les décrire avec une base d'ondes planes, à moins d'utiliser une base très importante.

Cette difficulté peut être surmontée en faisant la distinction entre les électrons de valence et les électrons de cœur dans la résolution du problème. L'idée est de s'affranchir du traitement des états de cœur dans les calculs de structure électronique, en considérant les électrons de cœur comme "gelés" et en remplaçant le potentiel coulombien attractif par un potentiel effectif (ou pseudo-potentiel), agissant sur les électrons de valence. Quelques éléments de la théorie des pseudo-potentiels sont proposés ci-après afin d'appréhender les principaux concepts.

Dans un modèle de P électrons sans interaction, les fonctions d'onde des électrons de cœur $|\psi_i^c\rangle$ satisfont à l'équation aux valeurs propres monoélectronique :

$$\hat{H} |\psi_i^c(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\psi_i^c(\vec{r})\rangle \quad \text{pour } i = 1, n_c \quad (2.26)$$

où n_c est le nombre d'électrons de cœur. La fonction d'onde d'un électron de valence $|\psi^v\rangle$ satisfait à l'équation de Schrödinger avec le même Hamiltonien :

$$\hat{H} |\psi^v(\vec{r})\rangle = \epsilon |\psi^v(\vec{r})\rangle \quad (2.27)$$

La génération d'un pseudo-potentiel part de l'idée que la fonction d'onde d'un électron de valence ($|\psi^v\rangle$) est orthogonale à toutes les fonctions d'ondes des électrons de cœur $\{|\psi_i^c\rangle\}$:

$$\langle \psi^v(\vec{r}) | \psi_i^c(\vec{r}) \rangle = 0 \quad \text{pour tout } i = 1, n_c \quad (2.28)$$

Cette méthode appelée méthode des ondes planes orthogonalisées a été proposée par Herring [45]. L'orthogonalité doit être préservée même si les électrons de cœur ne sont plus traités explicitement par la suite. Pour orthogonaliser une base de fonctions d'onde $\{|f_n\rangle\}$ aux fonctions d'onde des électrons de cœur, une nouvelle base $\{|\chi_n\rangle\}$ est définie de la manière suivante :

$$|\chi_n(\vec{r})\rangle = |f_n(\vec{r})\rangle - \sum_{i=1}^{n_c} \langle \psi_i^c(\vec{r}) | f_n(\vec{r}) \rangle |\psi_i^c(\vec{r})\rangle \quad (2.29)$$

où chaque fonction d'onde de la nouvelle base $\{|\chi_n\rangle\}$ satisfait la condition d'orthogonalité suivante :

$$\langle \chi_n(\vec{r}) | \psi_i^c(\vec{r}) \rangle = 0 \quad (2.30)$$

La fonction d'onde d'un électron de valence peut être exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions $\{|\chi_n\rangle\}$ de cette nouvelle base :

$$|\psi^v(\vec{r})\rangle = \sum_n c_n |\chi_n(\vec{r})\rangle \quad (2.31)$$

En utilisant la définition de $\{|\chi_n\rangle\}$, le développement précédent peut être réécrit de la manière suivante :

$$|\psi^v(\vec{r})\rangle = \sum_n c_n |f_n(\vec{r})\rangle - \sum_n c_n \sum_{i=1}^{n_c} |\psi_i^c(\vec{r})\rangle \langle \psi_i^c(\vec{r}) | f_n(\vec{r}) \rangle \quad (2.32)$$

En introduisant le projecteur $\hat{\Omega}$ défini par :

$$\hat{\Omega} = \sum_{i=1}^{n_c} |\psi_i^c(\vec{r})\rangle \langle \psi_i^c(\vec{r})| \quad (2.33)$$

et une nouvelle fonction $|\phi\rangle$ telle que :

$$|\phi(\vec{r})\rangle = \sum_n c_n |f_n(\vec{r})\rangle \quad (2.34)$$

le développement (2.32) devient :

$$|\psi^v(\vec{r})\rangle = |\phi(\vec{r})\rangle - \sum_{i=1}^{n_c} |\psi_i^c(\vec{r})\rangle \langle \psi_i^c(\vec{r}) | \phi(\vec{r})\rangle = |\phi(\vec{r})\rangle - \hat{\Omega} |\phi(\vec{r})\rangle \quad (2.35)$$

Pour trouver la forme du pseudo-potentiel, l'expression de $|\psi^v\rangle$ peut être substituée dans l'équation de Schrödinger (2.26) :

$$\hat{H} |\phi(\vec{r})\rangle + \sum_{i=1}^{n_c} (\epsilon - \epsilon_i) |\psi_i^c(\vec{r})\rangle \langle \psi_i^c(\vec{r}) | \phi(\vec{r})\rangle = \epsilon |\phi(\vec{r})\rangle \quad (2.36)$$

Cette équation a la forme d'une équation de Schrödinger "effective" avec un terme supplémentaire issu de l'orthogonalisation "initiale", terme qui, par définition, est le pseudo-potentiel \hat{V}_p :

$$\hat{V}_p = \sum_{i=1}^{n_c} (\epsilon - \epsilon_i) |\psi_i^c(\vec{r})\rangle \langle \psi_i^c(\vec{r}) | \quad (2.37)$$

La fonction d'onde $|\phi\rangle$, appelée aussi pseudo-fonction d'onde, est fonction propre de l'Hamiltonien effectif défini par :

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H} + \hat{V}_p = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_p \quad (2.38)$$

avec pour valeur propre ϵ , c'est à dire la même valeur propre que celle de l'électron de valence dans l'équation de Schrödinger initiale (équation (2.27)).

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur ($\epsilon > \epsilon_i$), l'introduction du terme \hat{V}_p au potentiel \hat{V} permet de supprimer partiellement la part fortement attractive de \hat{V} dans les régions de cœur des atomes et d'obtenir un potentiel à variation plus douce.

En conclusion, la résolution de l'équation de Schrödinger (2.27) est remplacée par la résolution de l'équation de Schrödinger effective (2.36), pour lesquelles les valeurs propres (ϵ) sont les mêmes. La pseudo-fonction $|\phi\rangle$ doit être identique à $|\psi^v\rangle$ dans la région interstitielle au delà d'un certain rayon de coupure, et varie dans la région de cœur de façon beaucoup douce, sans présenter les oscillations de $|\psi^v\rangle$.

Il existe plusieurs catégories de pseudo-potentiels, parmi lesquels les pseudo-potentiels qui conservent la norme (NCP). Pour aboutir à une bonne transférabilité, c'est à dire pour qu'ils soient efficaces dans différents environnements chimiques, la construction des NCPP doit répondre à un certain nombre de critères énoncés par Hamman [46] :

- Les équations de Schrödinger auxquelles satisfait la fonction d'onde $|\psi^v\rangle$ et la pseudo-fonction $|\phi\rangle$ doivent correspondre à la même valeur propre ϵ pour une configuration atomique donnée,
- La fonction d'onde $|\psi^v\rangle$ et la pseudo-fonction $|\phi\rangle$ coïncident au delà d'un certain rayon de coupure R_c , c'est-à-dire :

$$\phi(\vec{r}) = \psi^v(\vec{r}) \quad \text{pour } r > R_c \quad (2.39)$$

- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde $|\psi^v\rangle$ et la pseudo-fonction $|\phi\rangle$ sont égales en R_c , c'est-à-dire :

$$\left[\frac{\partial \ln \phi(\vec{r})}{\partial r} \right]_{r=R_c} = \left[\frac{\partial \ln \psi^v(\vec{r})}{\partial r} \right]_{r=R_c} \quad (2.40)$$

- Les dérivées par rapport à l'énergie des dérivées logarithmiques de la fonction d'onde $|\psi^v\rangle$ et la pseudo-fonction $|\phi\rangle$ sont égales en R_c , c'est-à-dire :

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \phi(\vec{r})}{\partial \epsilon \partial r} \right]_{r=R_c} = \left[\frac{\partial^2 \ln \psi^v(\vec{r})}{\partial \epsilon \partial r} \right]_{r=R_c} \quad (2.41)$$

Ces deux dernières conditions permettent de conserver les propriétés de diffusion du site atomique.

- l'égalité des quantités de charge dans la sphère de rayon R_c pour les deux fonctions (dite condition de conservation de la norme), c'est-à-dire :

$$4\pi \int_0^{R_c} |\phi(\vec{r})|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{R_c} |\psi^v(\vec{r})|^2 r^2 dr \quad (2.42)$$

Avec le théorème de Gauss, cette condition garantit que le potentiel au delà de R_c est le même pour les deux distributions de charge.

Si les pseudo-potentiels à norme conservée présentent une bonne transférabilité, c'est souvent au prix d'une énergie de coupure relativement importante (et donc d'un nombre d'ondes planes important et en conséquence d'un temps de calcul assez élevé). C'est pourquoi, une autre catégorie de pseudo-potentiels appelés pseudo-potentiels ultradoux (USPP) [47] a été choisie dans le cadre de cette étude sur le béryllium. Dans les critères précédemment énoncés pour les NCPP, la condition de la conservation de la norme n'est pas respectée pour la génération des pseudo-potentiels USPP (qui conduit alors à un déficit de charge dans la sphère de rayon R_c qu'il convient de compenser pour obtenir une densité électronique correcte). En comparaison avec les NCPP, les USPP nécessitent une énergie de coupure plus faible et par conséquent, ils permettent une convergence plus rapide dans les calculs. Les USPP et la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [48] constituent aujourd'hui le standard des méthodes de calcul.

2.2 APPLICATIONS AUX SYSTÈMES PÉRIODIQUES

2.2.1 FONCTIONS DE BLOCH

Les atomes constituant un cristal sont supposés former une structure périodique infinie dans les trois dimensions de l'espace. Les électrons sont alors soumis à un potentiel effectif périodique, respectant la symétrie de translation des atomes dans le solide tel que :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

avec \vec{r} un vecteur position donné et \vec{R} le vecteur translation propre au cristal, défini comme :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (2.44)$$

où les n_i sont des entiers relatifs et les \vec{a}_i les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire.

La périodicité du réseau cristallin implique que les opérateurs Hamiltonien \hat{H} et "Translation du réseau" $\hat{T}_{\vec{R}}$ commutent, c'est à dire qu'il existe une base de fonctions propres ψ , commune à ces opérateurs.

Le théorème de Bloch, qui résulte de la périodicité du réseau cristallin, permet d'écrire :

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}) \quad (2.45)$$

En écrivant la fonction d'onde ψ sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ telle que $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, la relation suivante est obtenue :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

L'application de l'opérateur $\hat{T}_{\vec{R}}$ sur la fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ donne :

$$\hat{T}_{\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.47)$$

Puis en utilisant le théorème de Bloch (2.45) :

$$\hat{T}_{\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.48)$$

Ou encore avec la relation (2.46) :

$$\hat{T}_{\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.49)$$

Cette relation qui montre que $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ possède la périodicité du réseau cristallin est un énoncé du théorème de Bloch. En conséquence de quoi, les fonctions propres de l'Hamiltonien, ou fonctions de Bloch, peuvent alors s'écrire sous forme d'ondes planes que multiplie une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (2.50)$$

avec

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.51)$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et n l'indice de la bande électronique.

2.2.2 BASE D'ONDES PLANES

La résolution numérique de l'équation (2.18) dans le cas de systèmes périodiques est obtenue en utilisant une base d'ondes planes associée à des conditions aux limites périodiques.

La fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ de (2.51) peut être décomposée sur une base d'ondes planes de vecteurs \vec{G} appartenant au réseau réciproque, sous la forme d'une série de Fourier :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}^n(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.52)$$

où Ω_{cell} est le volume de la maille.

La décomposition en ondes planes permet alors d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction périodique développée en série de Fourier, autrement dit une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}^n(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}^n(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.53)$$

avec $\Omega = \Omega_{cell} \times N_{cell}$.

L'utilisation d'une base infinie est impossible en pratique et doit se ramener à un nombre fini d'ondes planes. Pour cela, le développement de l'équation (2.53) sur les vecteurs \vec{G} est tronqué : seules les ondes planes qui correspondent à une énergie cinétique inférieure à une énergie de coupure (notée E_{cut}) sont prises en compte. Ce critère de convergence s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} < E_{cut} \quad (2.54)$$

avec m la masse de l'électron et \hbar la constante de Planck réduite.

La relation (2.54) montre qu'il est possible d'étendre la base en augmentant la valeur du E_{cut} . La simulation gagne en précision mais implique une augmentation du temps de calcul. Il est donc nécessaire de choisir une énergie de coupure qui résulte d'un compromis entre le temps de simulation et le traitement du problème physique le plus précis possible. Cette énergie de coupure "minimale" dépend du système étudié et du pseudo-potentiel utilisé.

Dans le chapitre 3, cette valeur de l'énergie de coupure est optimisée afin d'obtenir l'énergie totale du système la mieux "convergée", en faisant un compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats. La valeur du E_{cut} est sélectionnée lorsque le critère de convergence sur l'énergie est atteint.

2.2.3 MAILLAGE DE LA ZONE DE BRILLOUIN

L'évaluation des propriétés du système requiert, en toute rigueur, une intégration sur la première zone de Brillouin (ZB), pour une infinité de points \vec{k} , par exemple pour la densité électronique du système :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \sum_n \int_{ZB} f_{\vec{k}}^n(E_{\vec{k}}^n - E_f) \left| \Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \right|^2 d\vec{k} \quad (2.55)$$

avec Ω_{ZB} le volume de la ZB et $f_{\vec{k}}^n$ la fonction d'occupation électronique dans l'état $n\vec{k}$ d'énergie $E_{\vec{k}}^n$. En plaçant l'origine des énergies au niveau de Fermi E_f , $f_{\vec{k}}^n$ est définie par :

$$f_{\vec{k}}^n(E_{\vec{k}}^n - E_f) = \begin{cases} 1 & \text{si } E_{\vec{k}}^n - E_f \leq 0 \\ 0 & \text{si } E_{\vec{k}}^n - E_f > 0 \end{cases} \quad (2.56)$$

Ce problème d'intégration couvre deux aspects distincts, le premier lié à la symétrie du cristal et le second à l'échantillonnage en points k de la ZB.

La symétrie du cristal va permettre de réduire l'intégration précédente à une portion seulement de la ZB, appelée Zone de Brillouin Irréductible (IZB), en relation avec les éléments de symétrie de la structure cristalline étudiée.

Le deuxième aspect couvre le remplacement de l'intégrale de l'équation (2.55) par une somme sur un nombre discret de points \vec{k} :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{IZB}} \sum_n \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}}^n f_{\vec{k}}^n(E_{\vec{k}}^n - E_f) \left| \Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \right|^2 d\vec{k} \quad (2.57)$$

avec Ω_{IZB} le volume de la IZB, $w_{\vec{k}}^n$ le poids associé à chaque point k suivant la symétrie du système tel que $\sum_k w_{\vec{k}}^n = 1$.

Pour cette étude, la méthode introduite par Monkhorst et Pack [49], qui a été utilisée, permet de générer un maillage régulier suivant les trois directions de la ZB. Dans le chapitre 3, le maillage de la ZB est choisi de telle manière que la somme discrète de l'équation (2.57) soit suffisamment précise, tout en gardant un temps de calcul raisonnable. De manière pratique, le choix du maillage se fait par une étude de convergence sur l'énergie totale du système.

Néanmoins il est à noter que l'intégrale peut être remplacée par une somme discrète sur un nombre "raisonnable" de points \vec{k} dans les situations où la quantité sous le signe "intégrale" de l'équation (2.55) ne varie pas trop rapidement. Dans le cas des métaux comme le béryllium, le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction de telle sorte que cette quantité varie très rapidement au voisinage de E_f à cause de la fonction d'occupation f , de type "créneau". L'intégration devient discontinue.

Pour remédier à ce problème, la fonction d'occupation électronique est généralement remplacée par une fonction adoucie avec une dépendance en $(E_{\vec{k}}^n - E_f)/\sigma$ pour permettre des occupations partielles au voisinage du niveau de Fermi. Le paramètre σ , qui a la dimension d'une énergie, permet l'élargissement de la fonction d'occupation. Cet élargissement, qui n'a pas de réelle signification physique, permet de réduire le nombre de points k à considérer pour le calcul des propriétés du système.

En posant $x = (E_{\vec{k}}^n - E_f)/\sigma$, la fonction $f(x)$ peut prendre différentes expressions :

- une fonction Fermi-Dirac : $(e^x + 1)^{-1}$,
- une fonction de type Methfessel-Paxton (MP) [50] : $\frac{1}{2} [1 - \text{erf}(x)]$, avec la fonction erreur $\text{erf}()$,
- le smearing "froid" de Marzari-Vanderbilt (MV) [51] : $\frac{2}{\pi} e^{-(x-\frac{1}{\sqrt{2}})^2} (2 - \sqrt{2}x)$

Il faut remarquer que l'énergie totale du système dépend de σ . Sa valeur doit rester la plus faible possible pour tendre autant que possible vers la situation idéale qui correspondrait à une largeur de smearing nulle mais avec un nombre "raisonnable" de points \vec{k} . Dans la plupart des publications qui sont reportées dans ce travail, les conditions d'adoucissement de la fonction d'occupation électronique ne sont pas précisées. Dans cette étude, la fonction MV a été choisie. Des tests de convergence ont été effectués simultanément sur la valeur σ et le nombre de points \vec{k} .

2.2.4 SUPERCELLULES

L'étude des défauts dans une structure périodique nécessite une approche de type supercellule. Si l'étude des structures sans défaut ne dépend pas du nombre de mailles élémentaires ni de la taille de la boîte de simulation par application des conditions périodiques, ceci est différent pour les structures incluant un défaut puisque, celui-ci interagit avec toutes ses copies dans les trois dimensions (figure 9). Afin de s'affranchir de ce problème, des supercellules sont construites en répliquant la maille unité dans toutes les directions, un certain nombre de fois. La taille de la supercellule doit alors être choisie suffisamment grande pour que les interactions entre le défaut étudié et ses copies, générées par les conditions périodiques, soient annihilées. Un compromis sur cette taille doit être trouvé en intégrant les contraintes de temps de calcul et de précision sur les résultats obtenus.

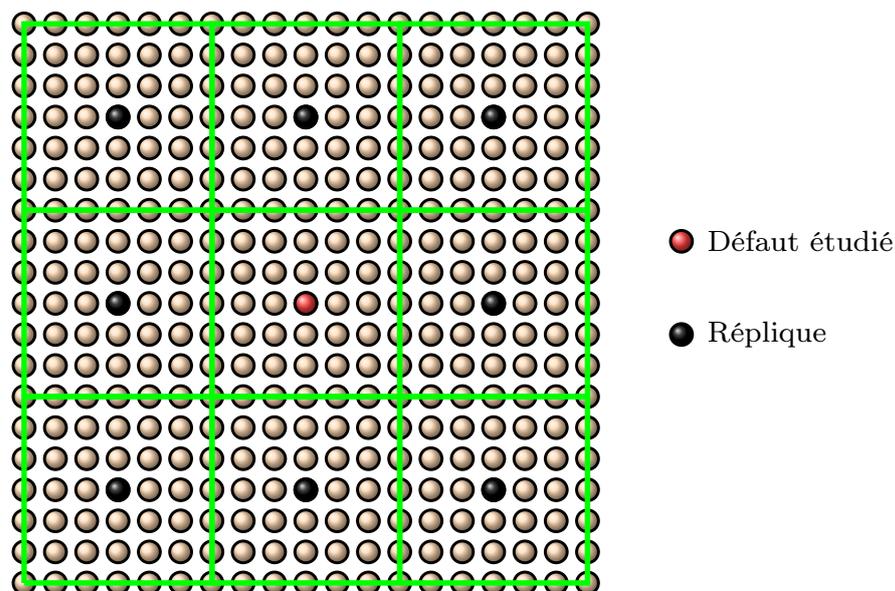


Figure 9 – Représentation du défaut étudié (en rouge) en interaction avec ses copies (en noir)

Dans cette étude, la taille de la supercellule est choisie à partir de l'étude de la convergence de l'énergie de formation d'une lacune dans le béryllium.

2.3 DYNAMIQUE DE RÉSEAU

2.3.1 INTRODUCTION

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Dans cette approximation, les noyaux sont supposés fixes. En réalité, les noyaux ne sont pas immobiles mais oscillent autour de leur position d'équilibre, et ce même à 0 K, puisqu'il existe un mouvement résiduel caractérisé par une énergie, E_{ZPE} , appelée énergie de point 0.

La description de ces mouvements fait appel au concept de phonons qui sont des oscillateurs quantiques et correspondent aux modes propres de vibration du cristal. L'évaluation des modes de vibration du système est nécessaire pour accéder non seulement aux propriétés en température², en particulier les fonctions thermodynamiques, mais également à la stabilité des structures.

Dans le cas d'un cristal parfait à l'équilibre, l'atome κ se déplace autour de sa position d'équilibre notée $\vec{r}_{l\kappa} = \vec{r}_l + \vec{r}_\kappa$, où \vec{r}_l est la position de la maille primitive et \vec{r}_κ , la position de l'atome κ par rapport à l'origine de la maille primitive. Le vecteur déplacement de l'atome κ est noté $\vec{u}_{l\kappa}$ tandis que le terme α représente une direction de l'espace $\{x, y, z\}$.

L'énergie cinétique du système T s'exprime sous la forme suivante :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} M_\kappa \left(\frac{du_{l\kappa}^\alpha}{dt} \right)^2 \quad (2.58)$$

où M_κ est la masse de l'atome κ .

En considérant que les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre, noté "0", avec de faibles déplacements, l'énergie potentielle V_{nn} , peut être écrite sous la forme d'un développement limité de Taylor :

$$V_{nn} = V_0 + \sum_{l\kappa\alpha} u_{l\kappa}^\alpha \left. \frac{\partial V_{nn}}{\partial u_{l\kappa}^\alpha} \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha l'\kappa'\beta} u_{l\kappa}^\alpha u_{l'\kappa'}^\beta \left. \frac{\partial^2 V_{nn}}{\partial u_{l\kappa}^\alpha \partial u_{l'\kappa'}^\beta} \right|_0 + \dots \quad (2.59)$$

Dans l'approximation harmonique, le développement précédent est limité aux termes d'ordre 2. V_0 étant une constante indépendante des déplacements, elle peut être prise égale à zéro. La dérivée première du potentiel, à l'équilibre, est également nulle.

Les constantes de force Φ sont définies à partir du potentiel du système V_{nn} de la façon suivante :

$$\Phi_{l\kappa l'\kappa'}^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V_{nn}}{\partial u_{l\kappa}^\alpha \partial u_{l'\kappa'}^\beta} \right|_0 = - \left. \frac{\partial F_{l\kappa}^\alpha}{\partial u_{l'\kappa'}^\beta} \right|_0 \quad (2.60)$$

où $F_{l\kappa}^\alpha$ est la composante α de la force $\vec{F}_{l\kappa}$ s'exerçant sur l'atome κ dans la maille l .

Sur la base des équations précédentes et en appliquant le théorème de Lagrange, les équations de mouvement des atomes sont obtenues :

$$M_\kappa \frac{d^2 u_{l\kappa}^\alpha}{dt^2} = - \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{l\kappa l'\kappa'}^{\alpha\beta} u_{l'\kappa'}^\beta \quad (2.61)$$

2. Tant que pour cette température, la contribution vibrationnelle reste prédominante et qu'il n'y a pas de couplage entre les degrés de liberté vibrationnels et les autres degrés de liberté, par exemple électroniques.

Dans un cristal périodique, le déplacement d'un atome $\vec{u}_{l\kappa}$ doit satisfaire le théorème de Bloch, de sorte que l'équation (2.61) peut être résolue avec une solution de la forme :

$$\vec{u}_{l\kappa} = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} \vec{e}_{l\kappa q} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_l} e^{-i\omega_q t} \quad (2.62)$$

où ω_q est fréquence de vibration, $\vec{e}_{l\kappa q}$ la polarisation et \vec{q} le vecteur d'onde. Cette expression insérée dans l'équation (2.61) conduit à la relation :

$$\sqrt{M_\kappa} (-\omega_q^2) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_l} e^{-i\omega_q t} e_{l\kappa q}^\alpha = - \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{l\kappa l'\kappa'}^{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa'}}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{l'}} e^{-i\omega_q t} e_{l'\kappa'q}^\beta \quad (2.63)$$

La périodicité du réseau permet d'établir que les constantes de force $\Phi_{l\kappa l'\kappa'}^{\alpha\beta}$ ne dépendent que de la distance $|\vec{r}_L| = |\vec{r}_{l'} - \vec{r}_l|$ de sorte que l'expression précédente peut être réécrite de la manière suivante :

$$\omega_q^2 e_{l\kappa q}^\alpha = \sum_{\kappa'L\beta} \Phi_{\kappa\kappa'L}^{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa'} M_\kappa}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_L} e_{l'\kappa'q}^\beta \quad (2.64)$$

ou encore :

$$\omega_q^2 e_{l\kappa q}^\alpha = \sum_{\kappa'\beta} D_{\kappa\kappa'q}^{\alpha\beta} e_{l'\kappa'q}^\beta \quad (2.65)$$

où $D_{\kappa\kappa'q}^{\alpha\beta}$, sont les éléments de la matrice dynamique D définis par :

$$D_{\kappa\kappa'q}^{\alpha\beta} = \sum_L \frac{\Phi_{\kappa\kappa'L}^{\alpha\beta}}{\sqrt{M_{\kappa'} M_\kappa}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_L} \quad (2.66)$$

La résolution du système d'équations aux vecteurs propres et valeurs propres (2.65) donne accès aux modes de phonon, qui sont des mouvements collectifs d'atomes (vecteur propre) ainsi qu'aux fréquences de vibration de ces derniers.

Quand la structure étudiée correspond à une structure stable, les atomes sont dans leurs positions d'équilibre et l'énergie de la structure est minimum. La courbure de l'énergie en ce point dans n'importe quelle direction de l'espace est positive, ce qui induit des ω^2 positifs et donc des fréquences de vibration positives. A l'inverse, $\omega^2 < 0$ conduit à une fréquence imaginaire qui traduit une courbure négative de l'énergie et le fait qu'un déplacement des atomes dans une direction donnée de l'espace est à même de diminuer l'énergie de la structure, et par voie de conséquence, une instabilité de la structure.

Dans un cristal périodique, les phonons sont donc caractérisés par un vecteur d'onde \vec{q} et pour chaque vecteur \vec{q} , se distinguent trois polarisations. Si la fréquence du s -ième mode est notée $\omega_{\vec{q}s}$, alors la contribution vibrationnelle à l'énergie libre s'écrit :

$$F_{vib} = k_B T \sum_{\vec{q}s} \ln [2 \sinh(\hbar\omega_{\vec{q}s}/2k_B T)] \quad (2.67)$$

La contribution vibrationnelle à l'énergie libre par maille primitive s'écrit :

$$F_{vib} = \frac{k_B T}{\Omega} \int_{BZ} d\vec{q} \sum_s \ln [2 \sinh(\hbar\omega_{\vec{q}s}/2k_B T)] \quad (2.68)$$

avec $\Omega = (2\pi)^3/V$ et V le volume du cristal.

De manière équivalente :

$$F_{vib} = k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln [2 \sinh(\hbar\omega/2k_B T)] \quad (2.69)$$

où $g(\omega)d\omega$ est proportionnel au nombre de phonons, de fréquence comprise entre ω et $\omega + d\omega$, $g(\omega)$ étant normalisé de la manière suivante :

$$\int_0^\infty d\omega g(\omega) = 3N_a \quad (2.70)$$

avec N_a , le nombre d'atomes dans la maille primitive.

Les autres fonctions thermodynamiques peuvent être calculées de la même manière :

$$H(T) - H_0 = \int_0^\infty g(\omega) \hbar\omega n(\omega) d\omega \quad (2.71a)$$

$$S(T) = k_B \int_0^\infty g(\omega) \left[\frac{\hbar\omega}{k_B T} n(\omega) - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right] d\omega \quad (2.71b)$$

$$F(T) = F_0 + k_B T \int_0^\infty g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (2.71c)$$

avec pour définition :

$$n(\omega) = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}, \quad (2.72)$$

et $H(T) - H_0$ l'incrément enthalpique entre 0 K et T , $S(T)$ l'entropie à T et $F(T)$ l'énergie libre à T .

L'énergie de point zéro E_{ZPE} est définie par :

$$E_{ZPE} = \int_0^\infty \frac{1}{2} g(\omega) \hbar\omega d\omega \quad (2.73)$$

Pour procéder à la résolution du système d'équations (2.65), les éléments de la matrice dynamique doivent être calculés, ce qui peut être fait de deux manières :

- en utilisant la méthode de la réponse linéaire,
- en utilisant la méthode des déplacements finis.

Ces approches utilisent toutes deux la DFT pour calculer les forces ou directement les constantes de force utiles à l'obtention des modes propres de vibration. Ces deux méthodes, utilisées dans le cadre de cette thèse, sont succinctement introduites dans la section suivante.

2.3.2 MÉTHODE DE LA RÉPONSE LINÉAIRE

Pour calculer les propriétés dynamiques d'un cristal, il faut pouvoir établir les constantes de force, à partir desquelles la matrice dynamique peut être construite. La matrice des constantes de force peut être obtenue à partir de la densité électronique et sa réponse linéaire vis-à-vis des déplacements des noyaux. Ce résultat a été étendu aux calculs DFT par Baroni *et al.* [52] et constitue la base de la théorie perturbative de la DFT (DFTP), dont quelques éléments sont présentés ci-après.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions des noyaux jouent le rôle de paramètres dans l'équation de Schrödinger électronique. En utilisant le théorème de Hellmann-Feynman, dans lequel la position \vec{R}_ξ du noyau ξ joue le rôle de paramètre, la force \vec{F}_ξ agissant sur le noyau ξ dans l'état fondamental électronique s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{F}_\xi = -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_\xi} = -\int \Psi_{elec}^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \hat{H}_{elec}}{\partial \vec{R}_\xi} \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) dV \quad (2.74)$$

où $\Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde propre électronique correspondant à l'état fondamental.

L'Hamiltonien électronique dépend de \vec{R} à travers l'interaction électron-noyau qui dépend de la densité électronique. Dans ce cas, l'équation précédente peut se réécrire :

$$\vec{F}_\xi = -\int \rho_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{ne, \vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_\xi} dV - \frac{\partial V_{nn}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_\xi} \quad (2.75)$$

où $\rho_{\vec{R}}(\vec{r})$ est la densité électronique correspondant à l'état fondamental pour des noyaux situés en $\{\vec{R}\}$, $V_{nn}(\vec{R})$ le potentiel d'interaction coulombienne entre les noyaux défini par :

$$V_{nn}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\xi \neq \xi'} \frac{Z_\xi Z_{\xi'}}{|\vec{R}_\xi - \vec{R}_{\xi'}|} \quad (2.76)$$

et $V_{ne, \vec{R}}(\vec{r})$ le potentiel d'interaction coulombienne entre les noyaux et les électrons :

$$V_{ne, \vec{R}}(\vec{r}) = -\sum_{i, \xi} \frac{Z_\xi}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\xi|} \quad (2.77)$$

Pour obtenir les constantes de force $\Phi_{\xi\xi'}$, il faut différencier la force \vec{F}_ξ par rapport aux positions des noyaux $\vec{R}_{\xi'}$:

$$\Phi_{\xi\xi'} = -\frac{\partial \vec{F}_\xi}{\partial \vec{R}_{\xi'}} = \int \frac{\partial \rho_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_{\xi'}} \frac{\partial V_{ne, \vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_\xi} dV + \int \rho_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{ne, \vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_\xi \partial \vec{R}_{\xi'}} dV + \frac{\partial^2 V_{nn}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_\xi \partial \vec{R}_{\xi'}} \quad (2.78)$$

L'équation précédente stipule que le calcul des constantes de force requiert le calcul de la densité électronique $\rho_{\vec{R}}(\vec{r})$ et de sa **réponse linéaire** à une distorsion du réseau $\frac{\partial \rho_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_{\xi'}}$.

La méthode de la réponse linéaire permet de calculer directement la transformée de Fourier des constantes de forces définies par l'équation (2.60) et donc les éléments de la matrice dynamique, avec la correspondance $\Phi_{\xi\xi'} \equiv \Phi_{l\kappa l'\kappa'}$, $\xi = (l, \kappa)$ et $\xi' = (l', \kappa')$.

2.3.3 MÉTHODE DES DÉPLACEMENTS FINIS

La méthode des déplacements finis consiste à déplacer un atome dans le cristal et à calculer les forces résultantes sur tous les autres atomes (figure 10). En considérant de faibles amplitudes de déplacement, l'équation (2.60) peut s'écrire :

$$\Phi_{l\kappa l'\kappa'}^{\alpha\beta} \simeq -\frac{F_{l\kappa}^{\alpha}}{u_{l'\kappa'}^{\beta}} \quad (2.79)$$

où $F_{l\kappa}^{\alpha}$ traduit les forces générées par les atomes avec un déplacement fini $u_{l'\kappa'}^{\beta}$.

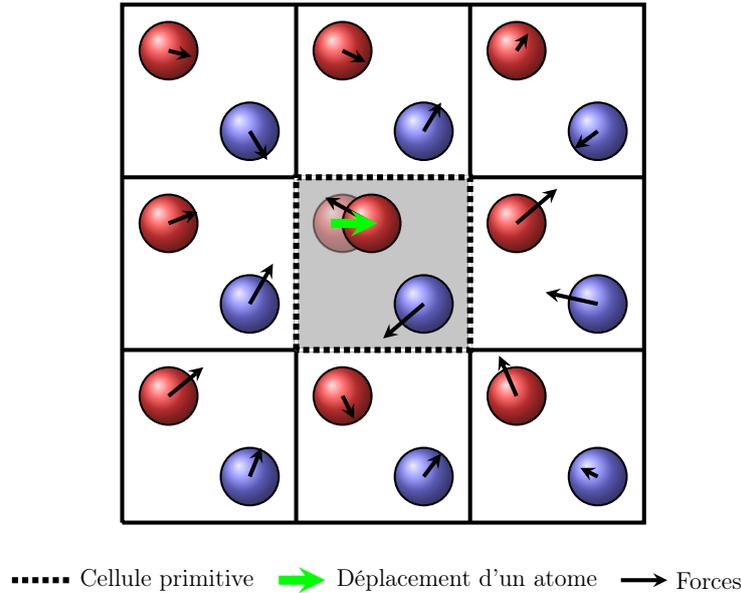


Figure 10 – Représentation schématique d'une supercellule avec le déplacement d'un atome

Cette méthode implique la construction de $N + 1$ supercellules : une n'ayant subi aucune perturbation et les N autres étant successivement déformées. Le nombre N est déterminé en fonction de la symétrie du cristal et des atomes non équivalents le constituant. Dans chaque supercellule déformée, un seul atome est déplacé dans une direction précise de sorte que les N supercellules permettent d'explorer tous les degrés de liberté de chaque site atomique n'ayant pas d'équivalent. La taille de la supercellule est choisie de telle manière que les interactions entre les atomes équivalents soient considérées comme négligeables, de même pour les constantes de force calculées aux limites de chaque supercellule.

Pour chacune des N supercellules, les forces des atomes sont calculées. En utilisant la méthode des moindres carrés, les constantes de force sont extraites sous forme matricielle à partir de l'équation (2.79). La transformation de Fourier des constantes de force conduit à la matrice dynamique, dont la diagonalisation permet d'obtenir les fréquences des phonons pour un point q sélectionné dans l'espace réciproque.

Cette technique nécessite, de manière générale, l'utilisation de supercellules très grandes et donc des temps de calculs importants.

2.4 RECHERCHE DES ÉTATS DE TRANSITION

2.4.1 GÉNÉRALITÉS

L'étude de la diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium requiert de calculer l'énergie pour différents états intermédiaires, chaque état représentant une position de l'isotope considéré sur le chemin de diffusion entre deux sites stables (en termes d'occupation pour l'isotope) dans le béryllium. Dans le cas le plus simple, en faisant l'hypothèse que les énergies correspondant aux deux configurations stables sont les mêmes et qu'il n'existe pas de site stable intermédiaire, le profil énergétique à calculer peut être schématisé en deux dimensions par la figure 11.

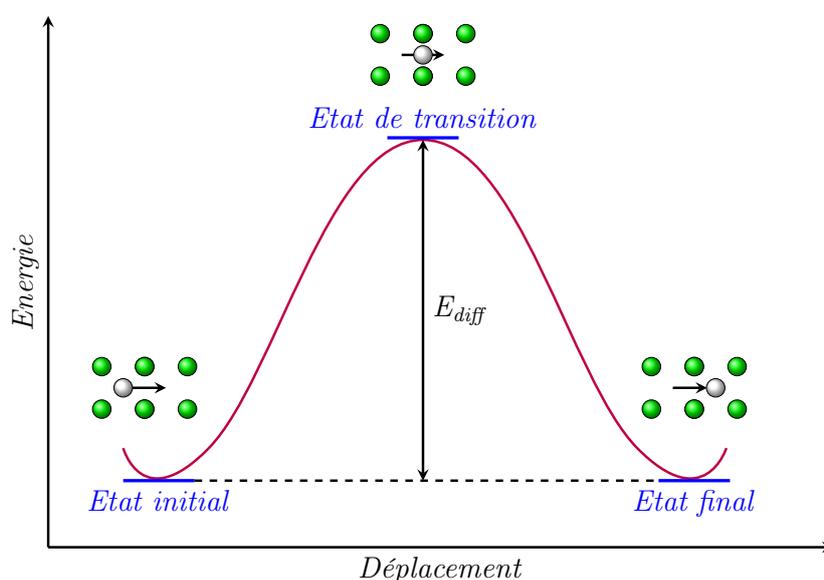


Figure 11 – Représentation schématique d'un profil énergétique

Ce profil, qui représente l'énergie totale du système en fonction du déplacement de l'atome dans le matériau (appelé aussi coordonnée de réaction), peut être décrit de la manière suivante :

- le point col représente l'état de transition, qui correspond à un point selle et est caractérisé par $3N_a - 1$ fréquences de vibration réelles et une fréquence imaginaire,
- l'état initial et l'état final correspondent à des minima en énergie, caractérisés par des fréquences réelles,
- l'énergie d'activation (E_{diff}) du processus de diffusion entre l'état initial et final correspond à la différence d'énergie entre l'état de transition et l'état initial.

La détermination des états de transition constitue un axe d'étude important en physico-chimie, ce qui a engendré le développement de nombreuses méthodes de recherche de l'état de transition [53]. La méthode CI-NEB apparaît comme une des plus efficaces puisqu'elle permet de déterminer les points cols et les chemins de plus basse énergie (MEP). Cette méthode est appliquée dans cette thèse pour étudier la diffusion des défauts ponctuels et des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium et obtenir les barrières énergétiques associées. La description de cette méthode est présentée dans la section suivante.

2.4.2 MÉTHODE NEB

Le principe de la méthode NEB est de générer une série de structures intermédiaires permettant le passage de la configuration initiale à la configuration finale et à les optimiser. Cependant, une simple relaxation des structures intermédiaires n'est pas adaptée puisque ces structures, par nature instable, pourraient relaxer vers une structure proche des configurations stables, ce qui n'est pas souhaité.

Pour s'affranchir de cette difficulté, des forces de rappel sont établies entre chaque image adjacente dans l'idée de reproduire un ruban élastique comportant $N+1$ images et de coordonnées \vec{r}_i . Cela permet d'assurer la continuité du chemin en imposant à chaque configuration de rester entre la configuration qui la précède et celle qui la suit. En considérant ces contraintes appliquées sous la forme de ressorts dans la procédure d'optimisation, chaque image intermédiaire est relaxée jusqu'à se trouver dans son état de plus basse énergie. L'état initial et l'état final, caractérisés par les coordonnées \vec{r}_0 et \vec{r}_N , sont conservés fixes puisqu'ils correspondent déjà à des minima énergétiques. L'ensemble du ruban est également optimisé en minimisant la force agissant sur les images. La compétition entre les forces de rappel appliquées aux atomes et leurs forces réelles sont susceptibles de fausser les positions d'équilibre intermédiaires et par conséquent le MEP (*Minimum Energy Path*) obtenu, pour les raisons suivantes :

- l'incurvation de la courbe peut ne pas être obtenue en raison des forces de rappel qui ne contrôlent que les espacements entre chaque point intermédiaire du ruban et qui induisent un décalage du chemin perpendiculairement,
- à cause des forces réelles, les images peuvent être déplacées d'une zone haute en énergie vers les minima. Cela implique une distribution d'images non homogène et peu dense autour du point col.

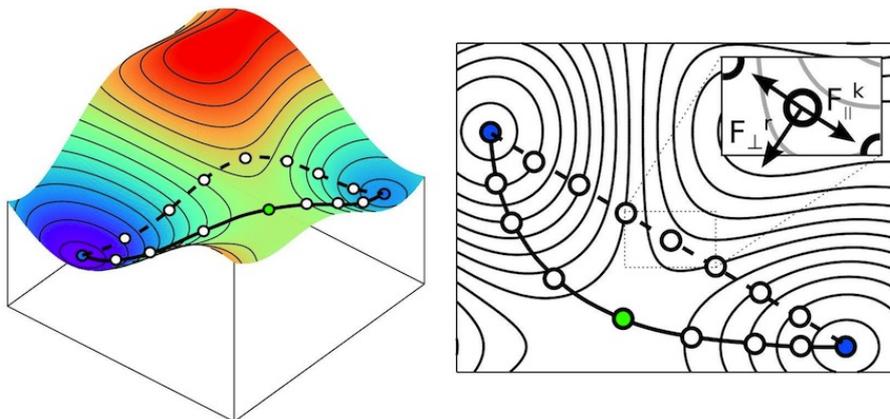


Figure 12 – Principe de la méthode NEB schématisé [54] avec le chemin initial (ligne pointillée) et celui obtenu par méthode NEB (ligne continue).

Un schéma de projection des forces est alors intégré dans le processus, pour assurer la distribution de chaque image i , de coordonnée \vec{r}_i , le long du MEP :

- pour la force de rappel $\vec{F}_i^k(\vec{r}_i)$: seule la composante parallèle au chemin de diffusion est conservée,
- pour la force réelle $\vec{F}_i^r(\vec{r}_i)$: seule la composante normale au chemin de diffusion est conservée.

Seules ces deux composantes de force sont considérées et optimisées. Cette projection des forces, qui justifie l'appellation "nudging", constitue la spécificité de la méthode NEB [55, 56], qui la distingue des autres méthodes d'obtention d'un MEP. Les $N - 1$ images intermédiaires sont déplacées et ajustées suivant un algorithme de Verlet. Plusieurs rubans sont ainsi générés, en incluant l'optimisation des géométries et des forces appliquées sur chaque structure intermédiaire, jusqu'à minimiser la force totale et par conséquent obtenir le chemin de plus basse énergie (MEP). En général, aucune image ne coïncide avec le point col. La détermination de l'état de transition peut alors être réalisée par interpolation sur les coordonnées et les énergies des images. Néanmoins, cette interpolation peut être faussée si le chemin présente peu d'images ou si ces dernières sont délocalisées par rapport au point col.

La méthode NEB climbing image (CI-NEB) [56], appelée aussi technique de l'image grim-pante, est une amélioration de la méthode NEB classique et permet une description précise du point col. Après quelques itérations de calcul NEB classique, l'image de plus haute énergie, correspondant à la position $r_{i_{max}}$, est identifiée parmi toutes les structures intermédiaires. Le signe de sa force réelle $\vec{F}_{i_{max}}^r(\vec{r}_{i_{max}})$ est inversée pour faire "grimper" l'image perpendiculairement au ruban, vers les plus basses énergies. En parallèle, sa force de rappel $\vec{F}_{i_{max}}^k(\vec{r}_{i_{max}})$ est supprimée et implique un déplacement de l'image le long du chemin, vers les plus hautes énergies. Comme les autres images sur le chemin sont optimisées en parallèle, cela donne une bonne estimation de la coordonnée de réaction autour du point selle. La convergence du calcul CI-NEB conduit alors à l'obtention de l'état de transition.

2.5 DIFFUSION DANS LES SOLIDES

2.5.1 COEFFICIENT DE DIFFUSION ET FRÉQUENCE DE SAUT

L'objectif de cette partie est de présenter la méthodologie utilisée pour calculer le coefficient de diffusion D des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium à partir d'une approche à l'échelle atomique.

L'évaluation de D passe par une connaissance des propriétés atomiques à l'origine de la diffusion comme les différents types de sauts possibles de l'espèce diffusante, les barrières énergétiques associées et les spectres phonons du système à l'équilibre et dans l'état de transition. Einstein a montré que le déplacement quadratique moyen $\langle R^2 \rangle$ d'une particule pendant le temps t est proportionnel au coefficient de diffusion avec la relation :

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt \quad (2.80)$$

Dans un réseau cristallin, les vecteurs déplacements \vec{r}_i sont déterminés par les n sauts possibles depuis un site donné vers ses plus proches voisins. Le nombre de sauts moyen $\langle n \rangle$ pour un temps t s'exprime en fonction du temps moyen de chaque saut $\langle \tau \rangle$:

$$\langle n \rangle = \frac{t}{\langle \tau \rangle} = t\Gamma\xi \quad (2.81)$$

avec Γ la fréquence de saut et ξ le nombre de sauts possibles dans la structure cristalline considérée.

Le déplacement quadratique moyen peut être obtenu en multipliant par λ^2 , où λ est la distance caractéristique du saut :

$$\langle R^2 \rangle = t\lambda^2\Gamma\xi \quad (2.82)$$

En utilisant la relation d'Einstein, l'équation suivante est obtenue :

$$D = \frac{1}{6}\lambda^2\Gamma\xi \quad (2.83)$$

En appliquant la théorie de Eyring [57], la fréquence de saut Γ d'un atome peut être exprimée de la manière suivante :

$$\Gamma = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Z_{vib}^{TS}}{Z_{vib}^I} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{elec}^{I \rightarrow TS}}{k_B T}\right) \quad (2.84)$$

où :

- Z_{vib}^{TS} et Z_{vib}^I correspondent respectivement aux fonctions de partition vibrationnelles de l'état de transition et de l'état initial,
- $\Delta E_{elec}^{I \rightarrow TS}$ est l'énergie d'activation égale à la différence d'énergie électronique entre l'état de transition et l'état initial,
- h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

L'énergie libre de vibration F_{vib} s'exprime à partir de la fonction de partition Z_{vib} :

$$F_{vib} = -k_B T \ln(Z_{vib}) = k_B T \int_0^\infty g(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (2.85)$$

où F_{vib} désigne la contribution vibrationnelle du système³ à l'énergie libre, $g(\omega)$ la densité d'états vibrationnels et ω la fréquence vibrationnelle.

La fréquence de saut s'écrit finalement :

$$\Gamma = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_{vib}^{I \rightarrow TS}}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{elec}^{I \rightarrow TS}}{k_B T}\right) \quad (2.86)$$

avec $\Delta F_{vib}^{I \rightarrow TS} = F_{vib}^{TS} - F_{vib}^I$, la différence d'énergie libre vibrationnelle entre l'état de transition et le site initial.

2.5.2 MONTE-CARLO CINÉTIQUE

Une première version d'un programme Monte-Carlo cinétique (MCC) a été développée pour obtenir une expression du coefficient de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium, permettant ainsi de valoriser les résultats DFT obtenus au cours de cette thèse.

Les valeurs obtenues en DFT en termes de sites d'insertion et de barrières de diffusion ont été utilisées comme données d'entrée du MCC (figure 13, étape 1).

Etape 1 : échelle atomique

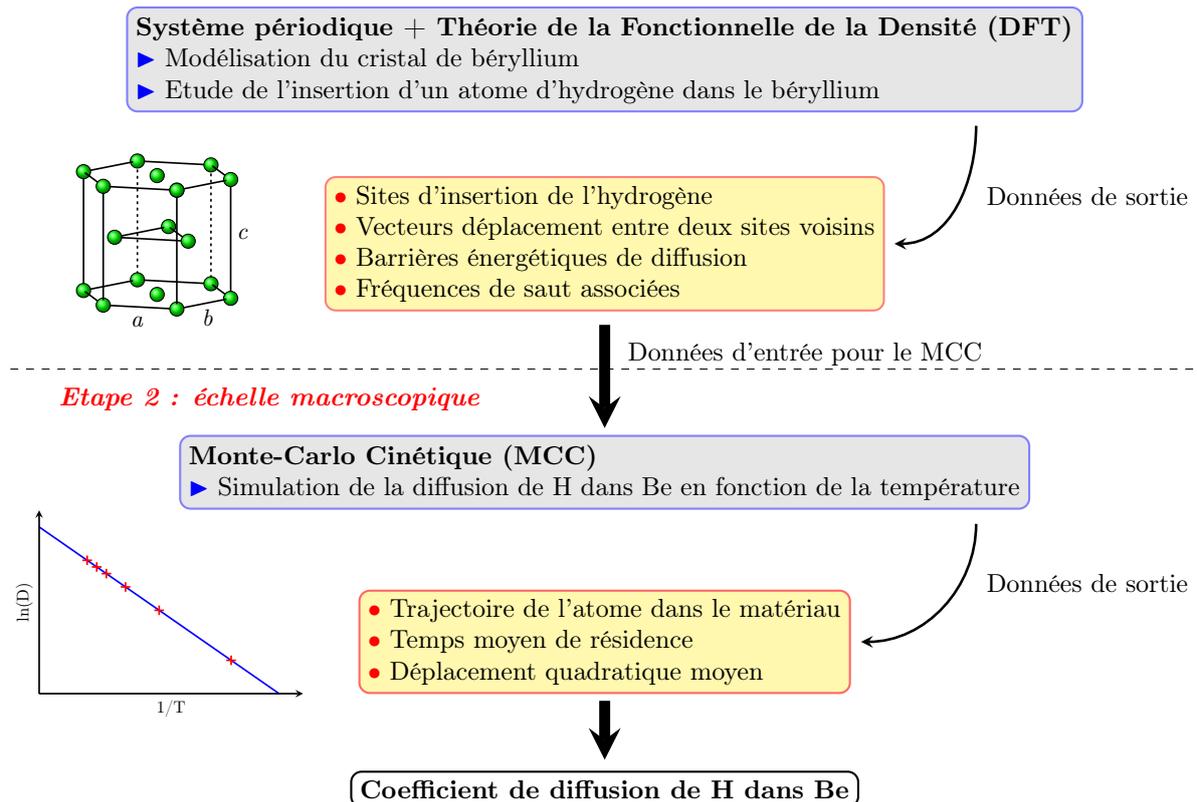


Figure 13 – Approche mise en place pour évaluer le coefficient de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium

Dans cette approche, la seconde étape (figure 13, étape 2) consiste à générer, de manière aléatoire, la trajectoire d'un atome (H, D ou T) pour différentes températures. Pour cette trajectoire, le temps et le déplacement quadratique moyen de l'atome correspondant à chaque saut

3. Inclut l'énergie au point zéro.

sont calculés. Ces deux données permettent alors d'évaluer le coefficient de diffusion $D(T)$ pour une température T grâce à la loi d'Einstein (équation (2.80)).

L'obtention de D pour différentes températures conduit à l'évaluation de l'énergie d'activation E_{diff} et du pré-facteur D_0 , par ajustement de $\ln[D(T)]$ par une loi de type Arrhenius :

$$\ln[D(T)] = \ln[D_0] - \frac{E_{diff}}{k_B T}. \quad (2.87)$$

Chacune de ces étapes est détaillée dans les sections suivantes.

2.5.2.1 Calcul de la trajectoire et du temps de résidence

Le modèle simule une marche aléatoire dans un espace à trois dimensions, en utilisant comme données d'entrée les vecteurs déplacement possibles de H, D et T dans Be.

La paramétrisation du temps, nécessaire dans l'évaluation du coefficient de diffusion, est introduite de la manière suivante. L'approche retenue repose sur la notion "de temps de résidence". Elle impose un saut pour chaque pas, avec un temps de résidence τ_{res} de la particule depuis un site donné, tel que :

$$\tau_{res} = \left(\sum_{i=1}^{sauts\ possibles} \Gamma_i \right)^{-1} = \Gamma_{tot}^{-1} \quad (2.88)$$

avec Γ_{tot} la fréquence totale de saut en s^{-1} (figure 14 où sont illustrés 4 sauts possibles depuis un site donné). Le temps de résidence représente le temps nécessaire pour être certain qu'un saut soit réalisé.

La probabilité P_i d'un saut vers un état i dépend de Γ_i par l'expression suivante :

$$P_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{tot}} \quad (2.89)$$

Le saut réalisé est choisi parmi les sauts possibles par un tirage aléatoire d'un nombre ξ entre 0 et 1 tel que si $P_m \leq \xi < P_{m+1}$, le saut est réalisé vers le site m (figure 14).

Le temps t correspond à la somme des temps de résidence pour les N_p sauts possibles tel que :

$$t = \sum_{k=1}^{N_p} \tau_{res}^{(k)} \quad (2.90)$$

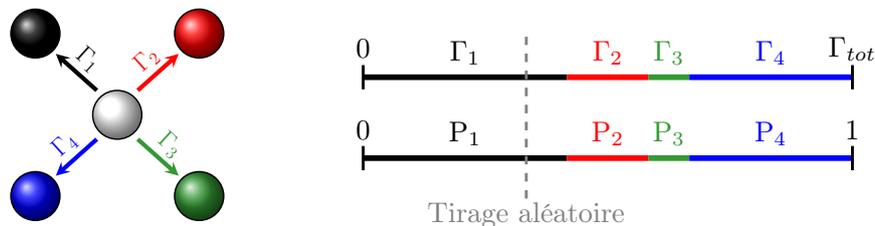


Figure 14 – Illustration du tirage aléatoire basé sur les fréquences de saut de l'atome qui diffuse

Pour générer la trajectoire complète de H, D et T dans le béryllium, un site de départ (x_0, y_0, z_0) est choisi au hasard parmi tous ceux pouvant être occupés. Ensuite, tous les sites i accessibles depuis le site initial sont identifiés et les "probabilités" de saut Γ_i associées sont

calculées avec l'équation (5.18). Le tirage aléatoire permet de choisir le site d'arrivée et par conséquent le vecteur déplacement associé de coordonnées (dx, dy, dz) telles que les nouvelles coordonnées de l'isotope sont $(x_0 + dx, y_0 + dy, z_0 + dz) = (x_1, y_1, z_1)$. Ce processus est répété pour N_P pas de simulation et N_T températures distinctes, conduisant à différentes trajectoires. La figure 15 présente un exemple de trajectoire obtenue.

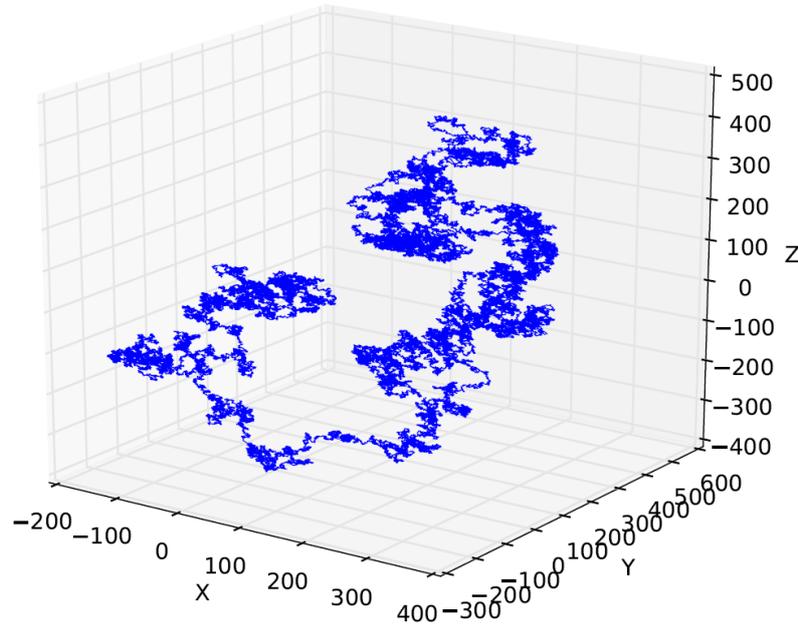


Figure 15 – Exemple d'un calcul de trajectoire avec 200 000 sauts

2.5.2.2 Evaluation du coefficient de diffusion

Pour évaluer le coefficient de diffusion de l'isotope considéré en fonction de la température, il faut évaluer le déplacement quadratique moyen de l'atome durant sa trajectoire pour une température donnée et répéter cette évaluation pour différentes températures.

Les données (trajectoire et temps) sont échantillonnées en utilisant la méthode dite de la fenêtre glissante (figure 16) [58]. Une fenêtre d'échantillonnage de largeur de k parcourt les points p de la trajectoire, en ne gardant qu'une succession de couples de données (p_i, p_j) tels que $j = i + k$. La distance quadratique R_k^2 et le temps écoulé t_k pour chaque couple sont calculés, comme l'illustre la figure 16.

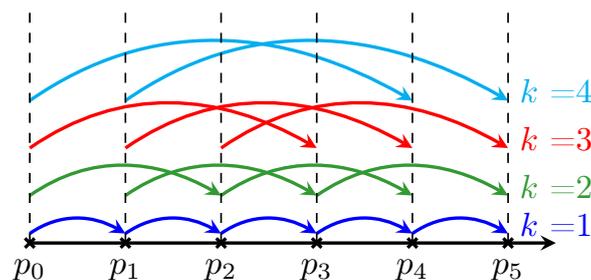


Figure 16 – Echantillonnage des données calculées (trajectoire et temps) par la méthode de la fenêtre glissante, avec p_0 à p_5 les points de la trajectoire et k la largeur de fenêtre

Pour une valeur de k , les données calculées (distance et temps) sont moyennées pour obtenir $\langle R_k^2 \rangle$ et $\langle t_k \rangle$ définis par :

$$\langle R_k^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{ech}^k} R_{i,k}^2}{N_{ech}^k} \quad \langle t_k \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{ech}^k} t_{i,k}}{N_{ech}^k} \quad (2.91)$$

où N_{ech}^k est le nombre de couples de points de la trajectoire pour un échantillonnage de largeur k .

Ce processus est alors répété pour toutes les largeurs de fenêtre possibles (Figures 16). Cependant, les fenêtres les plus larges ne contiennent que peu de données. Aussi seules les largeurs de fenêtre jusqu'à $k = N_P/2$ [59] sont retenues.

Pour chaque largeur k , un coefficient $D_k(T)$ peut être évalué de la manière suivante :

$$D_k = \frac{1}{6} \frac{\langle R_k^2 \rangle}{\langle t_k \rangle} \quad (2.92)$$

En réalisant la moyenne sur toutes les valeurs obtenues, un coefficient de diffusion D associé à une température T est obtenu :

$$D = \frac{2}{N_P} \sum_{k=1}^{N_P/2} D_k \quad (2.93)$$

Cette procédure est répétée pour chaque température. Des calculs du coefficient de diffusion D à une température donnée ont été réalisés dans un premier temps afin d'évaluer le nombre de pas nécessaires pour obtenir un résultat qui converge. La figure 17 montre que pour un faible nombre de pas, la valeur de D oscille fortement. Au fur et à mesure que le nombre de pas augmente, ces oscillations s'atténuent puis la valeur de D semble converger au-delà de 70 000 pas. Les simulations MCC présentées dans cette étude ont été réalisées avec un nombre de pas égal à 100 000.

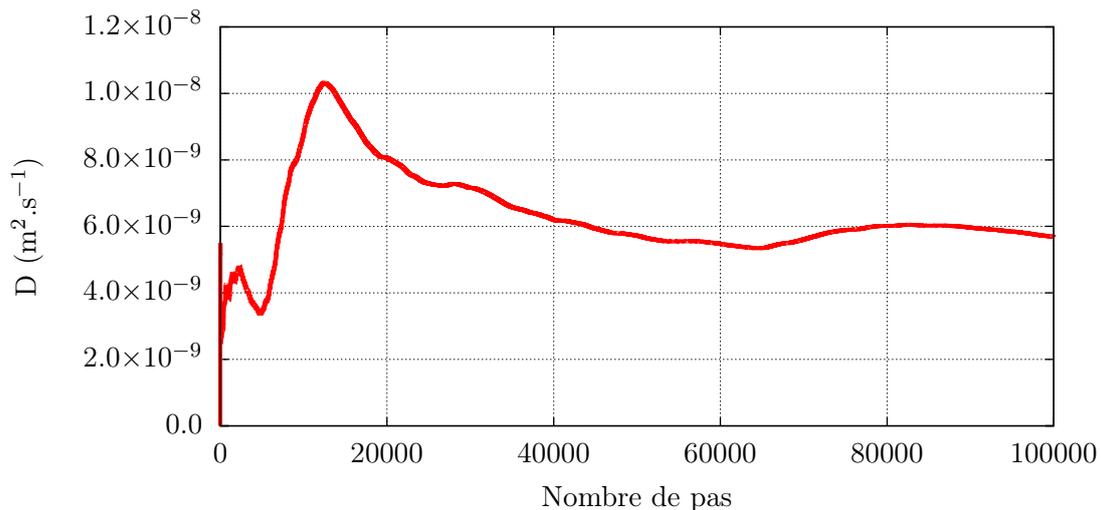


Figure 17 – Calcul de D pour le deutérium en fonction du nombre de pas pour une température fixée à 1000 K

Pour conclure cette section dédiée à l'approche MCC, un schéma des différentes étapes considérées dans le code est présenté dans la figure 18.

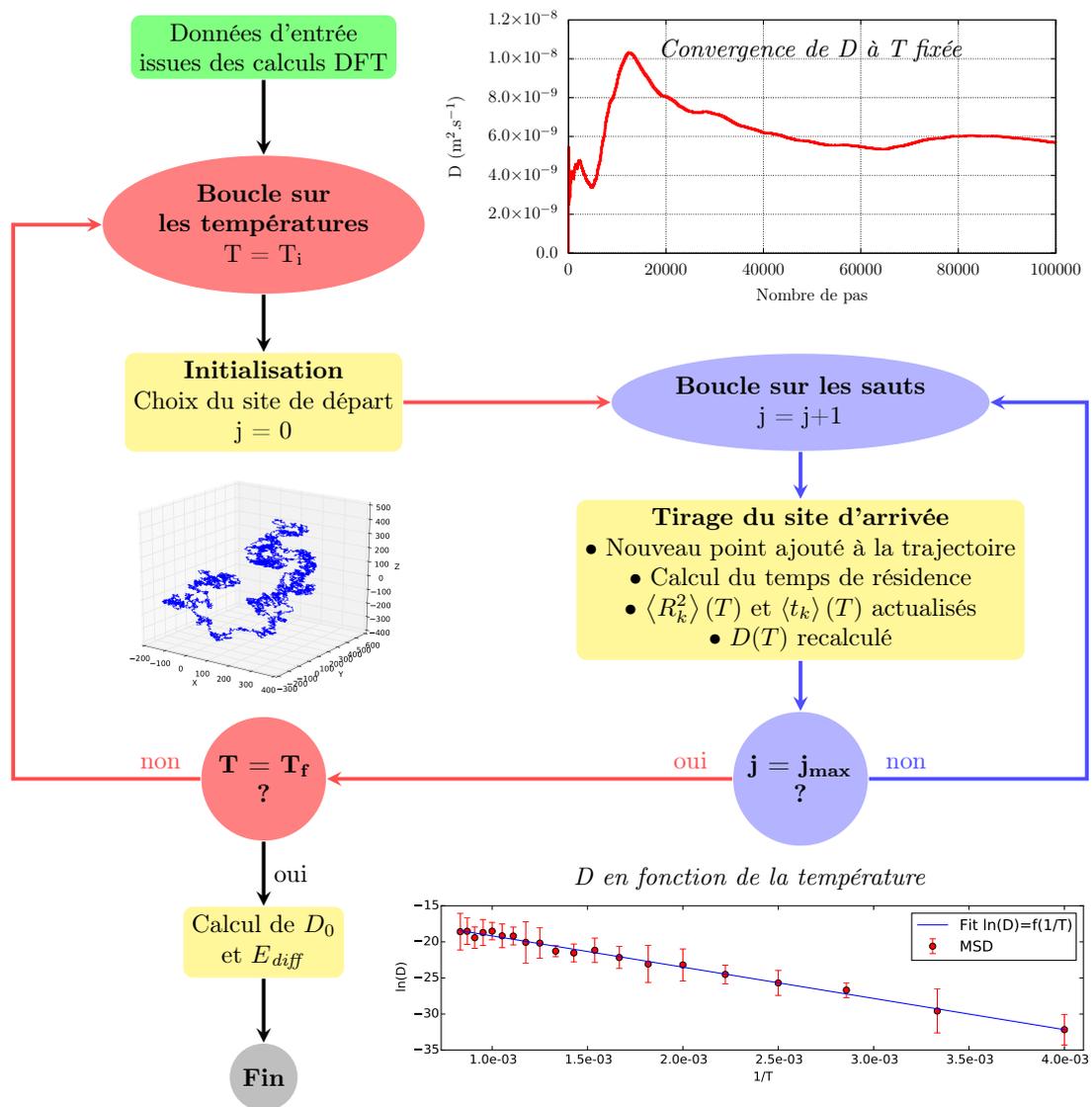


Figure 18 – Etapes du code Monte-Carlo cinétique

Chapitre 3

Le béryllium et ses défauts ponctuels

L'analyse bibliographique ainsi que les résultats obtenus sur le béryllium et ses défauts ponctuels sont présentés dans ce chapitre.

Dans une première étape, le modèle numérique décrivant le béryllium est construit en réalisant des tests de convergence pour choisir les paramètres de calcul les plus adéquats. Sur la base de ce modèle, différentes propriétés physiques du béryllium ont été calculées : les paramètres de maille, l'énergie de cohésion, le module d'incompressibilité et les constantes élastiques. Leur comparaison avec les données expérimentales disponibles dans la littérature permet de valider le modèle établi.

Dans une seconde étape, ce modèle est utilisé pour étudier les défauts ponctuels dans le béryllium tels que les monolacunes, les bilacunes et les auto-interstitiels, en déterminant les configurations stables ainsi que leurs énergies de formation et leur diffusion.

Sommaire

3.1	Béryllium sans défaut	67
3.1.1	Introduction	67
3.1.2	Revue bibliographique	69
3.1.3	Mise au point du modèle	74
3.2	Défauts dans le béryllium	81
3.2.1	Introduction	81
3.2.2	Revue bibliographique	81
3.2.3	Etude des défauts ponctuels	86
3.2.4	Concentrations d'équilibre	95
3.2.5	Discussion	97
3.3	Conclusions	100

3.1 BÉRYLLIUM SANS DÉFAUT

3.1.1 INTRODUCTION

Le béryllium, métal alcalino-terreux, est le quatrième élément du tableau périodique ($Z=4$). A pression atmosphérique et à température ambiante, il existe sous la forme hexagonale compacte (*hcp*) appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$, appelée phase α . A partir de 1527 K, sa structure se transforme et devient cubique centrée (*bcc*) du groupe d'espace $Im\bar{3}m$ [60], appelée phase β . Cette dernière n'existe que sur une très faible gamme de température puisque la température de fusion du béryllium est de 1560 K.

Pour ITER, les températures des parois en béryllium seront à priori inférieures à 1000 K [61], tant en conditions nominales qu'en conditions accidentelles. C'est pourquoi la phase α constitue la phase d'intérêt dans cette étude.

La structure *hcp* et sa décomposition en réseau/motif sont représentées sur la figure 19.

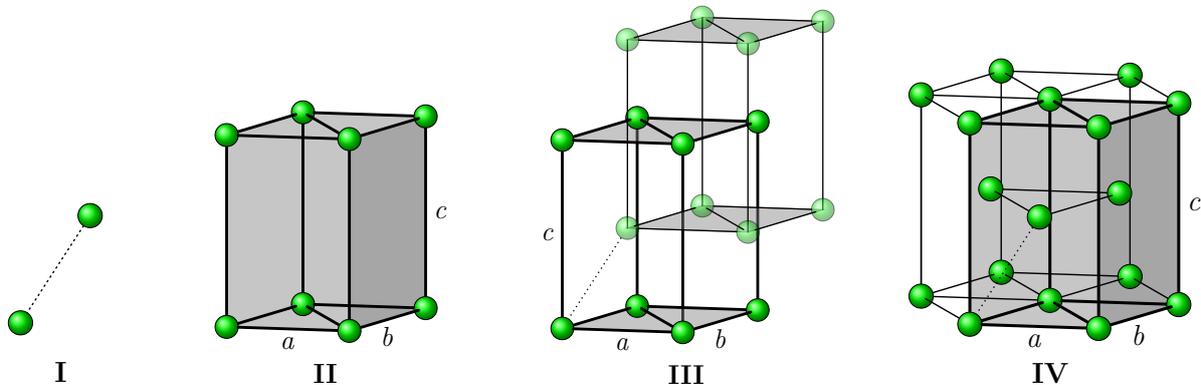


Figure 19 – Structure hexagonale compacte : I- motif, II- structure primaire, III- structures primaires imbriquées et IV- maille conventionnelle

Avec un motif constitué de deux atomes (figure 19-I), le réseau primaire dans le système hexagonal (figure 19-II) est un prisme droit dont la base est un losange de côtés $a = b$ définissant un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par a et b , appelé plan basal. La structure *hcp* est décrite par un empilement ABAB de plans hexagonaux et peut être vue comme deux structures hexagonales simples décalées d'un vecteur de coordonnées $(1/3, 1/3, 1/2)$ (figure 19-III). La maille conventionnelle (figure 19-IV) est finalement constituée de trois structures primaires et correspond à un prisme droit de base hexagonale.

Les paramètres cristallins du béryllium sont reportés dans le tableau 2. Le béryllium est le composé qui présente le plus faible rapport c/a , 1,568, en comparaison avec d'autres métaux de structure *hcp*, comme le magnésium (1,624), le zinc (1,856) et le cadmium (1,886) [62] et également un rapport c/a plus faible que le rapport dit "idéal", égal au rapport entre la hauteur c du prisme hexagonal et le côté a de l'hexagone, en appliquant le modèle des sphères dures, soit 1,633.

Le béryllium en phase α , stable à température ambiante et à pression atmosphérique, est choisi comme référence pour cet élément pour les propriétés thermodynamiques. Quelques-unes de ses propriétés sont reportées dans le tableau 3.

Paramètres de maille [34]	$a = b$ (Å)	c (Å)	c/a
	2,286	3,584	1,568
Vecteurs de la maille	x	y	z
v_1	a	0	0
v_2	$-\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	0
v_3	0	0	c
Coordonnées atomiques	x	y	z
Be ₁	0	0	0
Be ₂	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{2}$

Tableau 2 – Paramètres cristallins du béryllium

Numéro atomique	4
Structure électronique	$1s^2 2s^2$
Rayon atomique (Å) [63]	1,125
Densité (g.cm ⁻³) [63]	1,8477
Masse molaire (g.mol ⁻¹) [63]	9,01218
Structure cristalline < 1527 K [36, 37]	<i>hcp</i> (<i>Be</i> – α)
Structure cristalline > 1527 K [36, 37]	<i>bcc</i> (<i>Be</i> – β)
Température de fusion (K) [36, 37]	1560 ± 5
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹) [63]	216
Module de Young (GPa) [35]	315,2
Module de cisaillement (GPa) [35]	150,1
Module d'incompressibilité (GPa) [35]	116,8 (295 K)/121 (0 K)
Rapport de Poisson [35]	0,0501
Energie de cohésion (eV.atome ⁻¹) [36, 37]	$3,32 \pm 0,05$
Enthalpie de sublimation (kJ.mol ⁻¹) [36, 37]	324 ± 5
Entropie standard (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) [36, 37]	$9,44 \pm 0,15$

Tableau 3 – Propriétés physiques du béryllium

Les propriétés du béryllium en font un métal dont les applications industrielles sont nombreuses, avec en particulier :

- Le point de fusion le plus élevé parmi les métaux légers.
- Une résistance plus grande que l'aluminium.
- Une très bonne conductivité thermique.

L'atome de béryllium ne possédant que peu d'électrons, ce métal est exploité pour les fenêtres de générateur de rayons X puisqu'il est transparent à ce rayonnement. Ses propriétés physiques en font un métal attractif pour certaines applications militaires et aérospatiales. Il est également utilisé comme modérateur ou réflecteur de neutrons dans certains réacteurs nucléaires et comme matériau de revêtement de la chambre à vide dans l'installation ITER. Enfin il est à noter qu'il s'agit d'un métal extrêmement toxique, qui en cas d'inhalation même en très faible quantité, peut provoquer des maladies pulmonaires graves comme la béryllose.

3.1.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Au regard du travail qui est présenté dans ce document, la revue bibliographique réalisée ici, porte sur l'ensemble des études théoriques conduites, pour l'essentiel dans le cadre de la DFT sur le béryllium et ses propriétés.

Ces études (reportées dans le tableau 4), qui, au premier abord, peuvent paraître relativement semblables, dans le détail, diffèrent par le choix des valeurs des paramètres de calcul utilisés (maillage en points k , énergie de coupure, etc...) et/ou par le type de fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée (LDA ou GGA) et peuvent donc conduire à des résultats légèrement différents sur les propriétés du béryllium qu'elles visent à calculer.

Pour parvenir à discuter les choix qui sont faits dans ces études, les propriétés calculées (comme les paramètres structuraux, les grandeurs élastiques et électroniques) sont comparées à une sélection de données expérimentales, choisie sur la base d'une analyse critique de la littérature.

Tableau 4 – Etudes DFT relatives au béryllium et à ses propriétés

	Fonctionnelle	Méthode	a=b (Å)	c (Å)	E_{coh} (eV.atome ⁻¹)	B (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	$C_{11}+C_{12}$ (GPa)
Dovesi <i>et al.</i> [64]	–	Hartree-Fock ¹	2,32	3,64	–	–	–	–	–
Chou <i>et al.</i> [65]	LDA	NC	2,25	3,54	3,60	131	20 ³	380 ³	400 ³
Blaha <i>et al.</i> [66]	–	LAPW	2,24	3,54	3,94	130	3 ³	440 ³	350 ³
Feibelman <i>et al.</i> [67]	LDA ²	LAPW	2,27	3,54	–	120	7	370	340
Holzwarth <i>et al.</i> [68]	LDA	–	2,26	3,56	3,82	140	10 ⁴	420 ⁴	390 ⁴
	LDA ²	LAPW	2,23	3,51	4,08	120	3 ⁴	390 ⁴	350 ⁴
	GGA	–	2,25	3,54	3,65	120	-3 ⁴	390 ⁴	350 ⁴
Pari <i>et al.</i> [69]	LDA	–	2,23	3,49	–	135,6	–	–	–
Sin'ko <i>et al.</i> [70]	LDA	FP-LMTO	–	–	–	122	–	–	–
Wachowicz <i>et al.</i> [38]	LDA	–	2,23	3,51	4,20	128	–	–	–
Wachowicz <i>et al.</i> [38]	GGA	–	2,26	3,55	3,74	115	–	–	–
Song <i>et al.</i> [71]	GGA	PAW	2,27	3,57	–	122	–	–	–
Ganchenkova <i>et al.</i> [43]	GGA	PW-USPP	2,26	3,55	3,70	105-112 ⁵	27,9	389	294
Allouche <i>et al.</i> [44]	GGA	PW-USPP	2,27	3,55	3,70	134	–	–	–
Middleburgh <i>et al.</i> [19]	GGA	PAW	2,29	3,58	3,73	–	–	–	–
Zhang <i>et al.</i> [20]	GGA	PAW	2,27	3,55	3,69	–	–	–	–
Luo <i>et al.</i> [39]	LDA	NC	2,25	3,53	–	122	19,1	359,5	330,4
Shang <i>et al.</i> [72]	GGA	PAW	2,26	3,57	–	121,1	10,9	377,9	336,8
Dal Corso [40]	LDA	PW-USPP	2,23	3,53	–	131,3	13,2	403,3	365,2
	LDA	NC	2,25	3,53	–	130,5	15,1	397,7	360,8
	GGA	PW-USPP	2,26	3,56	–	123	12,2	379,0	341,9
Données expérimentales	–	–	2,29	3,58	3,32	121	14,0	356,7	320,4

NC : Norme conservée, LAPW : Linear Linearized Augmented Planewave, PAW : Projected Augmented Wave, USPP : Ultra-soft Pseudopotential

¹ Sans prise en compte de la corrélation électronique, ² Corrélation de Wigner, ³ Données recalculées par Holzwarth *et al.* [68] à partir de E_{coh} , ⁴ valeurs interpolées à partir de E_{coh} , ⁵ valeurs recalculées à partir des constantes élastiques.

3.1.2.1 Propriétés structurales

Une évaluation critique des paramètres de maille du béryllium obtenus par l'expérience a été réalisée par Amonenko *et al.* [73] (figure 20) qui montrent, notamment, que les impuretés peuvent influencer considérablement sur les valeurs de ces paramètres. Sur cette base, ils réalisent de nouvelles expériences sous vide pour des températures de 473 à 1173 K, par diffraction des rayons X, à partir d'un échantillon distillé. Ces expériences permettent d'obtenir les valeurs suivantes, $a = b = 2,2804 \text{ \AA}$ et $c = 3,5775 \text{ \AA}$ à $T = 0 \text{ K}$.

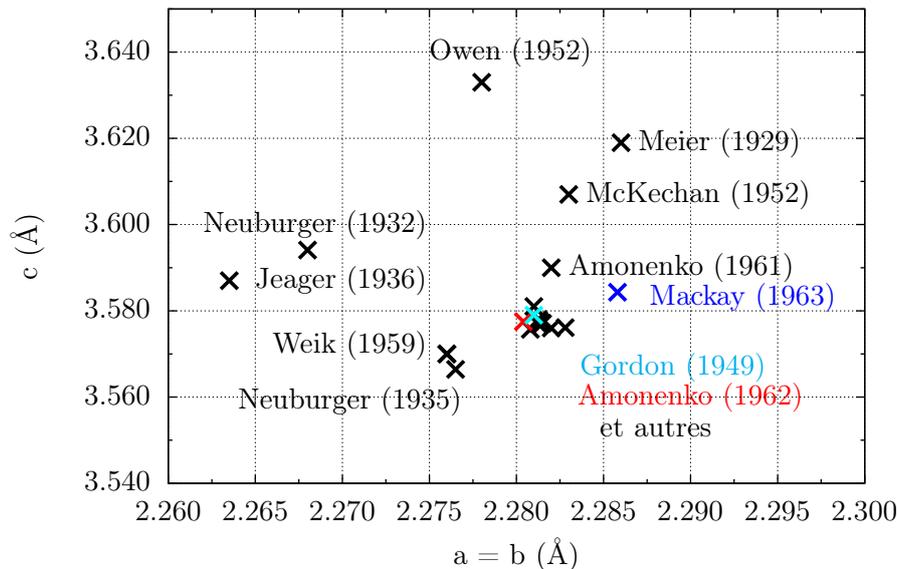


Figure 20 – Paramètres de maille extraits de la revue bibliographique d'Amonenko *et al.* [73], incluant l'extrapolation à 0 K des mesures de Gordon *et al.* [74] et les valeurs reportées par Mackay *et al.* [34]

D'autres valeurs, obtenues postérieurement à la revue d'Amonenko, par Mackay *et al.* [34], $a = b = 2,2858 \text{ \AA}$ et $c = 3,5843 \text{ \AA}$, sont mesurées à 298,15 K, avec des échantillons de haute pureté, par diffraction des rayons X. Elles sont en bon accord avec les valeurs d'Amonenko *et al.* [73].

Les coefficients linéaires d'expansion thermique publiés par Gordon *et al.* [74], mesurés sur une large gamme de température, permettent une extrapolation des données précédentes [34] à 0 K : $a = b \approx 2,281 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,579 \text{ \AA}$. Ces valeurs serviront de référence pour cette étude et la mise au point du modèle.

De manière générale, les paramètres de maille du béryllium sont correctement reproduits par les calculs DFT. Néanmoins, quelques différences existent suivant la nature de la fonctionnelle utilisée, qui permettent de dégager certaines tendances. L'utilisation de l'approximation LDA tend à sous-estimer plus fortement les valeurs des paramètres de maille que l'utilisation de fonctionnelles de type GGA. Ceci est mis en évidence par Wachowicz *et al.* [38] qui utilisent les deux types de fonctionnelle d'échange-corrélation et obtiennent $a = b = 2,23 \text{ \AA}$ et $c = 3,51 \text{ \AA}$ en LDA contre $a = b = 2,26 \text{ \AA}$ et $c = 3,55 \text{ \AA}$ en GGA. Cette tendance est générale et due au caractère trop liant de la LDA.

En considérant l'ensemble des paramètres de maille issus des calculs en LDA, ils sont dans les gammes $a = b = 2,23 - 2,27 \text{ \AA}$ et $c = 3,49 - 3,54 \text{ \AA}$ [38, 65–70] et plus faibles que ceux obtenus en GGA dans les gammes, $a = b = 2,25 - 2,27 \text{ \AA}$ et $c = 3,54 - 3,58 \text{ \AA}$ [20, 38, 43, 68], ces derniers étant donc plus proches des valeurs expérimentales.

3.1.2.2 Propriétés mécaniques

L'étude du comportement mécanique du béryllium a pour but de connaître sa réponse face à une sollicitation donnée. La connaissance de son module d'incompressibilité, noté B , permet notamment de décrire son élasticité face à une contrainte isostatique.

Par spectroscopie de résonance ultrasonore¹, Migliori *et al.* [35] ont mesuré les propriétés mécaniques du béryllium. Pour un échantillon polycristallin, ils obtiennent pour B la valeur de 116,6 GPa. A partir de la mesure des constantes élastiques sur un échantillon monocristallin et en appliquant l'approche Voigh-Reuss-Hill (détaillée ci-après), ils calculent une valeur de B de 116,8 GPa en cohérence avec la valeur obtenue sur le polycristal. Les auteurs ont également estimé une valeur de B à température nulle, qui vaut 121,2 GPa. *Cette valeur servira de référence pour cette étude et la mise au point du modèle.*

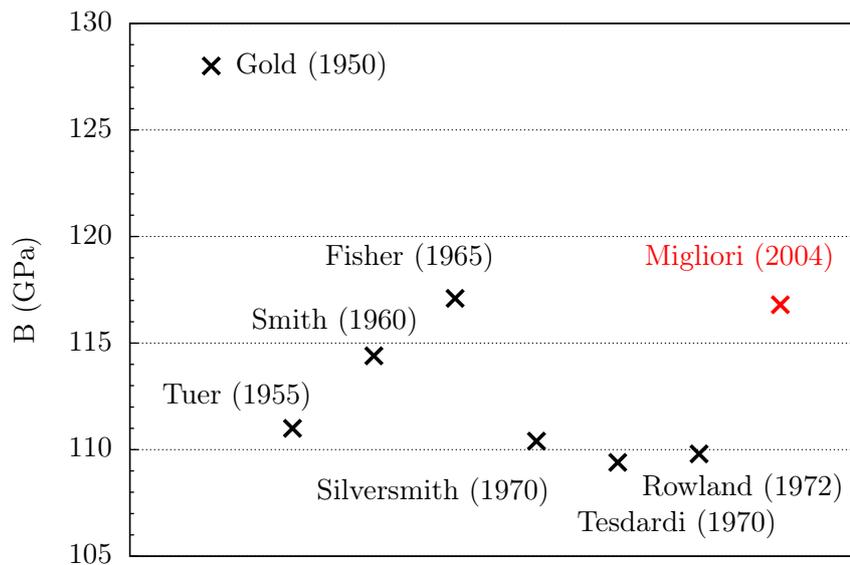


Figure 21 – Modules d'incompressibilité extraits de la revue bibliographique de Migliori *et al.* [35]

L'analyse de la bibliographie montre de manière générale que la valeur de B est surestimée en LDA tandis que l'accord avec l'expérience s'améliore en GGA. Ceci est mis en évidence dans l'étude comparative de Wachowicz *et al.* [38], avec un module d'incompressibilité de 128 GPa en LDA et 115 GPa en GGA. Des surestimations plus importantes peuvent être obtenues en LDA, comme c'est le cas avec Chou *et al.* [65] et Pari *et al.* [69], qui obtiennent respectivement 131 et 135,6 GPa.

Les travaux les plus récents [43, 44, 71, 72] ont été conduits en GGA et reportent des valeurs de B proches de la valeur expérimentale, excepté l'étude d'Allouche [44] dans laquelle une valeur de 134 GPa est reportée, avec une surestimation similaire à celles obtenues en LDA.

1. Cette technique consiste à mettre en résonance un échantillon de forme connue, à mesurer ses fréquences propres et à identifier par une méthode inverse ses constantes élastiques.

L'étude la plus détaillée, réalisée par Dal Corso [40], analyse l'impact des paramètres de calcul sur les valeurs des constantes élastiques, comme la fonctionnelle d'échange et corrélation, le pseudo-potentiel, le maillage en points k , la fonction d'occupation électronique et la valeur du smearing. La valeur de B la plus proche de la donnée expérimentale est obtenue en GGA avec la fonctionnelle de type PBE, les pseudo-potentiels USPP² et la méthode PAW³.

Le comportement mécanique du béryllium peut être également décrit par la donnée de ses constantes élastiques notées C_{ij} . Les valeurs obtenues par calcul sont toujours plus grandes que les valeurs expérimentales, notamment en LDA. L'approximation GGA permet de corriger une grande partie de cette surestimation. Ceci est illustré dans la publication de Dal Corso [40] qui étudie de manière très détaillée l'impact des fonctionnelles d'échange et corrélation sur les constantes élastiques du béryllium. Parmi les différents types de fonctionnelle GGA, il montre que celle établie par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [41, 42] semble encore une fois produire les résultats les plus proches des valeurs expérimentales.

3.1.2.3 Propriétés électroniques

L'énergie de cohésion E_{coh} est définie comme étant l'énergie à fournir au cristal pour se séparer de tous ses constituants en atomes neutres, situés à l'infini les uns des autres. Elle est assimilable à l'enthalpie de formation du béryllium gazeux à partir du béryllium solide à 0 K dont la valeur est reportée dans les tables thermodynamiques de référence [36, 37]. L'énergie de cohésion expérimentale vaut $3,32 \pm 0,05$ eV.atome⁻¹ [36, 37]. La DFT surestime cette valeur. Elle est de l'ordre de 3,7 eV en GGA [19, 20, 43, 44] et davantage en LDA.

La largeur de bande a été évaluée dans les travaux de Soulé de Bas *et al.* [75] où la structure de bande du béryllium est mesurée par spectroscopie EMS⁴. Cette largeur vaut $11,1 \pm 0,3$ eV.

3.1.2.4 Synthèse

De manière générale, les calculs DFT en GGA reproduisent de manière satisfaisante les propriétés structurales et élastiques du béryllium mais difficilement les grandeurs électroniques, en surestimant notamment l'énergie de cohésion. La fonctionnelle LDA apparaît comme une approximation moins précise pour modéliser les propriétés du béryllium. Dans son étude comparative, Dal Corso [40] montre que les constantes élastiques obtenues avec la fonctionnelle PBE [41, 42] sont plus élevées que les données expérimentales mais aussi plus proches de celles-ci, en comparaison avec la LDA.

Dans ce travail, les calculs seront réalisés en se plaçant dans l'approximation GGA. Au regard des résultats obtenus dans les études les plus récentes [19, 20, 40, 43, 44], la fonctionnelle PBE [41, 42] sera utilisée puisqu'elle montre une amélioration dans la description du béryllium par rapport à la fonctionnelle LDA, notamment sur les propriétés élastiques, nécessaires à la détermination du champ de contrainte autour des défauts.

2. USPP : Ultra-soft Pseudopotential.

3. PAW : Projected Augmented Wave.

4. EMS : spectroscopie Mössbauer.

3.1.3 MISE AU POINT DU MODÈLE

Les calculs réalisés dans cette étude sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code de calcul Quantum Espresso [23]. Les conditions de calcul sont les suivantes :

- La fonctionnelle PBE [41, 42] dans l'approximation GGA est utilisée pour traiter le potentiel d'échange et corrélation.
- Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'onde plane, en utilisant des pseudo-potentiels ultradoux ou ultrasoft établis par Vanderbilt [47]. Le pseudo-potentiel relatif au béryllium est celui utilisé dans les travaux de Ferro *et al.* [76–78]. Seuls les électrons de valence du béryllium (2s) sont explicitement considérés dans les calculs, tandis que les électrons de cœur (1s) sont directement inclus dans le pseudo-potentiel. Ce formalisme devrait être suffisant pour les calculs sur le béryllium puisque l'énergie d'ionisation des électrons de cœur est beaucoup plus élevée (150 eV) que celle associée aux électrons dans la couche 2s (9,3 eV pour la première ionisation et 18,2 eV pour la seconde [79]).
- L'occupation des niveaux électroniques est traitée avec la méthode de Marzari-Vanderbilt [51] avec comme largeur du smearing $\sigma = 0,001$ Ry.
- L'optimisation de la structure est réalisée en incluant tous les atomes, avec la condition que toutes les forces résiduelles soient inférieures à $0,003 \text{ eV.Å}^{-1}$ et que le changement sur l'énergie totale entre deux étapes consécutives soit inférieur à 0,001 eV.

Après avoir choisi le pseudopotentiel et la fonctionnelle, il faut s'assurer que les grandeurs calculées dans ce cadre soient correctement convergées. Pour ce faire, certains paramètres numériques doivent être optimisés, comme notamment :

- le maillage en points \vec{k} de la zone de Brillouin,
- l'énergie de coupure pour les ondes planes E_{cut} .

L'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé suivant un maillage de type Monkhorst-Pack [49] et est notée $k_x \times k_y \times k_z$, où k_i est le nombre de points de maillage de la zone de Brillouin dans la direction i . Ganchenkova *et al.* [43] montrent qu'un maillage très dense en points k est nécessaire pour faire converger l'énergie totale du système et par conséquent les propriétés physiques du béryllium.

Dans un premier temps, des paramètres similaires à ceux considérés dans l'étude de Ganchenkova sont utilisés, c'est-à-dire pour une maille unité contenant deux atomes, une énergie de coupure égale à 816 eV et un échantillonnage en points k de $30 \times 30 \times 30$. Avec ces paramètres, l'énergie du système est suffisamment "convergée" pour permettre l'obtention des paramètres de la maille et le volume à l'équilibre par atome noté Ω_0 , qui seront par la suite conservés.

Toutefois, les tests de convergence montrent qu'il est possible de réduire l'échantillonnage en points k à $24 \times 24 \times 24$ en fixant à 1 meV.atome^{-1} le critère de convergence sur l'énergie (figure 22-a). Avec ce maillage, l'impact du E_{cut} sur l'énergie totale du système est évalué (figure 22-b) afin de réduire le temps de calcul, tout en conservant une certaine précision sur les résultats obtenus. Pour cela, différentes valeurs du E_{cut} sont testées et la valeur retenue correspond à une différence maximum de $0,15 \text{ meV.atome}^{-1}$ par rapport à l'énergie obtenue pour un E_{cut} de 816 eV. Il s'agit d'un critère de convergence très strict au regard de la littérature qui conduit à une valeur optimale du E_{cut} de 408 eV (30 Ry).

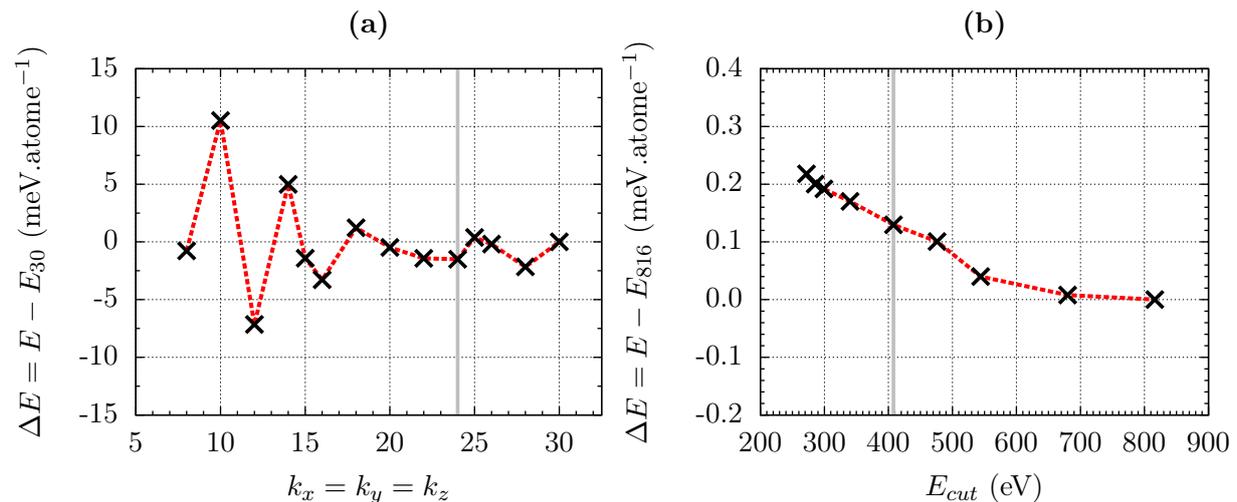


Figure 22 – Convergence de l'énergie totale par atome de Be-*hcp* en fonction du maillage en points k (a) et du E_{cut} (b). L'énergie de référence correspond à un maillage en points k $30 \times 30 \times 30$ et à un $E_{cut} = 816$ eV (30 Ry)

Afin de valider le choix du pseudo-potentiel et les paramètres numériques définis précédemment, différentes propriétés physiques du béryllium sont calculées et comparées aux données expérimentales de référence, telles que définies dans la revue bibliographique, notamment :

- les paramètres de maille,
- le module d'incompressibilité,
- les constantes élastiques,
- l'énergie de cohésion.

3.1.3.1 Paramètres de maille

Une optimisation géométrique de la maille est réalisée pour obtenir les paramètres de maille à l'équilibre. Cela consiste à rechercher les positions atomiques et les paramètres de maille conduisant au système de plus basse énergie dans son état fondamental, en relaxant la maille primitive. Les densités électroniques sont calculées en fonction des positions atomiques initiales, mais également pour chaque modification de la structure jusqu'à ce que les forces entre les atomes soient minimisées et par conséquent, l'énergie totale du système aussi. Le jeu de paramètres structuraux finalement obtenu correspond alors aux paramètres de la maille à l'équilibre.

L'optimisation géométrique de la maille du béryllium conduit aux paramètres de maille suivants : $a = b = 2,258$ Å et $c = 3,549$ Å et $c/a = 1,57$. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données expérimentales choisies comme référence, c'est-à-dire les données extrapolées à 0 K à partir des valeurs de Gordon *et al.* [74] et les mesures de Mackay *et al.* [34]. Le rapport c/a calculé est aussi très proche de la valeur expérimentale. Les valeurs calculées ici sont similaires à celles obtenues dans les études antérieures utilisant des fonctionnelles de type GGA [19, 20, 38, 40, 43, 44, 68, 72].

3.1.3.2 Module d'incompressibilité

Le module d'incompressibilité B est défini par l'équation suivante :

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, V=V_0} \quad (3.1)$$

avec E l'énergie du système, V_0 le volume de la maille à l'équilibre occupé par deux atomes de béryllium, P la pression appliquée sur le système et V le volume du système.

L'équation (3.1) peut également s'écrire :

$$B = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{T, V=V_0} \quad (3.2)$$

Le module d'incompressibilité B est calculé en appliquant une pression uniforme sur la maille primitive du béryllium. Afin de réaliser une interpolation correcte, des pressions négatives doivent être considérées. Ces dernières sont soumises à un critère de convergence de 0,05 kbar pour obtenir des résultats les plus précis possibles. Différentes pressions, de -10 kbar à 10 kbar, ont été appliquées afin d'obtenir l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille (figure 23).

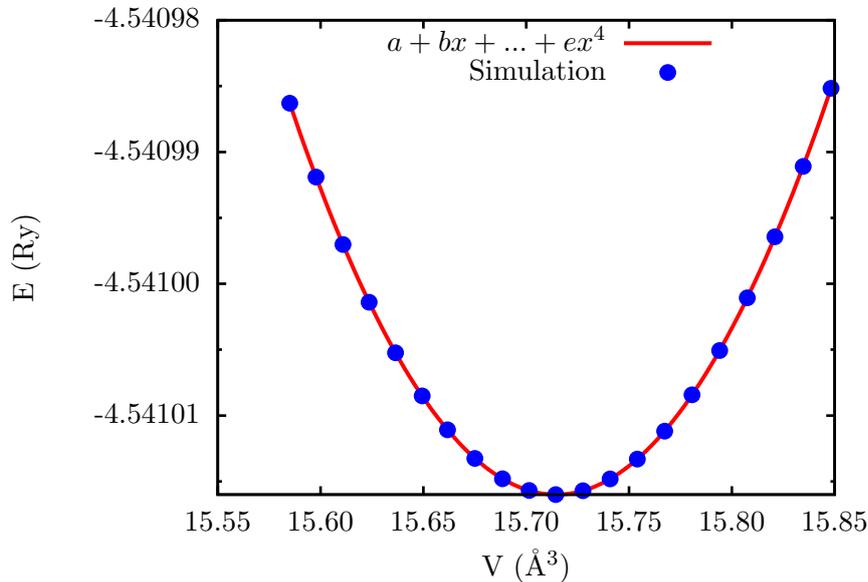


Figure 23 – Variation de l'énergie du système en fonction de son volume avec des pressions appliquées de -10 à 10 kbar et interpolation des données par une fonction polynomiale d'ordre 4

L'interpolation de cette courbe par un polynôme d'ordre 4 permet de déterminer B qui vaut 121 GPa. Ceci est en excellent accord avec la valeur expérimentale de référence, c'est-à-dire la valeur extrapolée à 0 K à partir de mesures par spectroscopie à résonance ultrasonore [35]. Ce résultat est également en bon accord avec les valeurs obtenues en GGA par Dal Corso [40].

3.1.3.3 Constantes élastiques

Pour des déformations faibles, le comportement élastique du béryllium est gouverné par la loi de Hooke qui lie le tenseur des contraintes σ_i à celui des déformations ε_j :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (3.3)$$

avec C_{ij} les constantes élastiques du béryllium.

La structure *hcp* décrivant le béryllium est caractérisée par cinq constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} . Ces coefficients C_{ij} sont les composantes du tenseur C qui s'exprime avec la notation de Voigt sous la forme d'une matrice 6×6 :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

La sixième constante élastique C_{66} peut être déduite de C_{11} et C_{12} avec l'équation suivante :

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.5)$$

Les constantes élastiques du béryllium calculées dans ce travail⁵, comparées à l'étude de Dal Corso [40] et aux mesures de Migliori [35], sont reportées dans le tableau 5.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Ce travail	252,7	71,4	22,6	348,2	162,9	90,6
Dal Corso ¹	311,7	30,2	12,2	379,0	166,9	140,5
Exp. ²	293,6	26,8	14,0	356,7	162,2	133,4

¹ [40] Constantes élastiques calculées avec une fonctionnelle PBE-US.

² [35] Valeurs expérimentales obtenues à 295 K.

Tableau 5 – Constantes élastiques calculées du Be *hcp* (en GPa)

Les constantes élastiques obtenues respectent le critère de stabilité des cristaux de structure hexagonale [80] : $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$ et $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$.

Les valeurs obtenues sont relativement éloignées des données expérimentales [35] notamment C_{11} et C_{66} qui sont sous-estimées tandis que C_{12} et C_{13} sont surestimées. Seules les valeurs obtenues pour C_{33} et C_{44} sont en bon accord avec les mesures.

L'étude conduite par Dal Corso [40] montre que les constantes élastiques sont fortement sensibles aux conditions de calculs, notamment le pseudo-potentiel, la fonction d'échange et corrélation, le maillage en points k , la fonction d'occupation électronique et la valeur du smearing.

5. Les constantes élastiques présentées dans cette étude ont été calculées avec le package *Thermo_pw* implémenté dans *Quantum Espresso*.

Concernant l'impact du dernier paramètre, dans le cas de la fonction de Marzari-Vanderbilt [51] pour une valeur de smearing $\sigma = 0,01$ Ry, les résultats présentés par Dal Corso montrent que les valeurs des constantes élastiques convergent pour un maillage en points k de $64 \times 64 \times 64$. Par ailleurs, pour un maillage de $24 \times 24 \times 24$, Dal Corso montre que les valeurs obtenues pour C_{33} et C_{44} sont proches des valeurs convergées, ce qui n'est pas le cas pour C_{11} et C_{12} , et par conséquent C_{66} . Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail suivent la même tendance et sont donc en cohérence avec l'étude Dal Corso. Au regard de cette analyse, il est donc normal que le modèle établi ici, avec $\sigma = 0,001$ Ry et $24 \times 24 \times 24$ points k , conduise à de tels écarts avec les mesures. Pour réduire ces écarts, le maillage en points k devrait être augmenté mais cette voie n'a pas été suivie car trop pénalisante en termes de temps de calcul pour la suite de cette étude.

Les modules d'incompressibilité B , de cisaillement G et de Young E peuvent être extraits à partir des constantes élastiques en utilisant deux approximations : l'approche de Reuss en supposant un champ de contrainte uniforme et l'approche de Voigt en supposant un champ de déformation uniforme.

Dans l'approximation de Voigt (V), le module d'incompressibilité s'écrit :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (3.6)$$

Les modules de cisaillement G_V et de Young E_V s'expriment sous la forme suivante [81] :

$$G_V = \frac{A - B + 3C}{5} \quad E_V = \frac{(A - B + 3C)(A + 2B)}{2A + 3B + C} \quad (3.7)$$

avec :

$$A = \frac{2C_{11} + C_{33}}{3} \quad B = \frac{2C_{13} + C_{12}}{3} \quad C = \frac{2C_{44} + C_{66}}{3} \quad (3.8)$$

Dans le cadre de l'approximation de Reuss (R), B s'exprime sous la forme suivante :

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.9)$$

G_R et E_R s'expriment ici en fonction des constantes de souplesse ou de compliance (S_{ij}) [81] :

$$G_R = \frac{5}{4A' - 4B' + 3C'} \quad E_R = \frac{5}{3A' + 2B' + C'} \quad (3.10)$$

avec :

$$A' = \frac{2S_{11} + S_{33}}{3} \quad B' = \frac{2S_{13} + S_{12}}{3} \quad C' = \frac{2S_{44} + S_{66}}{3} \quad (3.11)$$

Les modules effectifs peuvent alors être obtenus en réalisant une moyenne entre les valeurs obtenues dans chaque approche, en suivant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [82] :

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad E = \frac{1}{2}(E_V + E_R) \quad (3.12)$$

Le coefficient de Poisson ν se déduit alors des valeurs de E et G :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (3.13)$$

Les valeurs obtenues pour B , G , E et ν sont reportées dans le tableau 6.

	B	G	E	ν
Ce travail	120,5	127,5	282,6	0,11
Exp. ¹	116,8 ² -121,2 ³	150,1 ³	315,2 ³	0,05 ³

¹ Données expérimentales [35] : ² extrapolée à partir des mesures à 0 K, ³ obtenue à 295 K.

Tableau 6 – Propriétés mécaniques du Be *hcp* (en GPa, à l'exception de ν) : modules d'incompressibilité B , de cisaillement G , de Young E et rapport de Poisson ν . Les valeurs expérimentales ont été obtenues à 295 K.

Il est à noter que la valeur obtenue pour B est identique à celle obtenue précédemment, c'est-à-dire par application d'une pression sur la maille primitive. D'après l'étude de Dal Corso [40], le calcul des constantes élastiques est sensible au nombre de points k . Il est montré ici que la valeur du module d'incompressibilité converge plus rapidement avec le nombre de points k et semble moins sensible à la fonction de distribution électronique. Cela n'est pas le cas pour les autres propriétés mécaniques G et E dont les valeurs sont sous-estimées, ayant pour conséquence une surestimation de ν .

3.1.3.4 Densité d'états électroniques

La densité d'états (DOS) calculée du béryllium est représentée sur la figure 24.

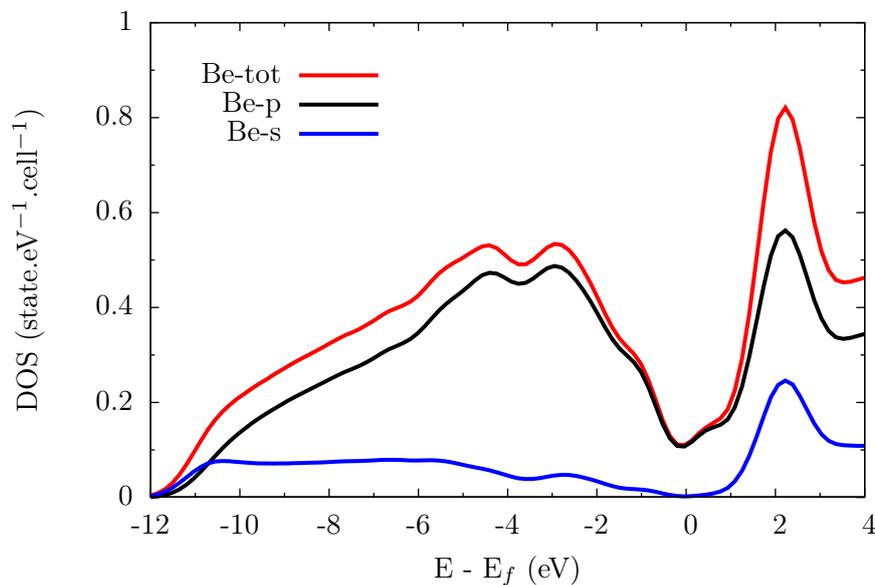


Figure 24 – Densité d'états (DOS) de Be avec l'énergie de Fermi (E_f) prise comme origine

La DOS montre une réduction de la densité d'états pour les énergies proches du niveau de Fermi, où les contributions à la DOS sont uniquement dues aux orbitales de caractère p . La faible valeur de la DOS au niveau de Fermi confère au béryllium un caractère de semi-métal et vaut 0,055 états.eV⁻¹.atome⁻¹ en accord qualitatif avec les valeurs 0,073-0,078 états.eV⁻¹.atome⁻¹, issues des chaleurs spécifiques reportées dans [79]. La DOS montre une hybridation des états s et p , traduisant la formation de liaisons covalentes dans Be.

Les formes des bandes occupées sont en accord qualitatif avec les données expérimentales [83, 84], un maximum de la DOS étant situé approximativement au même niveau d'énergie, soit -4 eV. La DOS calculée présente également une largeur de bande autour de 12 eV qui est du même ordre de grandeur que les valeurs reportées dans les études théoriques antérieures [83, 85, 86] et en bon accord avec les mesures (11,1±0,1 eV [75], 11,15±0,15 eV [84], 11,1±0,1 eV [86]).

3.1.3.5 Energie de cohésion

L'énergie de cohésion par atome d'un cristal E_{coh} est calculée comme la différence d'énergie entre un atome de béryllium isolé et le cristal, divisée par le nombre d'atomes constituant la maille :

$$E_{coh} = \frac{NE_{at} - E(N, N\Omega_0)}{N} \quad (3.14)$$

avec N le nombre d'atomes décrivant la maille, Ω_0 le volume à l'équilibre par atome, E_{at} l'énergie d'un atome isolé et $E(N, N\Omega_0)$ l'énergie du cristal de volume $N\Omega_0$ occupé par N atomes.

L'énergie de l'atome de béryllium est calculée en utilisant une grande boîte de simulation ($a = b = 9,032 \text{ \AA}$ et $c = 14,196 \text{ \AA}$) au centre de laquelle est placé l'atome.

L'énergie de cohésion obtenue vaut $3,70 \text{ eV.atome}^{-1}$ et est significativement plus élevée que la valeur mesurée de $3,32 \pm 0,05 \text{ eV.atome}^{-1}$ [36, 37].

Compte-tenu du fait que la température de Debye du béryllium est très élevée ($\Theta_D = 1453 \text{ K}$ [35]), la correction au point zéro doit être évaluée et prise en compte dans E_{coh} . Elle peut être estimée en calculant les fréquences de vibration du cristal de béryllium ou avec l'expression $\frac{9}{8}k_B\Theta_D$ du modèle de Debye [80].

- Avec la première approche, cette correction est évaluée à $0,092 \text{ eV.atome}^{-1}$, en bon accord avec les estimations antérieures ($0,093 \text{ eV.atome}^{-1}$ [87]). Cela implique une valeur corrigée de E_{coh} de $3,61 \text{ eV.atome}^{-1}$, mais toujours plus élevée que la valeur expérimentale.
- La seconde approche permet de corriger E_{coh} à $3,56 \text{ eV.atome}^{-1}$.

L'écart observé sur les énergies de cohésion dans les métaux est généralement imputable à la difficulté par la DFT de décrire l'énergie de l'atome isolé. Néanmoins, la différence entre les valeurs calculée et expérimentale pour le béryllium, de l'ordre de 10%, reste acceptable et ne semble pas de nature à remettre en question la validité du modèle.

3.2 DÉFAUTS DANS LE BÉRYLLIUM

3.2.1 INTRODUCTION

Si la périodicité d'un cristal ne peut être contrariée que par l'agitation thermique, il est considéré comme parfait. Or, les systèmes cristallins réels présentent des irrégularités nombreuses et variées, appelées défauts. Ces derniers peuvent être classés en différentes catégories suivant leur dimension (tableau 7). Ils peuvent être présents dans le matériau à l'équilibre thermique ou être créés durant son processus de fabrication et/ou son utilisation.

Dimension	Nature	Défaut
0	Ponctuel	Lacunes, impuretés et interstitiels
1	Linéaire	Dislocations
2	Défauts de surface	Joints de grain
3	Défauts de volume	Cavités et précipités

Tableau 7 – Classification des défauts présents dans les matériaux

Dans le cas d'ITER, les parois de la chambre à vide constituées de béryllium seront soumises à d'importants flux de particules issues du plasma. Ces conditions extrêmes auront pour conséquence la formation de défauts dans le béryllium, notamment ponctuels, qui influenceront considérablement ses propriétés, notamment sa capacité à piéger ou non de l'hydrogène et les conditions de désorption de celui-ci depuis le métal. Il est donc important de comprendre leur comportement.

Bien que l'irradiation des parois du tokamak d'ITER par des particules très énergétiques génère probablement l'ensemble des défauts reportés dans le tableau 7, cette étude se limitera aux défauts ponctuels dans le béryllium, à savoir les lacunes (V_1), les bilacunes (V_2) et les auto-interstitiels (SIA). Il faut tout d'abord remarquer qu'il est difficile d'isoler le comportement de tel ou tel défaut avec les techniques expérimentales, de sorte qu'il existe peu de données de cette nature sur le béryllium, matériau présentant de plus des contraintes importantes de manipulation. Il sera néanmoins montré dans la discussion, qu'il a été possible d'extraire, après analyse, une valeur expérimentale pour l'énergie de formation de la lacune.

Les calculs de structure électronique constituent une alternative pour appréhender le comportement des différents défauts. Dans les sections qui suivent, une revue bibliographique des études en DFT relatives à ce sujet sera présentée.

3.2.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Plusieurs études conduites à partir de calculs de structure électronique avaient pour objectif l'étude des défauts ponctuels du béryllium, notamment la formation et la diffusion de la lacune [16, 19, 21, 43, 44], la formation des bilacunes [43] et celle des auto-interstitiels [17, 19, 44].

Comme cela avait été déjà souligné pour les études DFT sur le béryllium sans défaut, ces travaux montrent que les propriétés des défauts sont très sensibles aux paramètres utilisés dans les calculs et conduisent donc à une certaine dispersion des valeurs obtenues.

3.2.2.1 Etudes sur la monolacune

Les valeurs calculées pour l'énergie de formation d'une lacune $\Delta_f E^{V_1}$ sont relativement dispersées puisqu'elles varient sur une gamme allant de 0,81 à 1,13 eV (tableau 8) :

- Allouche *et al.* [44] et Zhang *et al.* [21] obtiennent respectivement une énergie de formation égale à 0,96 et 0,95 eV, en accord avec les travaux de Ganchenkova *et al.* [43] qui reportent la valeur de 0,81 eV.
- La valeur reportée par Krimmel *et al.* [16] de 1,13 eV mais également celle reportée par Middleburgh *et al.* [19] de 1,09 eV sont sensiblement plus élevées.

Auteur	Fonctionnelle	Nombre d'atomes	$\Delta_f E^{V_1}$ (eV)
Ganchenkova <i>et al.</i> ¹	PBE	36	0,98
		96	0,86
		128	0,83
		200	0,81
Krimmel <i>et al.</i> ²	LDA	36	1,13
Allouche <i>et al.</i> ³	PBE	64	0,96
Middleburgh <i>et al.</i> ⁴	PBE	200	1,09
Zhang <i>et al.</i> ⁵	PW91	96	0,95

¹ [43], ² [16], ³ [44] ⁴ [19], ⁵ [21].

Tableau 8 – Energie de formation d'une lacune $\Delta_f E^{V_1}$ obtenue dans différentes études

Les écarts entre ces valeurs peuvent ne pas sembler significatifs. Cependant, il faut garder à l'esprit que la concentration en monolacune est fonction exponentielle de l'enthalpie de formation de celle-ci, et donc qu'un écart même faible sur celle-ci pourra conduire à des différences significatives sur la concentration d'équilibre.

Ganchenkova *et al.* [43] montrent que la taille de la supercellule choisie a un fort impact sur la valeur de $\Delta_f E^{V_1}$ et que par conséquent, elle doit être suffisamment grande pour obtenir une valeur convergée. Il en est de même pour l'échantillonnage en points k puisqu'ils montrent qu'un maillage minimum de (11×11×11) est requis, même pour la supercellule la plus grande (200 atomes).

A partir de cette analyse, la valeur très élevée obtenue par Krimmel *et al.* [16] pourrait s'expliquer par la faible taille de supercellule employée (36 atomes). Néanmoins, ce seul argument ne suffit pas, puisque pour cette même taille, Ganchenkova *et al.* [43] obtiennent une valeur sensiblement plus faible de 0,98 eV. L'hypothèse d'un maillage en point k insuffisant pourrait également justifier cet écart même si l'échantillonnage n'est pas précisé dans l'étude de Krimmel [16]. L'utilisation de l'approximation LDA pourrait être également un point de justification. Il est intéressant de noter que pour les métaux cubiques à faces centrées, l'énergie de formation de la lacune en LDA est généralement supérieure à celle calculée en GGA de l'ordre de $0,25 \pm 0,05$ eV [88].

En reprenant l'argument sur la taille de supercellule, il est à noter que la valeur reportée par Allouche *et al.* [44] a été obtenue avec une supercellule beaucoup plus petite (64 atomes) que celle de Ganchenkova *et al.* [43].

En revanche en utilisant des paramètres DFT très similaires à ceux utilisés par Ganchenkova *et al.* [43], Middleburgh *et al.* [19] reportent une valeur relativement élevée de 1,09 eV. L'écart constaté entre les deux études reste inexpliqué.

La diffusion d'une lacune a uniquement été étudiée dans les travaux d'Allouche et Middleburgh [19,44], et ce, en considérant deux situations : une diffusion dans le plan basal et en-dehors du plan basal. Ces deux processus sont respectivement caractérisés par une énergie d'activation, $E_{d,in}^{V_1}$ et $E_{d,out}^{V_1}$. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Pour Allouche *et al.* [44], le processus est décrit comme isotrope, puisque caractérisé par une seule énergie d'activation $E_{d,in,out}^{V_1}$ de 0,72 eV.
- Deux barrières énergétiques différentes $E_{d,in}^{V_1} = 0,72$ eV et $E_{d,out}^{V_1} = 0,89$ eV sont reportées par Middleburgh *et al.* [19], impliquant donc un mécanisme de diffusion anisotrope.

3.2.2.2 Etudes sur la bilacune

Une bilacune est un amas de deux lacunes en interaction et donne lieu à différentes conformations possibles. Il en existe 7 dans la structure *hcp* [89]. Les études sur la bilacune sont nettement moins nombreuses que celles relatives à la monolacune. Trois configurations (figure 25) parmi les 7 ont été étudiées par Ganchenkova *et al.* [43] (tableau 9) en calculant leur énergie de formation, $\Delta_f E^{V_2}$ et de dissociation, $\Delta_{dis} E^{V_2}$ définie par :

$$\Delta_{dis} E^{V_2} = 2\Delta_f E^{V_1} - \Delta_f E^{V_2} \quad (3.15)$$

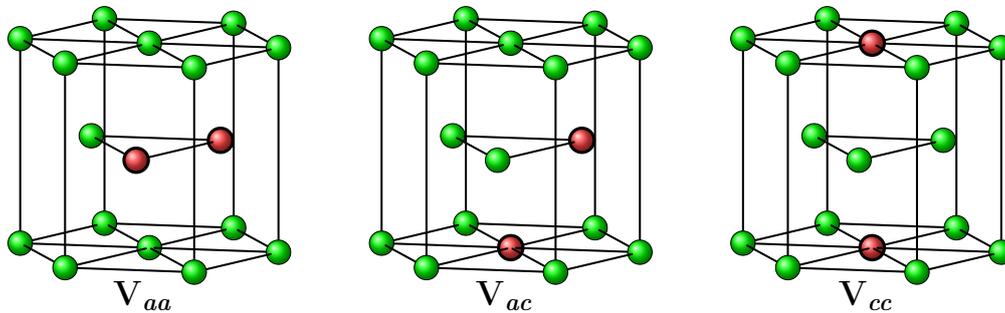


Figure 25 – Configurations des bilacunes étudiées par Ganchenkova *et al.* [43] : V_{aa} , V_{ac} , et V_{cc} avec en rouge les deux lacunes et en vert les atomes de béryllium

Configuration	$\Delta_f E^{V_2}$ (eV)	$\Delta_{dis} E^{V_2}$ (eV)
V_{aa}	1,96	-0,26
V_{ac}	2,07	-0,37
V_{cc}	1,97	-0,27

Tableau 9 – Energies de formation et de dissociation des bilacunes reportées par Ganchenkova *et al.* [43] avec un maillage en points k ($14 \times 14 \times 14$)

L'énergie de formation calculée pour chacune des 3 configurations est plus importante que l'énergie de formation pour une monolacune. Les énergies de dissociation sont toutes négatives.

Ce constat implique que le processus de formation d'une bilacune à partir de deux monolacunes séparées est énergétiquement non favorable à 0 K. Au regard de leur instabilité, la diffusion d'une bilacune correspondant à ces configurations dans le béryllium n'a pas été étudiée.

3.2.2.3 Etudes sur le défaut interstitiel

L'auto-interstitiel caractérise l'insertion d'un atome de béryllium supplémentaire dans des sites de haute symétrie au sein de la structure cristalline, appelés sites interstitiels. En suivant le formalisme de Johnson et Beeler, il existe 8 configurations possibles d'auto-interstitiel [90] : O, T, C, S, BO, BT, BC et BS dans une structure *hcp*, représentées sur la figure 26.

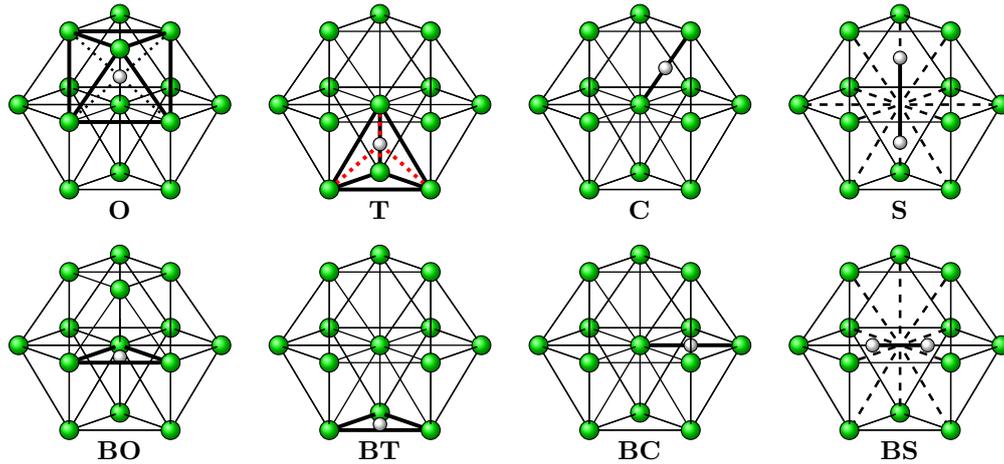


Figure 26 – Illustration des 8 configurations d'auto-interstitiel dans le béryllium *hcp*

Les 4 premières configurations correspondent à :

- O, une position *octaédrique* située entre deux plans atomiques de base suivant l'axe *c*. Elle est située au centre d'un octaèdre formé par cinq atomes de la maille.
- T, localisé au centre d'un tétraèdre⁶ et aligné avec un atome de béryllium suivant l'axe *c*. Il s'agit d'un site dit *tétraédrique*.
- C, appelé *crowdion*, situé en-dehors du plan basal, au milieu d'un segment formé par deux atomes premiers voisins.
- S, un site partagé par deux atomes qui forment ensemble, une "haltère" orientée suivant l'axe *c*. Il s'agit d'un site de type *dumbbell centré*.

Les quatre autres sites BO, BT, BC et BS se trouvent dans le plan basal et correspondent aux projections des sites précédents dans ce plan :

- BO, projection du site O dans le plan basal, nommé *basal octaédrique*.
- BT correspond au site T, projeté dans le plan basal et appelé *basal tétraédrique*. Il est aligné avec deux atomes de béryllium, l'un étant au-dessus et l'autre en-dessous.
- BC (*basal crowdion*), placé au milieu de deux atomes premiers voisins comme C, mais ici dans le plan basal.
- BS (*basal dumbbell*), décrit par une haltère formée de deux atomes et orientée horizontalement. Les deux atomes sont alignés avec les deux premiers voisins du site vacant.

6. Site situé à $3/4$ du plan basal, en dessous d'un autre atome de béryllium.

Ces 8 configurations ont été évaluées en terme de stabilité par Ganchenkova *et al.* [17] et Middleburgh *et al.* [19], en plaçant un atome de béryllium dans chacun de ces sites et en permettant à la structure de relaxer (tableau 10). Si le béryllium interstitiel demeure dans ce site, cela signifie que la configuration étudiée est stable et doit être prise en considération. Dans le cas contraire, la configuration est instable.

Source	Nombre d'atomes	Configurations							
		O	T	S	C	BO	BT	BS	BC
Ganchenkova <i>et al.</i> [17]	150	5,24	5,22	5,29	4,39	4,20	inst. ¹	4,30	inst. ¹
Middleburgh <i>et al.</i> [19]	200	5,06 ²	5,14	nd. ³	nd.	4,01	5,67 ²	nd.	nd.

¹ inst. : signifie que l'atome de béryllium interstitiel ne conserve pas sa position initiale durant la simulation.

² Point selle. ³ nd. : Non déterminé.

Tableau 10 – Energies de formation des auto-interstitiels dans le béryllium pour les configurations schématisées sur la figure 26

Six configurations sont considérées comme stables dans l'étude de Ganchenkova *et al.* [17] et sont caractérisées par des énergies de formation très élevées (~ 4 -5 eV). Les plus favorables en terme d'énergie sont les sites BO, C, BS puis les configurations O, T et S moins stables de l'ordre de 1 eV.

Seuls les sites O, T, BO et BT ont été étudiés par Middleburgh *et al.* [19]. Ils montrent que seuls les sites BO et T sont stables en accord avec Ganchenkova *et al.* [17] alors que BT et O sont des points selle impliquant que les configurations correspondantes sont instables [19].

La diffusion des auto-interstitiels dans le béryllium a été étudiée par Middleburgh *et al.* [19] et Allouche *et al.* [44], ces derniers n'ayant cependant pas reporté d'information sur leur stabilité. Trois barrières énergétiques ont été reportées par Allouche *et al.* [44] mais sans précision sur la nature des configurations impliquées :

- $E_{diff}^{SIA} = 0,12$ dans les directions [100] et [010], parallèles au plan basal.
- $E_{diff}^{SIA} = 0,97$ eV dans la direction [001], orthogonale au plan basal.
- $E_{diff}^{SIA} = 0,3$ eV dans la direction [111].

Middleburgh *et al.* [19] ont analysé trois chemins de diffusion n'impliquant que des sites BO :

- Dans le plan basal, suivant le chemin BO \rightarrow BT \rightarrow BO, avec une barrière énergétique $E_{diff}^{SIA} = 1,72$ eV.
- En-dehors du plan basal, suivant le chemin BO \rightarrow O \rightarrow BO avec $E_{diff}^{SIA} = 0,99$ eV.
- En-dehors du plan, suivant le chemin BO \rightarrow NBt⁷ \rightarrow BO, avec une barrière de $E_{diff}^{SIA} = 0,64$ eV.

Un net désaccord entre les valeurs reportées dans ces 2 études est observé. Cependant, l'analyse de ce désaccord est délicate puisqu'il n'est pas certain que les processus étudiés soient les mêmes.

7. NBt est situé sur l'une des faces d'un tétraèdre englobant un site T.

3.2.2.4 Synthèse

Au regard de la revue bibliographique établie précédemment, les points suivants peuvent être soulignés :

- Il existe une dispersion conséquente des valeurs de l'énergie de formation d'une lacune qui induit potentiellement une forte influence sur la valeur de la concentration d'équilibre.
- Seules trois configurations de bilacune ont été étudiées par Ganchenkova *et al.* [43] tandis que quatre autres pourraient potentiellement exister [89].
- Le processus de diffusion d'une lacune est décrit comme isotrope par Allouche *et al.* [44] tandis que Middleburgh *et al.* [19] le caractérisent comme anisotrope.
- Pour la diffusion des auto-interstitiels, un net désaccord est constaté entre les valeurs obtenues par Allouche *et al.* [44] et celles obtenues par Middleburgh *et al.* [19] pour trois chemins étudiés.

3.2.3 ETUDE DES DÉFAUTS PONCTUELS

3.2.3.1 Monolacunes

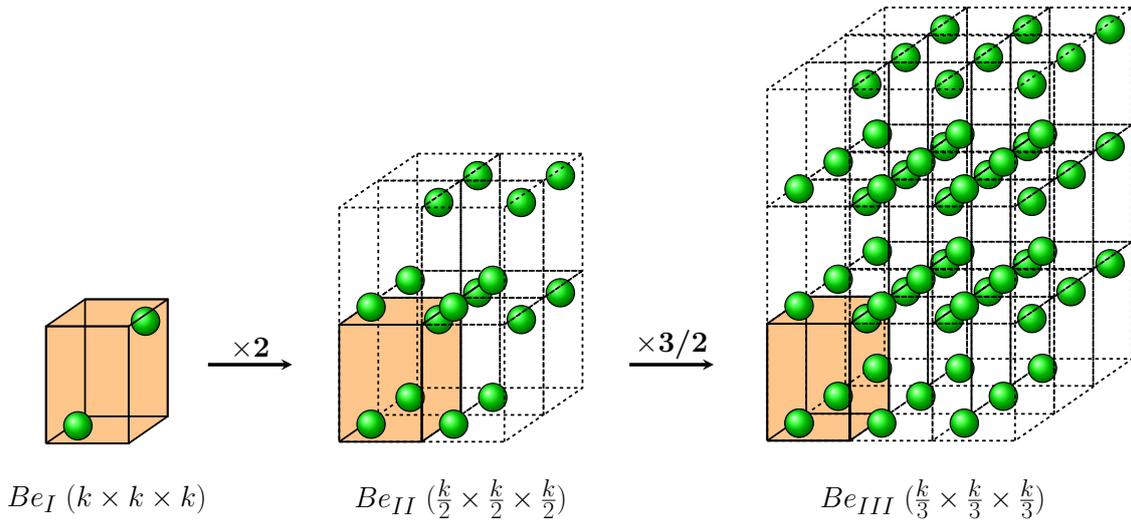
L'analyse bibliographique montre que l'énergie de formation de la lacune $\Delta_f E^{V_1}$ est sensible au choix des paramètres de calcul. Par conséquent, une attention particulière a été portée sur celui-ci et son impact sur les résultats obtenus.

L'énergie de formation d'une lacune s'écrit :

$$\Delta_f E^{V_1} = E(N-1, V_1, N\Omega_0) - \frac{N-1}{N} E(N, 0V, N\Omega_0) \quad (3.16)$$

où $E(N-1, V_1, N\Omega_0)$ représente l'énergie totale de la supercellule comportant $N-1$ atomes et une lacune pour un volume $N\Omega_0$, et $E(N, 0V, N\Omega_0)$, l'énergie totale de la supercellule correspondante sans défaut avec N atomes.

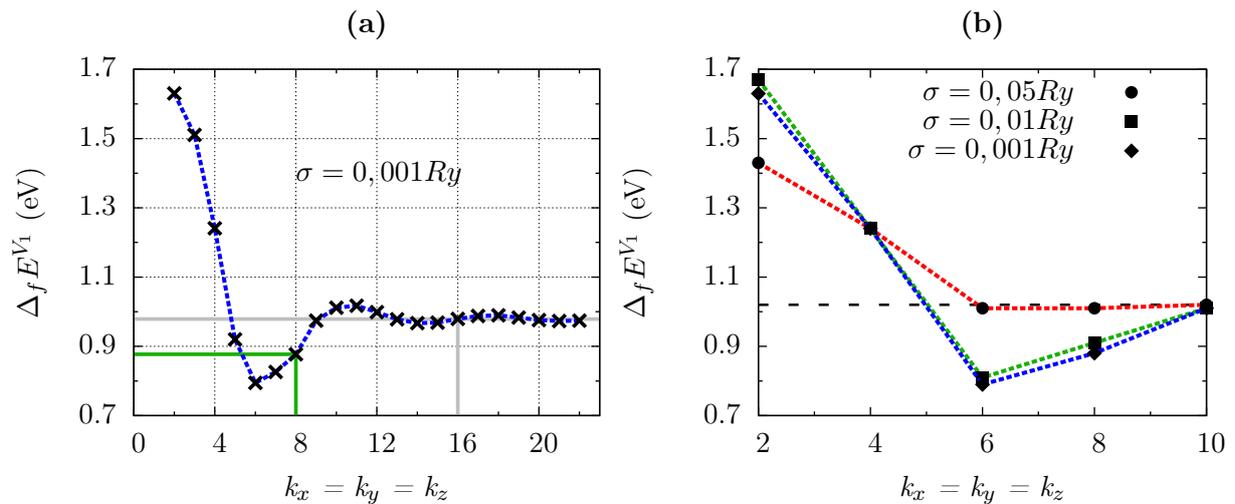
Comme détaillé précédemment, l'insertion d'une lacune dans le béryllium correspond en réalité à un système constitué d'une infinité de lacunes, conséquence directe des conditions aux limites périodiques. L'étude d'une lacune doit se faire dans une approche de type supercellule. Sa taille doit alors être choisie suffisamment grande pour que les interactions entre la lacune et ses copies puissent être considérées comme négligeables. Pour cela, l'énergie de formation d'une lacune $\Delta_f E^{V_1}$ est calculée pour différentes tailles et est analysée au regard de sa convergence. Le choix de cette taille constitue un compromis entre le temps de calcul et la précision des propriétés recherchées. En parallèle, le maillage en points k peut être réduit de manière proportionnelle en fonction du nombre de mailles primitives répliquées dans chaque direction (figure 27).


 Figure 27 – Influence de la taille de la supercellule sur le maillage en points k

En conservant les paramètres de calcul pour le béryllium sans défaut, la convergence de $\Delta_f E^{V_1}$ n'est pas atteinte avec une supercellule $(5 \times 5 \times 5)$.

La stratégie a été de choisir une supercellule de taille intermédiaire $(3 \times 3 \times 3)$ et d'explorer l'influence du maillage en points k sur $\Delta_f E^{V_1}$. La valeur convergée de $\Delta_f E^{V_1}$ serait $\sim 0,98$ eV pour un maillage $(16 \times 16 \times 16)$ (figure 28-a). Par multiplicité, cela implique l'utilisation d'une grille très importante de $(48 \times 48 \times 48)$ pour la maille primitive. L'utilisation d'un tel maillage nécessite un temps de calcul très coûteux. Un paramètre supplémentaire peut être considéré : la valeur du smearing σ , défini dans le chapitre 2.

Augmenter la valeur du smearing σ permet de réduire le nombre de points k . Un compromis entre ces deux paramètres est obtenu en utilisant un maillage en points k de $(18 \times 18 \times 18)$ (pour la maille primitive) et un smearing de $0,05$ Ry pour atteindre la convergence de $\Delta_f E^{V_1}$ (figure 28-b).


 Figure 28 – Calcul de $\Delta_f E^{V_1}$ pour une supercellule $(3 \times 3 \times 3)$: (a) en fonction du maillage $(k_x \times k_y \times k_z)$ et (b) pour différentes largeurs de smearing σ

Avec ce nouveau jeu de paramètres, $\Delta_f E^{V_1}$ est calculée en fonction de la taille de la supercellule et représentée sur la figure 29. La convergence est atteinte pour une taille de supercellule

de 128 atomes ($4 \times 4 \times 4$), avec $\Delta_f E^{V_1} = 0,87$ eV. Une représentation graphique de $\Delta_f E^{V_1}$ en fonction de la distance r entre deux lacunes dans le même plan basal (figure 29) semble indiquer une variation de $\Delta_f E^{V_1}$ en $1/r^3$. Ce comportement pourrait traduire la superposition d'une contribution électronique à courte portée et d'une contribution élastique à plus longue portée.

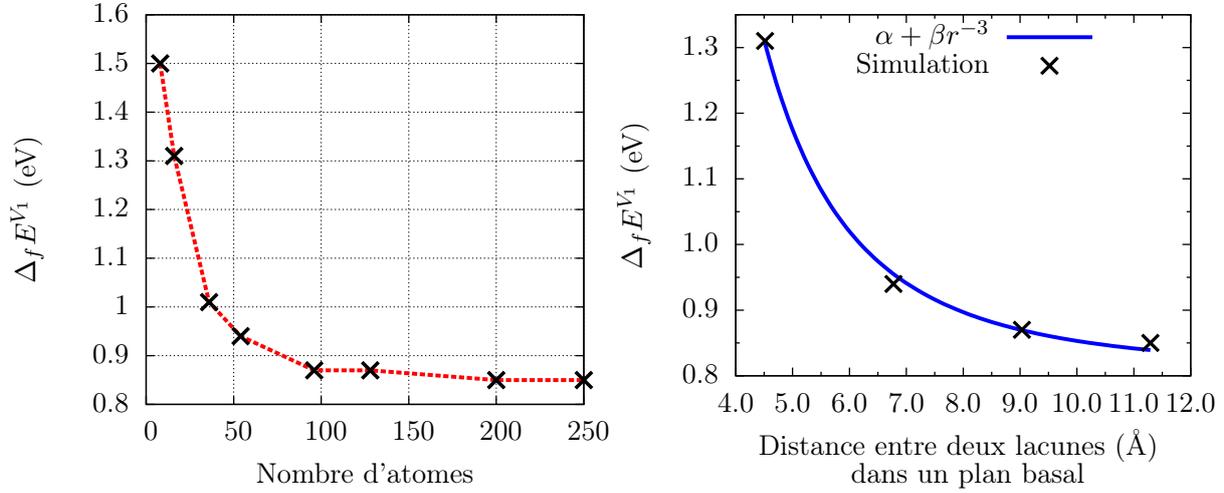


Figure 29 – Energie de formation d'une monovacune en fonction de la taille de la supercellule pour une largeur de smearing $\sigma = 0,05$ Ry

Un premier point important est à considérer. Dans la procédure précédemment décrite, $\Delta_f E^{V_1}$ est calculée en conservant le volume de la supercellule fixe, autrement dit en négligeant la variation de volume induite par la présence de la lacune. L'influence du changement de volume sur l'énergie peut être évaluée en relaxant les positions atomiques et le volume de la supercellule contenant une lacune et en obtenant l'énergie minimale du système associé. La relaxation complète du système conduit à une diminution de volume $\Delta\Omega$ et une réduction de l'énergie ΔE_{relax} qui peut s'écrire [91] :

$$\Delta E_{relax} \approx P\Delta\Omega + \left(\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}\right)^2 \frac{B\Omega_0}{2(N-1)} + \mathcal{O}(\Delta\Omega^3) \quad (3.17)$$

avec P la pression, Ω_0 le volume d'équilibre de la supercellule sans défaut par atome, $\Delta\Omega$ la compression volumique, B le module d'incompressibilité et N le nombre d'atomes.

A pression nulle, la différence entre le volume non relaxé et le volume relaxé est égale à $\Delta\Omega = 0,54 \text{ \AA}^3$ et l'énergie du système diminue de $\Delta E_{relax} = 4 \text{ meV}$. Le volume de formation de la lacune peut être estimé à :

$$\Delta_f \Omega^{V_1} = \Omega_0 - \Delta\Omega = 7,29 \text{ \AA}^3 \quad (3.18)$$

Un second point important est à considérer. La valeur de σ utilisée pour calculer l'énergie de formation de la lacune est relativement élevée : $\sigma = 0,05$ Ry (0,68 eV). Afin de se rapprocher le plus possible d'un calcul sans l'élargissement de la fonction d'occupation électronique, des calculs complémentaires ont donc été réalisés en diminuant σ jusqu'à 0,01 Ry (0,14 eV). Une supercellule ($4 \times 4 \times 4$) a été utilisée, en adaptant pour chaque valeur de σ , le maillage en points k pour obtenir la convergence de $\Delta_f E^{V_1}$. Les résultats obtenus reportés sur la figure 30 montrent une diminution monotone de $\Delta_f E^{V_1}$ avec la diminution de σ . *La convergence est considérée comme atteinte pour $\sigma = 0,01$ Ry avec $\Delta_f E^{V_1} = 0,72$ eV, qui constitue la valeur de référence de cette étude.*

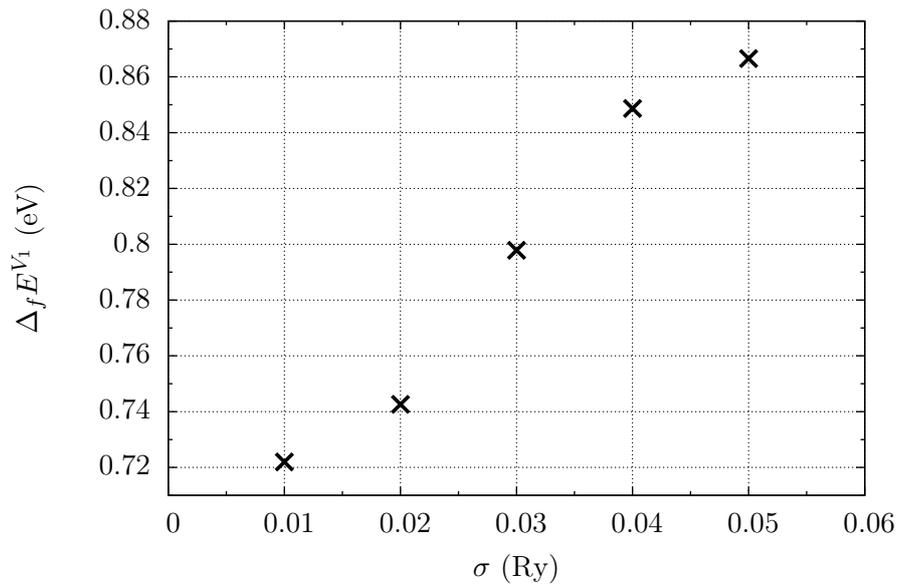


Figure 30 – Energie de formation d'une monovacune $\Delta_f E^{V_1}$ en fonction de la valeur du smearing

En appliquant la technique CI-NEB avec les paramètres de calcul définis initialement ($\sigma = 0,05$ Ry, maillage de $18 \times 18 \times 18$ pour la maille unité), la diffusion d'une monovacune a été étudiée dans le plan basal et en-dehors de celui-ci. Ces deux processus sont respectivement notés par les indices *in* et *out*.

Les profils énergétiques obtenus sont représentés sur la figure 31. Les barrières énergétiques obtenues sont : $E_{d,in}^{V_1} = 0,66$ eV et $E_{d,out}^{V_1} = 0,83$ eV.

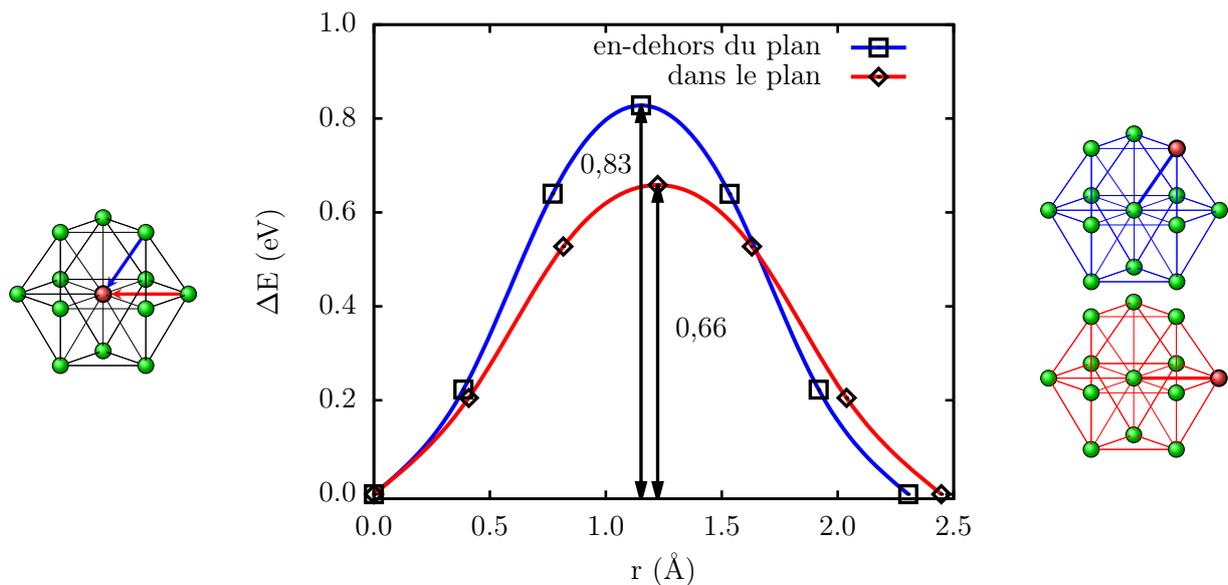


Figure 31 – Energies de diffusion de la monovacune en fonction de son déplacement le long du chemin de diffusion entre un site initial et un site final

3.2.3.2 Bilacunes

Afin d'évaluer la contribution des bilacunes, 7 configurations ont été considérées (figure 32). Leurs énergies de formation et de dissociation sont calculées⁸ de la manière suivante :

$$\Delta_f E^{V_2} = E(N - 2, 2V, N\Omega_0) - \frac{N - 2}{N} E(N, 0V, N\Omega_0) \quad (3.19)$$

$$\Delta_{dis} E^{V_2} = 2\Delta_f E^{V_1} - \Delta_f E^{V_2} \quad (3.20)$$

$\Delta_{dis} E^{V_2}$ est l'énergie requise pour qu'une bilacune dans le béryllium se dissocie en deux monolacunes isolées, selon la réaction suivante : $V_2 \rightarrow V_1 + V_1$. Son signe décrit la nature de son processus, à savoir s'il est favorable ($\Delta_{dis} E^{V_2} < 0$) ou défavorable ($\Delta_{dis} E^{V_2} > 0$).

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 11. Au regard de ces valeurs, la formation de bilacunes dans le béryllium requiert plus d'énergie (~ 2 eV) que pour la formation d'une monolacune ou pour celle de deux monolacunes isolées.

Le processus de formation des bilacunes n'est pas favorable à basse température puisque les énergies de dissociation se révèlent être négatives pour toutes les configurations.

Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par Ganchenkova *et al.* [43] pour les configurations (a), (b) et (d), les autres configurations n'ayant pas été traitées dans son étude. Par conséquent, si une bilacune est créée sous l'effet des bombardements neutroniques, elle devrait se dissocier alors en deux monolacunes isolées. Ce résultat semble être en accord avec certaines observations faites sur des échantillons irradiés par des neutrons (> 1 MeV) à 77 K [92] (dans ces observations, la concentration en hélium est inférieure à 1 appm). Aucun amas de lacune n'est observé. Un comportement similaire est obtenu pour des échantillons irradiés par des électrons (2-3 MeV) à 20 K [92].

Configuration	$\Delta_f E^{V_2}$ (eV) ¹	$\Delta_{dis} E^{V_2}$ (eV)	d(V-V) (Å)
(a)	2,05	-0,32	2,20
(b)	1,98	-0,24	2,26
(c)	2,08	-0,35	3,15
(d)	1,95	-0,22	3,55
(e)	1,88	-0,15	3,88
(f)	1,88	-0,15	3,91
(g)	2,04	-0,30	4,52

Tableau 11 – Energies de formation et de dissociation des bilacunes, en fonction de la distance entre deux monolacunes (d(V-V))

8. Maillage en points k $18 \times 18 \times 18$ (pour la maille unité), supercellule $(4 \times 4 \times 4)$ et $\sigma = 0,05$ Ry.

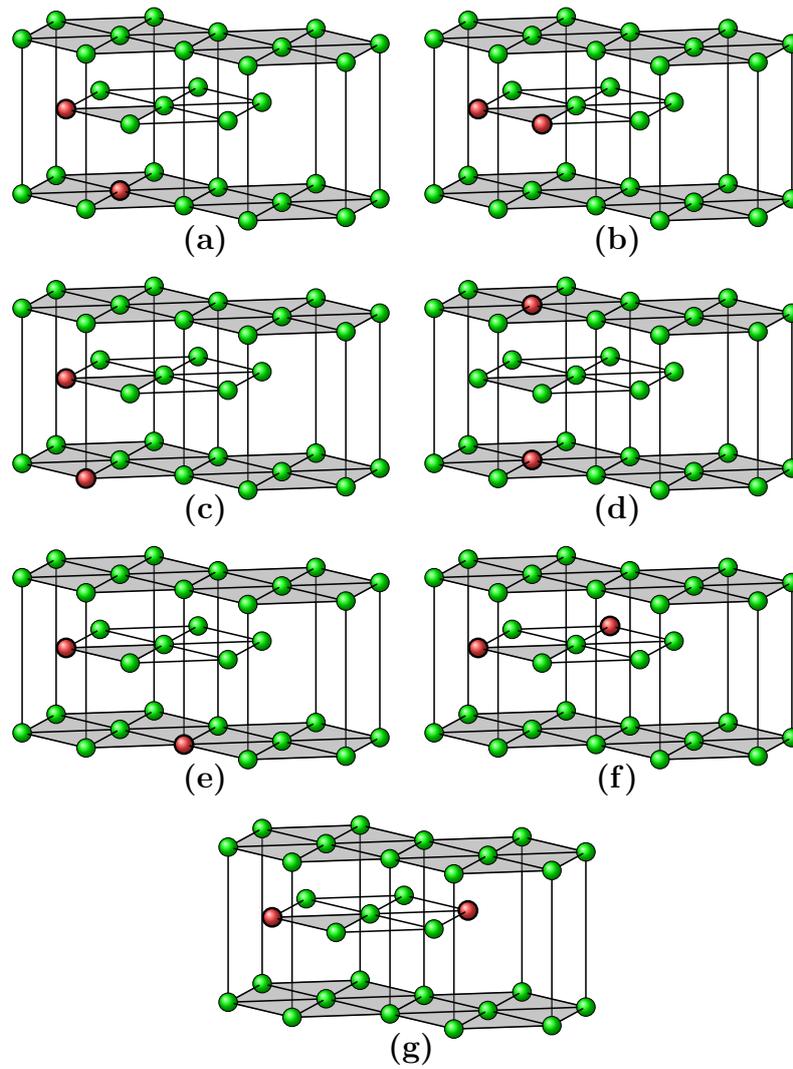


Figure 32 – Configurations des bilacunes étudiées

3.2.3.3 Auto-interstitiels

Les 8 configurations d'auto-interstitiels (SIA) représentées sur la figure 26 ont été évaluées du point de vue de leur stabilité. Ces huit configurations sont les sites octaédrique (O), tétraédrique (T), crowdion (C) et split dumbbell (S) en-dehors du plan basal et leurs projections (BO), (BT), (BC) et (BS) dans le plan basal. L'énergie de formation pour chaque configuration est calculée⁹ de la manière suivante et reportée dans le tableau 12.

$$\Delta_f E^{SIA} = E(N + 1, 0V, N\Omega_0) - \frac{N + 1}{N} E(N, 0V, N\Omega_0) \quad (3.21)$$

où $E(N + 1, 0V, N\Omega_0)$ correspond à l'énergie totale de la supercellule défectueuse avec $N + 1$ atomes.

9. Maillage en points k $18 \times 18 \times 18$ pour la maille unité, supercellule de 128 atomes et $\sigma = 0,05$ Ry.

Source	Nombre d'atomes	Configurations							
		O	T	S	C	BO	BT	BS	BC
Ce travail	128	5,27 ¹	inst. ²	inst.	4,46	4,20	inst.	inst.	inst.
Ganchenkova <i>et al.</i> [17]	150	5,24	5,22	5,29	4,39	4,20	inst.	4,30	inst.
Middleburgh <i>et al.</i> [19]	200	5,06 ³	5,14	–	–	4,01	5,67 ³	–	–

¹ Sur la base de calculs phonons, états métastables caractérisés par la présence de fréquences imaginaires.

² inst. : signifie que l'atome de béryllium interstitiel ne conserve pas sa position initiale durant la simulation.

³ Point selle.

Tableau 12 – Energies de formation des auto-interstitiels dans le béryllium des configurations schématisées sur la figure 26

Les résultats sont les suivants :

- Seules les configurations C et BO sont stables. Plus précisément, elles correspondent à des minima locaux sur la surface d'énergie potentielle et ne présentent aucune fréquence imaginaire. La plus stable en énergie correspond à la configuration BO, ce qui signifie que le béryllium interstitiel se place préférentiellement dans ce site.
- La configuration O est caractérisée par des fréquences imaginaires¹⁰, ce qui confère à cette configuration un caractère instable.

Les tailles de supercellule utilisées par Ganchenkova *et al.* [17] et Middleburgh *et al.* [19] sont plus importantes et semblent mettre en évidence davantage de configurations stables, comme T, S et BS. Les déformations engendrées par la présence d'un auto-interstitiel seraient à plus longue portée que dans le cas d'une lacune, ce qui pourrait impliquer que la supercellule de 128 atomes utilisée dans ce travail pourrait ne pas être suffisamment grande pour supprimer les interactions entre l'auto-interstitiel et ses copies. Toutefois, les configurations stables obtenues correspondent aux configurations les plus favorables en terme d'énergie dans les deux études citées.

Il est à noter que les énergies de formation sont très élevées ($\sim 4-5$ eV) en comparaison avec celle de la lacune (0,87 eV) et ce, en bon accord avec les études antérieures [17, 19].

En considérant que la concentration d'un défaut à l'équilibre thermodynamique dépend de son énergie de formation en loi exponentielle, cela signifie que la concentration d'auto-interstitiels est négligeable devant celle de lacune dans le béryllium dans ces conditions, compte-tenu des énergies de formation respectives de l'auto-interstitiel et de la lacune.

En condition d'irradiation (parois en béryllium dans ITER, situation hors équilibre), la formation des interstitiels est probable. Les auto-interstitiels peuvent se recombinaer avec les lacunes, défauts majoritaires, et par conséquent, peuvent influencer sur la concentration de ces dernières.

Pour la diffusion des interstitiels, différents chemins ont été étudiés, en ne considérant que les configurations BO qui sont les plus favorables. Trois chemins BO \rightarrow BO sont considérés :

- dans le plan basal (*in*),
- en-dehors du plan basal (*out*),
- une combinaison des deux (*mix*).

Les profils énergétiques associés à ces trois chemins sont représentés sur la figure 33.

¹⁰. Calcul des fréquences : maillage en points k $5 \times 5 \times 9$, supercellule ($4 \times 4 \times 2$) contenant 64 atomes et $\sigma = 0,05$ Ry.

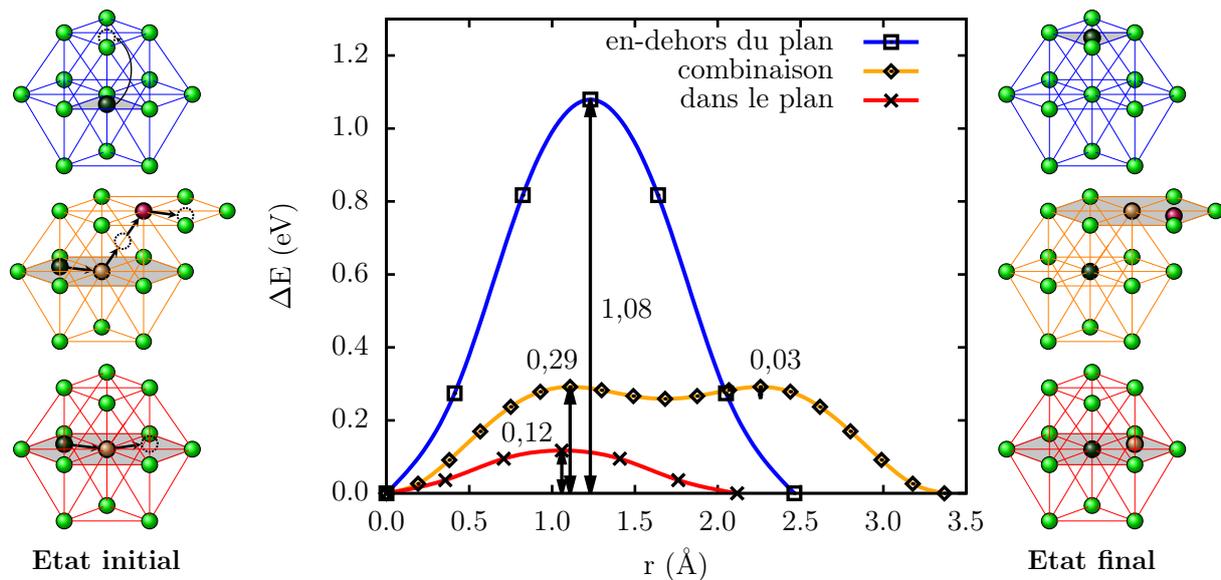


Figure 33 – Profils énergétiques de diffusion d'un auto-interstitiel et représentation schématique des chemins associés

L'analyse de ces chemins met en évidence deux types de mécanisme schématisés sur la figure 34 :

- Un mécanisme interstitiel dit *indirect* pour le chemin dans le plan basal. C'est un processus en deux étapes qui fait intervenir deux atomes, le béryllium interstitiel et un atome du réseau. Le béryllium interstitiel expulse d'abord un atome du réseau vers le site BO final, puis occupe finalement le site laissé vacant (figure 34, en rouge).
- Le second chemin en-dehors du plan basal est quant à lui caractérisé par un mécanisme *direct*, avec le déplacement du béryllium interstitiel depuis le site BO initial vers le site BO final (figure 34, en bleu) suivant l'axe c , sans l'intervention d'atome supplémentaire.

Le troisième processus (figure 35) est une combinaison des deux mécanismes précédents et se divise en deux étapes :

- Depuis un plan basal initial, le béryllium interstitiel éjecte un atome du réseau vers un site C, situé entre les deux plans de base.
- L'atome dans le site C se déplace vers le plan supérieur où il expulse un autre atome vers le site BO final.

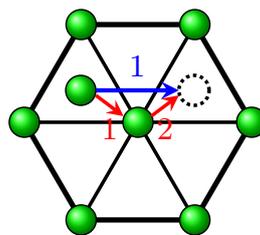


Figure 34 – Illustration des mécanismes *direct* (en bleu) et *indirect* (en rouge)

En termes énergétiques :

- La diffusion dans le plan, le mécanisme le plus favorable, est caractérisée par une barrière énergétique très faible : $E_{d,in}^{SIA} = 0,12$ eV (figure 33).
- Le processus en-dehors du plan, entre deux sites BO premiers voisins situés dans deux plans consécutifs, présente une énergie d'activation plus élevée : $E_{d,out}^{SIA} = 1,08$ eV (figure 33). Le point selle est similaire à un site O, ce qui est en bon accord avec les résultats de Middleburgh *et al.* [19].
- Ce processus fait intervenir la configuration C en tant que minimum local et est caractérisé par une barrière énergétique : $E_{d,mix}^{SIA} = 0,29$ eV (figure 33).

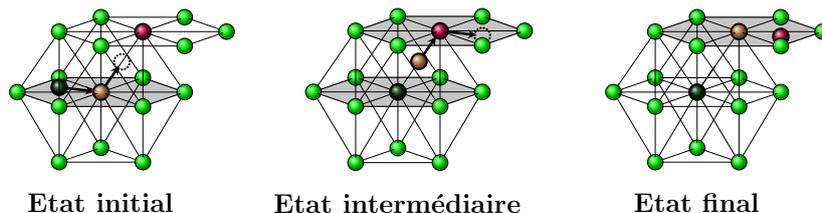


Figure 35 – Représentation schématique du mécanisme combiné caractérisé par la barrière énergétique $E_{d,mix}^{SIA}$

Des énergies d'activation similaires ont été obtenues par Allouche *et al.* [44] (tableau 13) mais sans information précise sur le mécanisme étudié. Middleburgh *et al.* [19] (tableau 13) reportent des valeurs plus élevées pour deux chemins : le premier est dans le plan à travers BT et le second en-dehors du plan fait intervenir un site NBt, proche du site C pour le mécanisme combiné. Contrairement à cette thèse, des mécanismes seulement de type *direct* ont été étudiés par Middleburgh *et al.* [19], ce qui expliquerait les différents écarts. Cependant, les barrières obtenues sont plus faibles, ce qui indique que les chemins de plus basse énergie ont été identifiés et mettent donc en évidence des processus qui n'avaient pas été analysés antérieurement. La diffusion des auto-interstitiels semble être dominée par les mécanismes *indirects* qui conduisent à des barrières énergétiques très faibles.

Direction de diffusion	E_d^{SIA} (eV)			
	Ce travail	Allouche <i>et al.</i> [44]	Middleburgh <i>et al.</i> [19]	Exp. ¹
Dans le plan	0,12	0,12	1,72 ²	1,71 ³
En-dehors du plan	1,08	0,97	0,99	1,63 ³
Combinaison	0,29	0,30	0,64 ²	–

¹ Barrières mesurées par RMN mais sans information sur la direction de diffusion : $1,4 \pm 0,1$ eV [93]/ $1,35 \pm 0,07$ eV [94], ² voir texte pour le descriptif du mécanisme étudié, ³ mesurées en utilisant des radio-traceurs ^7Be [95].

Tableau 13 – Comparaison des barrières énergétiques de diffusion d'un SIA dans le béryllium avec d'autres études

La comparaison avec les données expérimentales [93–95] montre que les barrières énergétiques calculées sont beaucoup plus faibles que celles issues des expériences. Les mécanismes identifiés pendant les expériences peuvent être très différents de ceux étudiés dans la modélisation, en raison des différents types de défaut présents dans les échantillons. En raison de leurs interactions, des recombinaisons entre les auto-interstitiels et les monolacunes sont attendues, pouvant impliquer

une diffusion globale plus lente dans le matériau.

3.2.4 CONCENTRATIONS D'ÉQUILIBRE

A partir des énergies de formation des monolacunes, des bilacunes et des auto-interstitiels, il est possible de calculer leurs concentrations respectives à l'équilibre.

Après introduction d'une concentration atomique c_j de défauts de type j dans un réseau parfait de béryllium, la variation d'enthalpie libre ΔG s'écrit [96] :

$$\Delta G = Nc_j\Delta_f H^j - T(S_c + Nc_j\Delta S_f) \quad (3.22)$$

où $\Delta_f H^j$ représente l'enthalpie de formation du défaut j et N le nombre d'atomes du cristal de béryllium.

Le terme entropique se décompose en un terme de configuration S_c et un terme de formation ΔS_f . L'entropie de configuration S_c s'exprime sous la forme suivante :

$$S_c = -Nk_B [c_j \ln(c_j) + (1 - c_j) \ln(1 - c_j)] \quad (3.23)$$

La concentration c_j à l'équilibre correspond à $\frac{\partial \Delta G}{\partial c_j} = 0$. En utilisant les équations (3.22) et (3.23), il est possible d'écrire :

$$\frac{c_j}{1 - c_j} = \exp\left(-\frac{\Delta_f H^j - TS_f^j}{k_B T}\right) \quad (3.24)$$

En supposant $c_j \ll 1$, l'expression suivante est obtenue :

$$c_j \simeq \exp\left(\frac{S_f^j}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_f H^j}{k_B T}\right) \quad (3.25)$$

Les concentrations en monolacunes, en bilacunes et en auto-interstitiels à l'équilibre thermodynamique, pour une température T , peuvent être évaluées en utilisant les équations suivantes :

$$c_{V_1}(T) = \exp\left(\frac{S_f^{V_1}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_f H^{V_1}}{k_B T}\right) \simeq \exp\left(-\frac{\Delta_f E^{V_1}}{k_B T}\right) \quad (3.26)$$

$$c_{V_2}(T) = \frac{Z}{2} \exp\left(\frac{S_f^{V_2}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_f H^{V_2}}{k_B T}\right) \simeq \frac{Z}{2} \exp\left(-\frac{\Delta_f E^{V_2}}{k_B T}\right) \quad (3.27)$$

$$c_{SIA}(T) = \exp\left(\frac{S_f^{SIA}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_f H^{SIA}}{k_B T}\right) \simeq \exp\left(-\frac{\Delta_f E^{SIA}}{k_B T}\right) \quad (3.28)$$

Dans les expressions précédentes, il a été supposé que $S_f^{V_1} = S_f^{V_2} = S_f^{SIA} \approx k_B$. Z est la coordinance des métaux *hcp* égale à 6.

En considérant comme enthalpies de formation 0,87 et 1,88 eV respectivement pour les monolacunes et bilacunes (figure 36), leurs concentrations respectives à 1000 K sont d'environ :

- $c_{V_1} = 4,12 \times 10^{-5}$.
- $c_{V_2} = 1,01 \times 10^{-9}$.
- $c_{V_2}/c_{V_1} \approx 10^{-5}$.

Au regard des valeurs obtenues, les bilacunes sont en très faible concentration dans le béryllium à 1000 K. Par conséquent, elles n'auront aucune influence sur le processus d'auto-diffusion, même à haute température. De la même manière pour les auto-interstitiels (figure 36), en ne considérant que les configurations les plus favorables (BO) avec comme enthalpie de formation 4,20 eV, leur concentration à 1000 K est d'environ :

- $c_{SIA} = 6,81 \times 10^{-22}$.
- $c_{SIA}/c_{V_1} \approx 10^{-17}$.

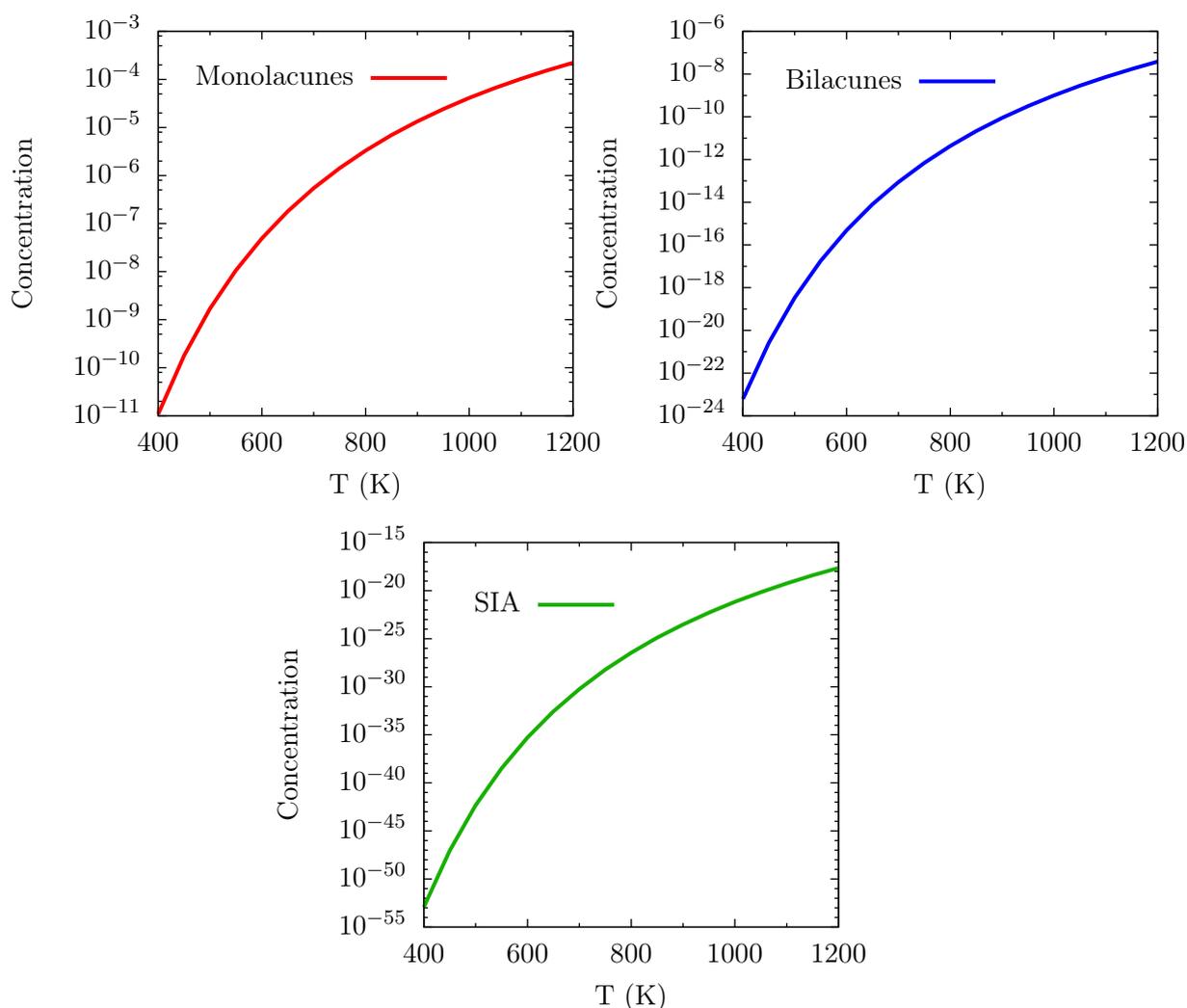


Figure 36 – Concentrations en monolacunes, bilacunes et auto-interstitiels dans le béryllium en fonction de la température

La concentration en auto-interstitiels dans le béryllium sera extrêmement faible dans le béryllium et aura donc une influence négligeable sur les processus atomiques. Les monolacunes apparaissent comme étant le défaut prédominant, et jouent un rôle prépondérant dans la rétention du tritium dans le béryllium. C'est pourquoi, les interactions entre ce défaut et le tritium seront étudiées de manière approfondie dans le chapitre suivant.

3.2.5 DISCUSSION

3.2.5.1 Enthalpie de formation d'une monolacune

La valeur obtenue dans ce travail pour l'énergie de formation d'une lacune apparaît plus faible que celles reportées dans les études antérieures (tableau 14). Différents points sont à noter :

- Les énergies calculées par Allouche *et al.* [44] et Krimmel *et al.* [16] sont plus élevées que celle obtenue dans cette étude. Il est à noter qu'elles ont été évaluées avec des tailles de supercellule restreintes, respectivement de 36 et 64 atomes.
- Zhang *et al.* [21] ont obtenu leur valeur en utilisant la fonctionnelle PW91 différente de celle utilisée dans ce travail (PBE). Les deux fonctionnelles ne sont pas supposées aboutir à des résultats significativement différents [97]. D'ailleurs, en utilisant les mêmes paramètres que Zhang et la fonctionnelle PBE, une valeur d'énergie de formation de la lacune de 0,94 eV est obtenue pour 96 atomes, à comparer à 0,95 eV pour Zhang avec la fonctionnelle PW91.
- La valeur reportée par Middleburgh *et al.* [19] est supérieure à 1 eV, contrairement à celle de Ganchenkova *et al.* [43] avec des paramètres de calcul similaires, ce qui pourrait être éventuellement une conséquence du smearing ou du pseudo-potentiel utilisé.

Source	E_{cut} (eV)	Points k	Nombre d'atomes ¹	$\Delta_f E^{V_1}$ (eV)
Cette étude	408	$7 \times 7 \times 7$	128	0,72
Exp. ²	—	—	—	$0.75 \pm 0,20$
Krimmel <i>et al.</i> ³	—	—	36	1,13
Allouche <i>et al.</i> ⁴	435	$6 \times 6 \times 6$	64	0,96
Zhang <i>et al.</i> ⁵	500	$5 \times 5 \times 5$	96	0,95
Ganchenkova <i>et al.</i> ⁶	300	$14 \times 14 \times 14$	200	0,81
Middleburgh <i>et al.</i> ⁷	450	$6 \times 6 \times 6$	200	1,09

¹Nombre d'atomes associé à la super-cellule sans défaut, ² voir discussion, ³LDA [16], ⁴PBE [44], ⁵PW91 [21], ⁶GGA [43], ⁷PBE [19].

Tableau 14 – Energies de formation d'une monolacune dans différentes études

Pour valider les calculs réalisés au cours de cette thèse, il est possible de faire appel aux données expérimentales disponibles, notamment l'enthalpie de formation de la lacune $\Delta_f H^{V_1}$. La différence entre $\Delta_f E^{V_1}$ calculée par DFT et l'enthalpie de formation d'une lacune $\Delta_f H^{V_1}$ est liée au changement de volume (ΔE_{relax}) dû à la présence de la lacune dans le matériau, ou encore :

$$\Delta_f H^{V_1} = \Delta_f E^{V_1} - \Delta E_{relax} \quad (3.29)$$

En raison de la faible contribution de ΔE_{relax} , la valeur de $\Delta_f H^{V_1}$ diffère très peu de $\Delta_f E^{V_1}$. De plus, compte-tenu du fait de la faible influence d'une lacune sur le volume total, les valeurs expérimentales de $\Delta_f H^{V_1}$, déterminées à pression atmosphérique, pourront être directement comparées aux valeurs de $\Delta_f E^{V_1}$ obtenues en DFT à volume fixe (c'est à dire le volume de la supercellule).

Malheureusement, il n'existe pas de mesures directes de l'enthalpie de formation d'une monolacune pour le béryllium. Néanmoins, elle peut être déterminée de manière indirecte à partir de l'énergie d'activation de diffusion d'une lacune $H_d^{V_1}$ et d'auto-diffusion du béryllium H_{auto}^{Be} , en supposant un mécanisme dominé par les lacunes.

L'enthalpie d'auto-diffusion du béryllium s'écrit :

$$H_{auto}^{Be} = \Delta_f H^{V_1} + H_d^{V_1} \quad (3.30)$$

H_{auto}^{Be} , $H_d^{V_1}$ sont respectivement l'énergie d'activation d'auto-diffusion du béryllium, l'énergie d'activation de diffusion d'une lacune et $\Delta_f H^{V_1}$ l'énergie de formation d'une lacune.

Ainsi, $\Delta_f H^{V_1}$ peut être évaluée en connaissant $H_d^{V_1}$ et H_{auto}^{Be} :

- Les données expérimentales sur la diffusion d'une lacune dans le béryllium sont peu nombreuses [92,93]. Il est à noter que la présence d'impuretés dans l'échantillon peut influencer considérablement la valeur de $H_d^{V_1}$. Dans ces études, du béryllium de qualité SR Pechiney est généralement utilisé, présentant un taux d'impureté de 0,1% qui peut être considéré comme relativement important. La valeur de 0,8 eV [92,98] usuellement citée dans la littérature est déduite de l'énergie d'activation du recouvrement de la résistivité électrique du béryllium après irradiation aux neutrons (1 MeV) à basse température (220-300 K). Elle est reliée au processus de disparition de la sursaturation en défauts qui peuvent être de plusieurs types. Nicoud [92,98] fait l'hypothèse d'un processus gouverné uniquement par la présence de monolacunes. Pour l'auteur lui-même, cette hypothèse d'un processus gouverné par un seul type de défaut est discutable. Une énergie d'activation plus faible de 0,65 eV est reportée par Chabre [94], en se basant sur des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) entre 300 et 1200 K. En raison des incertitudes sur la valeur de Nicoud, cette valeur est considérée comme plus fiable.
- Les données expérimentales concernant l'autodiffusion dans le béryllium sont plus nombreuses et montrent un processus hautement anisotrope, justifié en partie par la structure *hcp* du béryllium. La plupart d'entre elles [99] ont été obtenues en utilisant le traceur radioactif ^7Be , conduisant à l'obtention d'un profil de concentration à partir duquel le coefficient d'auto-diffusion D_{auto} est évalué. La mesure de D_{auto} à différentes températures, à partir d'une modélisation des mesures en loi d'Arrhenius, permet d'extraire l'énergie d'auto-diffusion H_{auto}^{Be} . Par le biais de cette méthode, Dupouy *et al.* [95] reportent deux valeurs, en extrayant les énergies d'activation sur une large gamme de température (840-1320 K) : 1,63 eV et 1,71 eV, respectivement pour une diffusion perpendiculaire et parallèle au plan basal. Deux valeurs plus faibles ont été obtenues par Chabre *et al.* [93,94] par mesures RMN effectuées à basse température (300-1200K) : $1,4 \pm 0,1$ eV [93] et $1,35 \pm 0,07$ eV [94]. Pour l'auteur, les désaccords observés entre les données expérimentales sur l'auto-diffusion pourraient s'expliquer par l'influence non négligeable des bilacunes pour des températures comprises entre $2/3T_{fusion}$ et T_{fusion} . Cependant, il a été montré précédemment que la concentration en bilacunes dans le domaine de température considéré est négligeable devant la concentration en lacunes. Les écarts entre les valeurs expérimentales pourraient alors s'expliquer par des échantillons de plus grande pureté utilisés dans les mesures RMN [93] en comparaison avec ceux utilisés dans les mesures par radiotraceur [95].

Ainsi, en utilisant l'équation (3.30) et sur la base des données sélectionnées dans la littérature, une valeur de $\Delta_f H^{V_1}$ de $0,75 \pm 0,2$ eV qualifiée d'"expérimentale" peut être proposée.

La valeur calculée par DFT dans cette thèse présente un très bon accord avec la valeur expérimentale déterminée précédemment. Cela permet de conclure sur la validité de cette donnée et sur la bonne prédiction du modèle.

3.2.5.2 Diffusion d'une monolacune

La diffusion d'une monolacune est légèrement anisotrope, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par Middleburgh *et al.* [19] (tableau 15), et en contradiction avec Allouche *et al.* [44] qui décrivent un processus isotrope. Ce fait peut être rapproché des travaux réalisés sur le zirconium [58, 90] dans lesquels les barrières énergétiques de diffusion d'une monolacune sont également différentes.

Direction de diffusion	$E_d^{V_1}$ (eV)		
	Ce travail	Allouche <i>et al.</i> [44]	Middleburgh <i>et al.</i> [19]
Dans le plan	0,66	0,72	0,72
En-dehors du plan	0,83	0,72	0,89

Tableau 15 – Barrières énergétiques de diffusion d'une monolacune dans le béryllium en comparaison avec d'autres études

La comparaison avec les deux données expérimentales reportées dans la littérature, $E_d^{V_1} = 0,8$ eV [92, 98] et $E_d^{V_1} = 0,65$ eV [94], montre un accord satisfaisant. Cela permet de valider les barrières énergétiques obtenues. Il n'existe aucune donnée expérimentale sur le caractère isotrope ou anisotrope de ce type de processus. Ce point ne peut donc pas être discuté, d'autant plus que les énergies d'activation sont relativement proches.

3.3 CONCLUSIONS

L'étude des défauts ponctuels dans le béryllium constitue un préalable indispensable à la compréhension des interactions entre le tritium et le béryllium. Leur comportement étant difficilement appréhendable par le biais de techniques expérimentales, les calculs de structure électronique (en DFT) constituent une bonne alternative pour les décrire.

Une analyse approfondie de la bibliographie montre des incohérences sur les données obtenues en DFT, notamment sur :

- l'énergie des formation d'une lacune,
- la diffusion des lacunes et des auto-interstitiels.

Les défauts ponctuels tels que les lacunes, les bilacunes et les auto-interstitiels ont été étudiés, permettant l'obtention des résultats significatifs suivants :

- L'énergie de formation d'une monolacune a été évaluée au regard des données expérimentales, permettant d'obtenir une valeur plus précise de $0,75 \pm 0,2$ eV. La valeur calculée 0,72 eV dans cette étude est en accord avec cette donnée.
- La formation de bilacunes dans le béryllium est énergétiquement défavorable au regard du système avec deux monolacunes séparées pour toutes les configurations de bilacune possibles.
- La stabilité des auto-interstitiels a été évaluée, ayant pour résultat des énergies de formation fortement supérieures à celle de la monolacune.
- La diffusion des monolacunes et auto-interstitiels a été clarifiée, caractérisée pour chacune d'entre elles par une anisotropie des processus.

De plus, il a été montré que les propriétés des défauts étaient très sensibles aux paramètres utilisés dans les calculs et que ces derniers, en partie, justifiaient les désaccords observés dans la bibliographie.

Dans le cadre de ce travail, ces paramètres ont été établis sur le béryllium sans défaut. Ils sont validés par une comparaison entre les données obtenues par calcul et les données expérimentales sélectionnées après analyse. Cette comparaison fait l'objet d'une présentation synthétique dans le tableau 16.

Donnée	Ce travail ¹	Expériences	Donnée	Ce travail ¹	Expériences
C_{11}	252,7	293,6 ²	a	2,26	2,29 ⁴
C_{12}	71,4	26,8 ²	c	3,55	3,59 ⁴
C_{13}	22,6	14,0 ²	G	127,5	150 ²
C_{44}	348,2	356,7 ²	E	282,6	315 ²
C_{66}	162,9	162,2 ²	ν	0,11	0,05 ²
B	120,5	121 ³	E_{coh}	3,70	3,32 ⁵

¹ Maillage en points k ($24 \times 24 \times 24$) pour la maille primitive et $\sigma = 0,001$ Ry.

Valeurs expérimentales extraites de : ² [35] à 295 K, ³ [35] extrapolée à 0 K, ⁴ [34] et ⁵ [36, 37].

Tableau 16 – Propriétés physiques du béryllium calculées et valeurs expérimentales associées : paramètres de maille du béryllium (en Å), propriétés élastiques (en GPa, à l'exception de ν) et énergie de cohésion (en eV/atome)

Chapitre 4

Interactions de l'hydrogène avec le béryllium

L'objectif principal des travaux qui sont présentés dans ce chapitre est d'étudier l'insertion du tritium dans le béryllium, en présence ou non de défauts, et d'évaluer sa solubilité. Pour ce faire, des calculs de structure électronique sont utilisés où les différences de masse entre les isotopes de l'hydrogène n'ont pas d'influence sur les énergies d'activation. C'est pourquoi le terme H sera utilisé dans ce chapitre, ainsi que dans le suivant pour désigner tous les isotopes (H, D, T) et la distinction sera faite dès que l'effet isotopique interviendra dans les résultats.

Sommaire

4.1	Introduction	103
4.2	Insertion de l'hydrogène dans le béryllium	104
4.2.1	Revue bibliographique	104
4.2.2	Etude des sites d'insertion	105
4.2.3	Discussion	106
4.3	Solubilité de l'hydrogène dans le béryllium	109
4.3.1	Revue bibliographique	109
4.3.2	Evaluation de l'énergie de solution	117
4.3.3	Evaluation des contributions vibrationnelles	118
4.3.4	Correction ZPE sur les énergies de solution	125
4.3.5	Evaluation de l'enthalpie de solution	126
4.3.6	Expression de la solubilité	127
4.3.7	Discussion	130
4.4	Interactions de l'hydrogène avec les défauts	132
4.4.1	Revue bibliographique	132
4.4.2	Piégeage d'un atome d'hydrogène dans une lacune	133
4.4.3	Influence de la présence de l'hydrogène sur la formation des bilacunes	138
4.4.4	Processus de multi-piégeage	141
4.5	Conclusions	144

4.1 INTRODUCTION

Durant le fonctionnement nominal de l'installation ITER, une quantité importante du tritium injecté ne sera pas consommée par la réaction de fusion et sera susceptible de se retrouver piégée dans les parois du tokamak et donc dans le béryllium. Des dispositifs permettant de réduire en continu l'inventaire en tritium accumulé seront présents dans l'installation ITER. Leur évaluation en terme d'efficacité requiert une compréhension détaillée des mécanismes de désorption du tritium depuis la matrice de béryllium et dans le même temps des mécanismes de piégeage. Une fois implanté dans le matériau, l'hydrogène peut se retrouver dans différents sites de piégeage :

- les sites interstitiels,
- les lacunes,
- les défauts étendus comme les dislocations et les joints de grain,
- les défauts extrinsèques comme les précipités (oxydes, carbures et hydrures).

Cette étude sera limitée à l'insertion de l'hydrogène en interstitiel et dans les lacunes pour obtenir une première description du comportement de l'hydrogène dans le béryllium.

Pour cela, les mécanismes atomiques gouvernant le comportement de l'hydrogène en termes d'insertion seront étudiés. Les énergies de solution seront ensuite calculées afin d'évaluer la solubilité de l'hydrogène dans le béryllium. En premier lieu, une revue bibliographique des données disponibles sera présentée. Dans une seconde étape, les résultats obtenus dans ce travail seront détaillés puis discutés dans une troisième partie.

4.2 INSERTION DE L'HYDROGÈNE DANS LE BÉRYLLIUM

4.2.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Il n'existe que peu de données expérimentales sur la caractérisation des sites d'insertion de l'hydrogène dans le béryllium de structure hexagonale compacte. Les sites d'insertion pour cette structure, au nombre de six, ont été définis par Johnson et Beeler [90] et correspondent à des sites de haute symétrie de la structure (figure 37). Trois sont dans le plan de base, appelé aussi plan basal (BT, BO et BC), et les trois autres sont situés hors du plan de base (T, C et O).

4.2.1.1 Dans le béryllium sans défaut

Par le biais de mesures de canalisation des ions ^2H par spectroscopie de rétrodiffusion sur des échantillons de béryllium, Vianden *et al.* [100] ont mis en évidence une occupation préférentielle des sites proches du plan basal sans que l'identification des sites occupés n'ait pas pu être déduite de ces mesures. D'autres expériences de type μSR (*muon spin rotation*) conduites par Solt *et al.* [101] ont été réalisées par implantation de muons polarisés en spin dans du béryllium. La présence du muon positif dans le métal est alors assimilable à la présence d'une impureté ponctuelle telle que l'hydrogène. La détection du moment magnétique de spin, comme en spectroscopie RMN, permet d'obtenir des informations sur l'environnement cristallin. Ces mesures montrent une localisation du muon μ^+ dans des sites de type tétraédrique.

En plus de ces données expérimentales, plusieurs études ont été conduites sur les interactions béryllium - hydrogène dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [15, 17–21, 44]. Elles visent à évaluer la stabilité potentielle de l'hydrogène dans chaque site interstitiel du béryllium (figure 37) en prenant en compte la présence ou non d'une lacune dans le plan basal. L'étude de la stabilité d'un site consiste à positionner initialement un atome d'hydrogène dans le site considéré et à établir si cet atome y demeure ou se déplace vers d'autres sites. Le tableau 17 fait la synthèse des résultats obtenus.

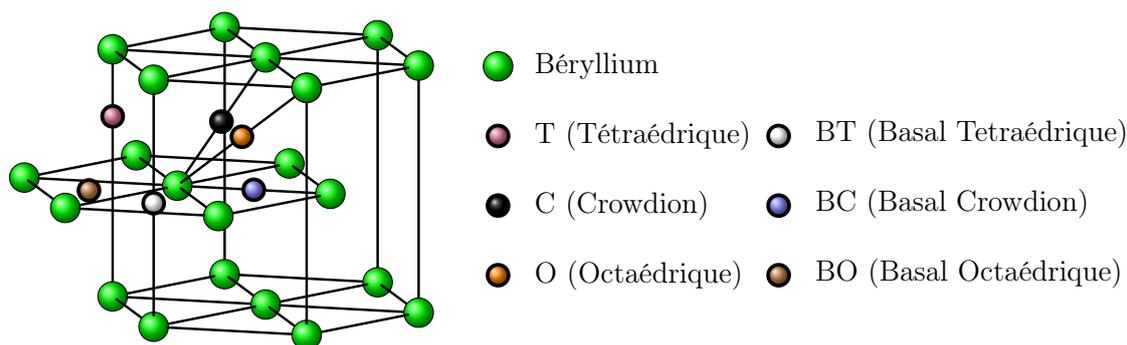


Figure 37 – Représentation schématique des sites interstitiels pouvant être potentiellement occupés par l'hydrogène dans la structure hexagonale compacte du béryllium

Pour la configuration sans lacune, les sites les plus stables pour l'hydrogène dans le béryllium correspondent aux sites de type basal tétraédrique (BT) et octaédrique (O) [17–20, 44]. Seul Krimmel *et al.* [15] proposent le site tétraédrique (T) comme site d'occupation stable pour l'hydrogène. Il est à noter que Krimmel *et al.* considèrent une taille de cellule significativement plus faible que celles considérées dans les autres études.

Auteur	Fonctionnelle et méthode	Nombre d'atomes	Maillage en points k	Sites d'occupation stable dans Be
Krimmel <i>et al.</i> ¹	LDA, LAPW	36	–	BT, T
Ganchenkova <i>et al.</i> ²	PBE, PW-USPP	96	9×9×9	BT, O
Allouche <i>et al.</i> ³	PBE, PW-USPP	54	6×6×6	BT, O
Middleburgh <i>et al.</i> ⁴	PBE, PAW	200	6×6×6	BT, O
Zhang <i>et al.</i> ⁵	PW91, PAW	96	9×9×9	BT, O ⁶

¹ [15], ² [17, 18], ³ [44], ⁴ [19], ⁵ [20], ⁶ Le site C est également mentionné dans cette étude sans que sa stabilité ne soit spécifiée.

Tableau 17 – Sites d'occupation stable de l'hydrogène dans le béryllium obtenus par calculs DFT

4.2.2 ETUDE DES SITES D'INSERTION

L'objectif ici est de clarifier les sites stables pour l'insertion de l'hydrogène dans le béryllium, même si l'ensemble des études antérieures semblent indiquer une certaine cohérence quant aux résultats, à savoir les sites BT et O pour la structure sans défaut. Il faut savoir que les expériences sur le béryllium sont difficiles à réaliser, notamment à cause de l'affinité du béryllium pour un certain nombre d'impuretés pouvant impacter le résultat recherché. Il est proposé dans cette section de caractériser les sites d'insertion et les énergies d'insertion par DFT.

L'ensemble des sites répertoriés sur la figure 37 ont été considérés. Pour étudier la stabilité de l'hydrogène dans chacun de ces sites, la procédure mise en place se déroule comme suit : un atome d'hydrogène est placé dans chaque site interstitiel à l'intérieur d'une supercellule contenant 128 atomes de béryllium. Les positions atomiques sont ensuite relaxées en gardant le volume de la supercellule fixe.

Après relaxation, l'hydrogène initialement dans les sites O, BT, BO et C demeure dans sa position, ce qui confère à ces sites l'attribut de "stable" pour l'insertion de l'hydrogène. Ce n'est pas le cas pour les sites T et BC puisque l'atome d'hydrogène initialement placé dans ces sites, après relaxation, s'insère dans le site BT. Afin de conforter la stabilité des sites O, BT, BO et C, des calculs phonons ont été réalisés au point Γ pour vérifier l'absence de fréquences imaginaires. En effet, à l'équilibre, un cristal est stable si son énergie potentielle augmente quelle que soit la combinaison des déplacements atomiques. Dans l'approximation harmonique, cette condition est équivalente au fait que l'ensemble des modes vibratoires (phonons) soit caractérisé par des fréquences réelles et positives. La présence de fréquences imaginaires indique une instabilité dynamique du système qui signifie qu'un déplacement correctif de certaines positions atomiques pourrait réduire l'énergie potentielle au voisinage des positions d'équilibre. Il résulte de cette analyse que les sites C et BO présentent des fréquences imaginaires caractéristiques d'une situation d'instabilité, contrairement aux sites BT et O qui sont des états effectivement stables. Cette analyse est conforme aux résultats obtenus antérieurement [17–20, 44] et vient infirmer les résultats de Krimmel [15].

L'affinité de l'hydrogène dans chacun des sites stables est ensuite analysée en calculant les énergies d'insertion de l'hydrogène en BT et O.

L'énergie d'insertion caractérise la réaction entre un atome d'hydrogène et le cristal de béryllium conduisant au système avec un hydrogène en interstitiel dans le réseau du métal. Cette

énergie peut être calculée de la manière suivante :

$$\Delta_{ins}E^H = E(N, H) - E(N) - E(H) \quad (4.1)$$

avec $E(N, H)$ l'énergie de la supercellule contenant N atomes de béryllium et un atome d'hydrogène en position interstitielle, $E(N)$ l'énergie de la supercellule sans défaut contenant N atomes de béryllium et $E(H)$ l'énergie d'un atome d'hydrogène. Le nombre $N = 128$ a été choisi à l'issue d'une étude de convergence qui sera présentée plus loin.

Afin de modéliser l'hydrogène atomique, un atome d'hydrogène a été placé dans une boîte cubique de 20 \AA de côté, permettant d'obtenir une énergie totale de $-13,58 \text{ eV}$. Une énergie positive est caractéristique d'une réaction endothermique signifiant, qu'à température et pression nulles, le processus d'insertion n'est énergétiquement pas favorable. Une énergie négative, caractéristique d'une réaction exothermique, signifie que le processus est énergétiquement favorable à 0 K .

Les énergies d'insertion pour les sites BT et O sont respectivement $-0,59$ et $-0,39 \text{ eV}$ montrant que l'hydrogène occupera préférentiellement le site BT. Les processus d'insertion sont donc favorables dans ces sites.

4.2.3 DISCUSSION

Dans les résultats obtenus, il est établi que les sites d'insertion pour l'hydrogène dans le béryllium sont les sites BT et O, l'occupation du site BT étant *a priori* plus favorable que le site O. Ces résultats confèrent un caractère spécifique au comportement du béryllium vis-à-vis de l'insertion de l'hydrogène.

Pour les métaux qui cristallisent dans une structure *hcp* comme le béryllium, le site T est le site préférentiel comme par exemple dans le zirconium [58] ou dans le magnésium, ou le site O dans le titane [89]. Pour les structures de type cubique centrée (*bcc*), l'hydrogène tend à occuper les sites T alors que pour les systèmes cubiques à faces centrées (*fcc*) les sites O sont préférentiellement occupés [102].

Le béryllium se distingue donc des autres métaux de par l'insertion préférentielle de l'hydrogène dans les sites BT et de par l'instabilité des sites T vis-à-vis de cette même insertion.

En se basant sur des arguments de taille [102], l'hydrogène devrait tendre à occuper les sites interstitiels les plus larges en termes d'espace pour minimiser les effets de contraintes géométriques imposés par les atomes de béryllium voisins. Sur cette base, le site O apparaît le plus propice à l'insertion puisque l'espace y est moins restreint que dans le site BT. Cependant l'espace d'insertion pour le site O n'est pas suffisant pour que l'hydrogène s'y incorpore sans contraintes.

L'insertion dans le site O s'accompagne d'une relaxation du système qui se traduit par une augmentation des distances entre l'hydrogène et ses six premiers atomes de béryllium voisins de $3,8\%$ alors que l'insertion de l'hydrogène dans un site BT entouré de trois atomes de béryllium s'accompagne d'une déformation du système beaucoup plus importante puisqu'une augmentation des distances Be-Be de $13,7\%$ est observée. En dépit de cette différence favorable au site O, BT est le site d'occupation le plus favorable dans le béryllium. Pour expliquer cette contradiction apparente, des arguments de nature électronique doivent être invoqués. Pour Ganchenkova *et al.* [18], la densité électronique étant beaucoup plus élevée dans les sites BT que n'importe où ailleurs dans la structure (et donc dans les sites O), l'écrantage de la charge induite par la

présence de l'hydrogène y serait plus aisé.

Afin d'illustrer la différence d'écrantage entre les sites BT et O, les cartes de différence de charge volumique entre les systèmes Be+H d'une part, et Be et H d'autre part, ont été obtenues pour chacun des deux sites. Trois plans appelés P₁, P₂ et P₃ ont été utilisés et sont illustrés sur la figure 38.

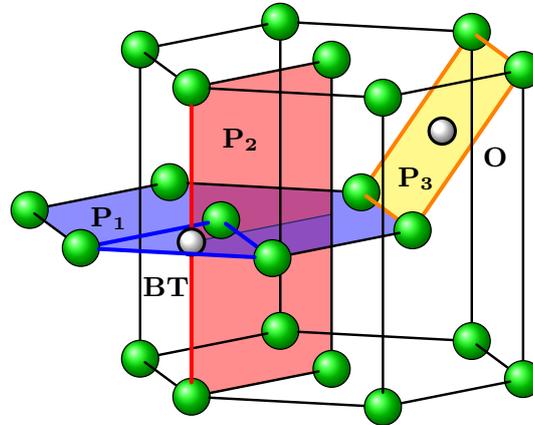


Figure 38 – Représentation schématique des plans P₁, P₂ et P₃

Pour le site BT, les plans P₁ (figure 39) et P₂ (figure 40) ont été considérés et pour O, le plan P₃ (figure 41). Ces cartes montrent pour les deux sites un accroissement de la densité de charge au voisinage de l'hydrogène, qui vient écranter la charge positive du proton, avec un accroissement plus important pour le site BT que pour le site O.

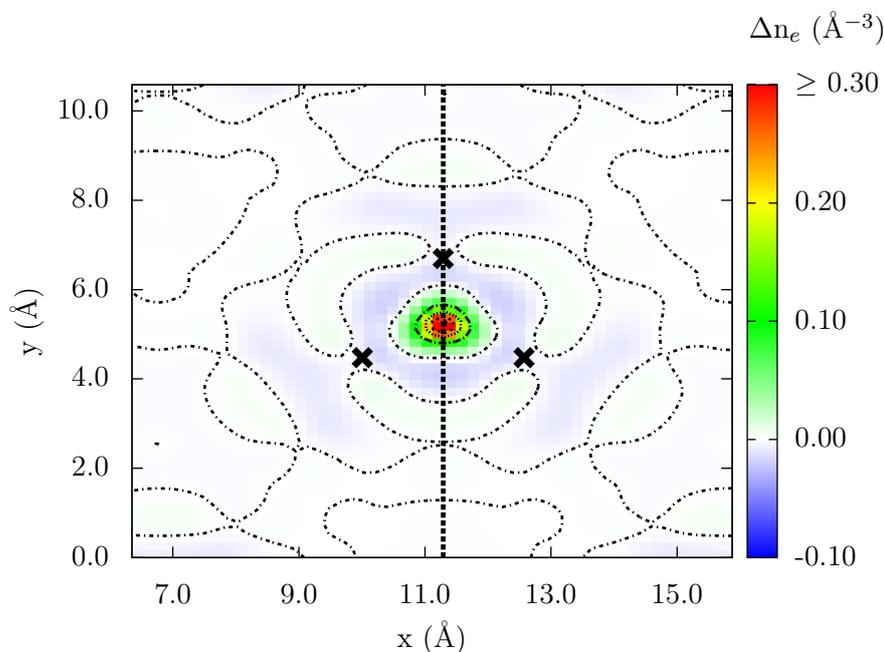


Figure 39 – Carte de différence de densité de charge exprimée en nombre de charge par unité de volume et associée au site BT dans le plan P₁. Les atomes de béryllium sont représentés par des croix

Par un calcul très simplifié (en considérant une sphère de rayon 0,78 Å sur la base de la figure 40), l'accroissement de charge au voisinage d'un site BT occupé par un hydrogène a été

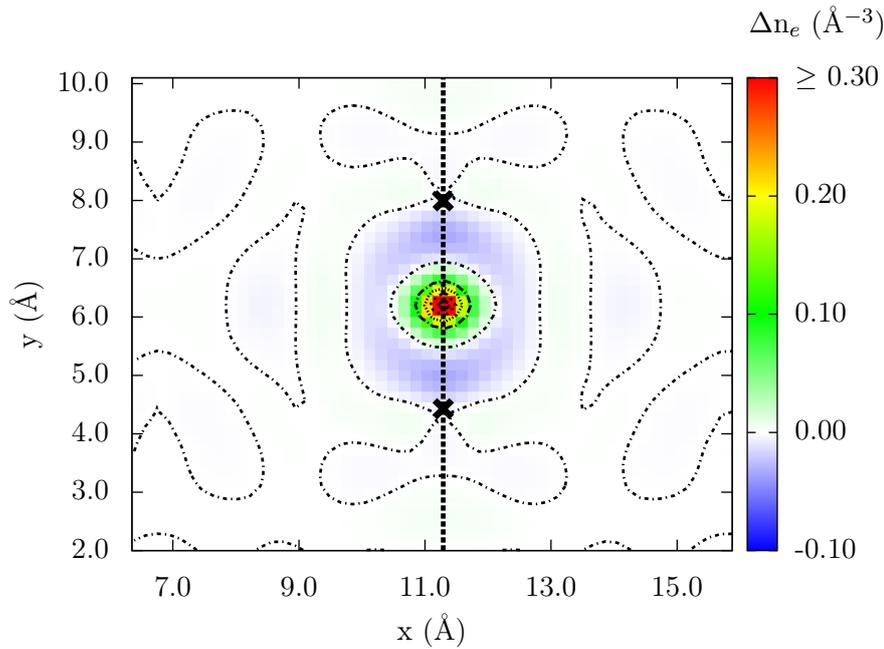


Figure 40 – Carte de différence de densité de charge exprimée en nombre de charge par unité de volume et associée au site BT occupé par un atome d'hydrogène dans le plan P_2 . Les atomes de béryllium sont représentés par des croix

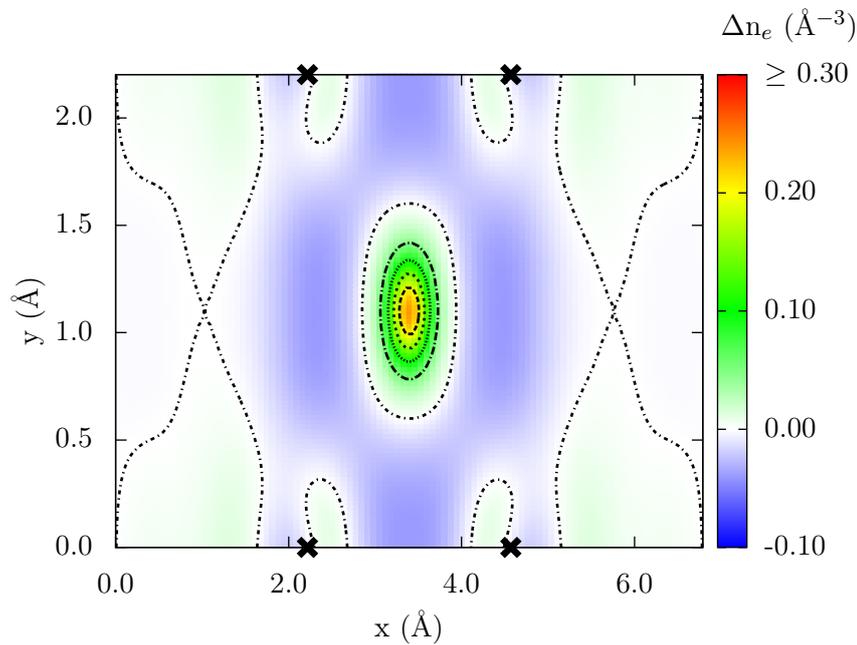


Figure 41 – Carte de différence de densité de charge exprimée en nombre de charge par unité de volume et associée au site O occupé par un atome d'hydrogène dans le plan P_3 . Les atomes de béryllium sont représentés par des croix

estimé. Cette valeur qui, ajoutée à la charge électronique de l'atome d'hydrogène, vaut 1,22 et est légèrement supérieure à 1. Cela traduit le fait qu'il n'y a qu'un faible transfert de charge entre les atomes de béryllium voisins et l'atome d'hydrogène.

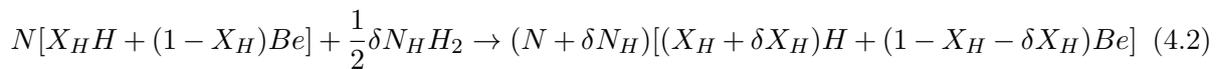
4.3 SOLUBILITÉ DE L'HYDROGÈNE DANS LE BÉRYLLIUM

4.3.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

4.3.1.1 Loi de Sieverts

Pour les métaux pour lesquels la solubilité de l'hydrogène est faible, il est habituel d'exprimer celle-ci sous la forme d'une loi dite de Sieverts. Il sera montré par la suite que la solubilité de l'hydrogène dans le béryllium est effectivement faible et que la plupart des auteurs exprime celle-ci dans ce formalisme. Afin de préciser les hypothèses sous-tendues par cette loi, une présentation permettant d'aboutir à son établissement est proposée ici.

La solubilisation de δN_H moles d'hydrogène atomique dans une solution solide de N moles ($N = n_{Be} + N_H$) de composition initiale en hydrogène X_H , correspond à la réaction suivante :



La notation [-] signifie qu'une phase solution de béryllium et d'hydrogène est considérée ici. En supposant une absorption de H après dissociation de H_2 , la condition d'équilibre thermodynamique à la surface du matériau entre le gaz et le métal est décrite par la réaction suivante :



Cette condition se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de H dans les deux phases, gazeuse et condensée :

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}(T, P) = \mu_H^{[Be,H]}(T, P, X_H) \quad (4.4)$$

Le potentiel chimique de H pour une solution solide [Be,H] de composition X_H s'écrit alors :

$$\mu_H^{[Be,H]} = \left(\frac{\partial H^{[Be,H]}}{\partial N_H} \right)_{T,P,n_{Be}} - T \left(\frac{\partial S^{[Be,H]}}{\partial N_H} \right)_{T,P,n_{Be}} = \overline{H_H^{[Be,H]}(T, P, X_H)} - T \overline{S_H^{[Be,H]}(T, P, X_H)} \quad (4.5)$$

L'évaluation, entre autres propriétés, de l'entropie partielle, nécessite le calcul de la fonction de partition de la solution solide $Z^{[Be,H]}(T, P, X_H)$. Le calcul de Z n'est cependant pas possible de manière exacte. Dans le cas de solutions solides diluées, qui est la situation de H dans Be, $N_H \ll n_{Be}$, il est néanmoins possible de séparer les degrés de liberté dits "configurationnels (c)" de ceux dits "non configurationnels (nc)", ces derniers étant les degrés de liberté électroniques et vibrationnels :

$$\overline{S_H^{[Be,H]}(T, P, X_H)} = \overline{S_H^{c,[Be,H]}(T, P, X_H)} + \overline{S_H^{nc,[Be,H]}(T, P, X_H)} \quad (4.6)$$

avec :

$$\overline{S_H^{c,[Be,H]}(T, P, X_H)} = \left(\frac{\partial S_H^{c,[Be,H]}(T, P, X_H)}{\partial N_H} \right)_{T,P,n_{Be}} \quad (4.7)$$

L'hydrogène dans le béryllium s'insère préférentiellement dans les sites interstitiels du réseau hexagonal compact du métal. La question sur l'entropie de configuration et son écriture se pose alors en ces termes : quel est le nombre de configurations possibles pour les N_H atomes d'hydrogène répartis dans les différents N_{is} sites d'insertion ?

L'entropie de configuration s'exprime alors de la manière suivante :

$$S_H^{c,[Be,H]}(T, P, X_H) = R [N_{is} \ln(N_{is}) - N_H \ln(N_H) - (N_{is} - N_H) \ln(N_{is} - N_H)] \quad (4.8)$$

Sa dérivée partielle par rapport à N_H permet d'obtenir l'entropie partielle de configuration :

$$\overline{S_H^{c,[Be,H]}(T, P, X_H)} = R [\ln(N_{is} - N_H) - \ln(N_H)] = -R \ln \frac{N_H}{N_{is} - N_H} \quad (4.9)$$

Puisque $N_H \ll n_{Be}$, il est possible d'écrire :

$$X_H = \frac{N_H}{N_H + n_{Be}} \approx \frac{N_H}{n_{Be}} \quad (4.10)$$

Et l'expression (4.9) devient :

$$\overline{S_H^{c,[Be,H]}(T, P, X_H)} = -R \ln \left[\frac{X_H(T, P)}{N_{is}/n_{Be} - X_H(T, P)} \right] \quad (4.11)$$

Pour de très faibles concentrations en hydrogène, $X_H \ll N_{is}/n_{Be}$, l'entropie partielle peut être réécrite une nouvelle fois :

$$\overline{S_H^{c,[Be,H]}(T, P, X_H)} = -R \ln [X_H(T, P)] + R \ln \frac{N_{is}}{n_{Be}} = -R \ln [X_H(T, P)] + R \ln [\alpha] \quad (4.12)$$

où α est le rapport du nombre total de sites d'insertion sur le nombre d'atomes de béryllium.

Il s'agit désormais de s'intéresser au potentiel chimique de l'hydrogène dans la phase gaz. Pour une température T et une pression P données, le potentiel chimique du gaz $H_{2(g)}$ s'exprime sous cette forme :

$$\mu^{H_2} = \overline{H^{H_2}(T, P)} - T \overline{S^{H_2}(T, P)} \quad (4.13)$$

Avec dans le cas d'un mélange de gaz parfaits¹ :

$$\overline{H^{H_2}(T, P)} = \overline{H^{H_2}(T)} \quad \overline{S^{H_2}(T, P)} = -R \ln \frac{P}{P_0} + \overline{S^{H_2}(T, P_0)} \quad (4.14)$$

où P est la pression de H_2 et P_0 est une pression de référence, choisie par convention égale à 101325 Pa.

Ainsi la condition d'équilibre donnée par l'égalité entre les potentiels chimiques (équation (4.4)) s'écrit :

$$\frac{1}{2} \left[\overline{H^{H_2}(T)} - T \overline{S^{H_2}(T, P_0)} + RT \ln \frac{P}{P_0} \right] = \overline{H_H^{[Be,H]}(T, P, X_H)} + RT \ln \left[\frac{X_H(T, P)}{\alpha} \right] - T \overline{S_H^{nc,[Be,H]}(T, P, X_H)} \quad (4.15)$$

Dans cette équation, P est la pression d'hydrogène en équilibre avec le solide. En toute rigueur, elle devrait être remplacée par la pression appliquée, P_{mech} , sur le solide qui peut être supérieure à P puisque le gaz peut être composé de différentes espèces². Pour une pression P_{mech} de l'ordre de 10 MPa et un accroissement typique de volume molaire de l'ordre de 3 \AA^3 pour l'insertion d'un atome d'hydrogène, l'énergie associée n'est que de quelques dixièmes de meV.

1. Dans les conditions dans lesquelles sont conduites les études de l'interaction entre l'hydrogène et le béryllium, $T > 300 \text{ K}$, $P < 10 \text{ MPa}$, l'hydrogène peut être considéré comme un gaz parfait [103].

2. Ce n'est pas le cas dans les études considérées par la suite, où $P_{mech} = P$.

C'est pourquoi les contributions énergétiques associées à la variation de volume seront négligées par la suite. Compte-tenu de la faible solubilité de l'hydrogène dans le béryllium, la dépendance en concentration pourra être négligée dans les fonctions thermodynamiques.

Avec l'équation (4.15), la concentration en hydrogène dans le béryllium obéit finalement à la loi suivante :

$$X_H(T, P) = B(T, P) \exp \left[-\frac{\overline{\Delta_{sol}H_H^{[Be,H]}(T, P)}}{RT} \right] \quad (4.16)$$

avec $B(T, P)$ égale à :

$$B(T, P) = \alpha \sqrt{\frac{P}{P_0}} \exp \left[\frac{2S_H^{nc,[Be,H]}(T, P) - \overline{S_{H_2}(T, P_0)}}{2R} \right] \quad (4.17)$$

et :

$$\overline{\Delta_{sol}H_H^{[Be,H]}(T, P)} = \overline{H_H^{[Be,H]}(T, P)} - \frac{1}{2}\overline{H^{H_2}(T)} \quad (4.18)$$

Si les termes enthalpiques et entropiques des équations précédentes (4.16) et (4.17) ne dépendent que faiblement de la température et de la pression, l'équation (4.16) peut être réécrite sous la forme d'une expression appelée loi de Sieverts :

$$X_H(T, P) = B_0 \sqrt{\frac{P}{P_0}} \exp \left[-\frac{\overline{\Delta_{sol}H_H^{[Be,H]}}}{RT} \right] = S_0 \sqrt{P} \exp \left[-\frac{E_s}{k_B T} \right] \quad (4.19)$$

Le fait que la solubilité de H dans un matériau suive une loi de Sieverts sous-entend plusieurs hypothèses :

- la dépendance en racine carrée de la pression de H_2 indique que le processus d'absorption de H se fait après dissociation de H_2 à la surface du matériau³,
- les deux atomes d'hydrogène s'insèrent indépendamment dans le matériau,
- l'enthalpie de solubilisation E_s ne dépend que faiblement de la température et de la pression,
- il est à noter que les quantités thermodynamiques qui interviennent dans l'expression de la loi de Sieverts sont des grandeurs partielles.

3. Si l'hydrogène s'insérait sous forme moléculaire dans le matériau, la loi régissant la solubilité serait linéaire par rapport à la pression de H_2 .

4.3.1.2 Données expérimentales

La mesure de la solubilité de l'hydrogène dans le béryllium [104–118] permet d'obtenir des informations non plus à l'échelle atomique sur l'interaction entre l'hydrogène et le béryllium, mais de nature plus globale sur la quantité d'hydrogène pouvant être solubilisée et sur la mesure de l'enthalpie de solution de l'hydrogène dans le béryllium, c'est-à-dire la valeur de E_s de l'équation (4.19).

Il existe un nombre conséquent d'études relatives à la détermination de la solubilité des isotopes de H dans le béryllium *hcp*⁴. Toutes les données de solubilité ainsi que les conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été obtenues sont résumées dans les tableaux 18 et 19. Ces mesures ont été obtenues, soit par une méthode qualifiée de "directe", c'est-à-dire une mesure de la solubilité après mise en équilibre du matériau avec une atmosphère hydrogénée [112–116], soit par une méthode "indirecte" par perméation dans laquelle la solubilité est déduite des mesures de coefficient de perméabilité et de diffusion [117,118] de l'isotope de l'hydrogène considéré. Quelques études dans lesquelles l'hydrogène est implanté par technique d'irradiation sont également reportées [104–107]. Tout d'abord, il est à noter que très peu de ces études permettent de valider l'équation de la loi de Sieverts pour ce qui concerne la dépendance de la solubilité vis-à-vis de la pression en H₂ (ou D₂ et T₂) et de la température. Toutefois, la corrélation de Fromm et Jehn [111], pour laquelle aucune information expérimentale n'est cependant disponible, ainsi que celle de Shapovalov [113] établissent cette double dépendance.

4. A notre connaissance, une seule étude [113] est disponible pour la solubilité dans Be-*bcc*, étude qui ne sera pas discutée ici puisque Be-*hcp* est la phase d'intérêt dans ce travail.

Tableau 18 – Mesures de quantité d'hydrogène solubilisé

	T (K)	Pureté de l'échantillon (%)	Irradiation	Quantification
Ells <i>et al.</i> [104]	573 - 1273	97,8-99,9	H ⁺ 7 MeV	Métallographie
Pemslar <i>et al.</i> [105, 106]	623 - 1323	Be distillé 99,97	H ⁺ 7,5 MeV	Méthode analytique
Liu [107]	< 773	–	D ⁺ 10 keV	Chauffage et mesure du gaz

¹ Quantité piégée dans le béryllium.

Tableau 19 – Mesures de solubilité par les techniques de mise à l'équilibre et de perméation

	Intervalle de température (K)	Pureté de l'échantillon (%)	Méthode et isotope	Constantes de la loi de Sieverts		Quantification
				E_s (eV)	S_0 (at.H(T,D)/Be.atm ^{1/2})	
Gulbransen <i>et al.</i> [108]	573 - 1053	98,85	H ₂ [*]	–	–	Mesures cinétiques
Blanchard <i>et al.</i> [109]	773 - 1023	–	H ₂ [*]	1,56–1,86	–	Isobares et isothermes
Cotterill <i>et al.</i> [110]	1173	99,5	H ₂ [*]	–	–	Mesure du gaz extrait
Jones <i>et al.</i> [112]	673 - 1173	–	T ₂ [*]	$(-1,89 \pm 4,20) \times 10^{-5}$	$(6,10 \pm 0,78) \times 10^{-6}$	Chauffage et mesure du gaz
Fromm <i>et al.</i> [111]	520 - 1120	–	–	$-1,89 \times 10^{-2}$	$6,92 \times 10^{-6}$	–
Swansiger [114]	713 - 783	98,5-99,8	T ₂ [*]	1	18,4	Dissolution et compteur
Swansiger [114]	< 573	98,5-99,8	T ₂ [*]	–	–	à scintillation liquide
Shapovalov <i>et al.</i> [113]	673 - 1473	Be distillé	H ₂ [*]	0,17	$1,09 \times 10^{-4}$	Dépendance en P et T
Macaulay <i>et al.</i> [115]	773	99	D ₂ [*]	–	–	Désorption thermique
Macaulay <i>et al.</i> [116]	773	99	D ₂ [*]	–	–	et technique NRA
Kizu <i>et al.</i> [117]	770 - 1000	–	H ₂ ^{**}	0,26	$3,55 \times 10^{-1}$	Mesure des coefficients
Kizu <i>et al.</i> [118]	735 - 1000	< 99,1	H ₂ ^{**}	0,15	$2,29 \times 10^{-2}$	de perméation

* Technique de mise à l'équilibre, ** Technique de perméation.

Les premières valeurs de "solubilité" de l'ordre du ppm atomique sont reportées par Pemsler *et al.* [106] dans l'intervalle de température 623 - 1323K. Ces expériences consistent à irradier des échantillons de béryllium avec des protons de 7,5 MeV. L'hydrogène est observé sous forme d'agglomérats dans des bulles plutôt qu'en solution dans le réseau cristallin. En plus d'être obtenue en présence de nombreux défauts causés par l'irradiation, cette valeur ne peut être reliée à une pression d'hydrogène en équilibre avec l'échantillon impliquant qu'elle ne puisse être convertie dans une expression de type "loi de Sieverts". Dans des conditions expérimentales similaires, par irradiation avec des ions D^+ de 10 keV, Liu [107] reporte une "solubilité" de deux ordres supérieure à celle de Pemsler *et al.* [106]. Ces mesures de nature qualitative tendent à montrer une faible solubilité de l'hydrogène dans le béryllium.

Concernant les premières mesures de solubilité obtenues par mise à l'équilibre du matériau avec une atmosphère hydrogénée, Gulbransen *et al.* [108] n'observent aucune réaction notable entre l'hydrogène et le béryllium pour des températures de 573 à 1053 K et une pression de 3066 Pa. En parallèle, des mesures ont aussi été réalisées par Cotterill *et al.* [110] qui montrent une solubilité négligeable mais sans quantification.

Les premières valeurs de solubilité exprimées en termes de loi de Sieverts sont obtenues par Blanchard *et al.* [109]. Ils montrent que l'absorption d'hydrogène dans le béryllium n'est pas nulle après exposition à ce gaz pour des pressions de 39 997 à 101 325 Pa et des températures comprises entre 773 et 1023 K. La quantité d'hydrogène en solution apparaît comme faible ($\sim 0,1$ mL/100g) et sa dépendance en $P^{1/2}$ est établie à 948 K. Les expériences de Jones *et al.* [112]⁵ qui consistent à mettre en équilibre pendant plusieurs jours un échantillon de béryllium avec une atmosphère tritiée, chauffer cet échantillon pour dégazer le tritium implanté dont la quantité relâchée est mesurée. Ces expériences leur permettent d'établir une expression de la solubilité suivant une loi de Sieverts. La principale critique de ce travail concerne la sensibilité du résultat vis-à-vis du temps de mise à l'équilibre qui n'est pas vérifiée, ne garantissant donc pas que la solubilité à l'équilibre ait été atteinte avant le processus de dégazage.

Les données reportées par Swansiger [114] sur la solubilité du tritium sont conduites dans le cadre de campagnes d'essais exhaustives pour différentes puretés de béryllium et surtout pour différents temps de mise à l'équilibre avec le gaz, permettant de s'assurer de la saturation de l'échantillon en tritium. Aucun effet notable de la pureté de l'échantillon sur la solubilité mesurée n'est indiqué. En réduisant la température de 783 à 713 K, la solubilité mesurée décroît, puis augmente en diminuant encore la température. Les données à basse température (< 573 K) ne sont pas retenues par l'auteur, considérant l'impact des défauts à basse température trop important sur la solubilité mesurée. Pour les données à haute température (> 713 K), Pisarev [119] montre que l'extrapolation de la corrélation de Swansiger quand $1/T \rightarrow 0$ conduit à des valeurs de quatre ordres de grandeur supérieures à celles obtenues classiquement pour les autres métaux. Il peut être supposé que l'intervalle de température relativement peu étendue ($\Delta T=70$ K) sur laquelle est construite la corrélation de Swansiger induit une importante incertitude sur l'évaluation de la pente et donc sur la valeur de E_s .

5. Il est à noter que la corrélation expérimentale en $\text{sdt.mL-H}_2/(\text{g-Be.atm}^{1/2})$ est donnée pour la solubilité de l'hydrogène moléculaire et est multipliée par deux ici. Pour transformer le volume en moles, la loi des gaz parfaits a été considérée pour une température de 273,15 K et une pression de 101 325 Pa.

Les mesures de Shapovalov *et al.* [113]⁶, qui sont généralement retenues dans les évaluations critiques de données, présentent l'avantage d'être obtenues sur un large intervalle de température ($\Delta T = 800$ K) et pour différentes pressions d'hydrogène d'équilibre allant jusqu'au MPa. De plus, les solubilités mesurées vérifient la dépendance en $P^{1/2}$ de la loi de Sieverts. En revanche, Shapovalov *et al.* fournissent peu de détails sur la composition et la nature des échantillons utilisés.

Concernant les mesures de solubilité réalisées avec la technique de perméabilité, elles sont considérées comme étant de nature indirecte puisque la solubilité est déduite des mesures de coefficient de perméation et de diffusion de l'isotope hydrogéné considéré. La technique de perméation consiste à mesurer le flux de gaz traversant une couche ultra-mince de béryllium assimilable à une membrane. Avec la première loi de Fick, ce flux s'écrit :

$$J_H = -D_H^{Be} \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (4.20)$$

où D_H^{Be} est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le béryllium, J_H le flux de l'espèce diffusante et $\frac{\partial C_H}{\partial x}$ le gradient de concentration en hydrogène à travers le béryllium, dans la direction x perpendiculaire à la membrane.

En introduisant la loi de Sieverts, l'équation précédente s'écrit alors :

$$J_H = -D_H^{Be} S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \frac{\partial P^{1/2}}{\partial x} \approx -D_H^{Be} S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \frac{\Delta P^{1/2}}{\Delta x} \quad (4.21)$$

où ΔP est la différence de pression en dihydrogène de part et d'autre de la membrane et Δx l'épaisseur de la membrane.

Le flux s'exprimant comme une quantité de matière par unité de surface et de temps, la quantité d'hydrogène ΔQ_H ayant diffusé à travers la membrane de surface A pendant un temps Δt en régime permanent est donnée par la relation suivante :

$$\Delta Q_H = J_H A \Delta t = A \Phi_H^{Be} \frac{\Delta P^{1/2}}{\Delta x} \Delta t \quad (4.22)$$

avec Φ_H^{Be} le coefficient de perméabilité, traduisant un phénomène thermiquement activé qui s'écrit :

$$\Phi_H^{Be} = \Phi_0 \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \quad (4.23)$$

ou encore, en faisant apparaître le coefficient de diffusion :

$$\Phi_H^{Be} = S_0 D_0 \exp\left(-\frac{E_s + E_D}{k_B T}\right) \quad (4.24)$$

avec :

$$D_H^{Be} = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (4.25)$$

6. La corrélation expérimentale en $\text{cm}^3\text{-H}_2/(100\text{g-Be.MPa}^{1/2})$ est donnée pour la solubilité de l'hydrogène moléculaire. Le volume est transformé en moles en considérant la loi des gaz parfaits à 1473 K.

Avec cette méthode, Kizu *et al.* [117, 118]⁷ obtiennent des valeurs de solubilité, néanmoins beaucoup plus grandes que celles obtenues par mesures "directes". Cette différence est attribuée selon les auteurs à la pureté des échantillons contenant une part significative d'impuretés, notamment d'oxyde de béryllium.

4.3.1.3 Synthèse

Pour présenter une synthèse des données obtenues, les solubilités expérimentales considérées comme les plus fiables sont reportées sur la figure 42. Cette dernière montre une disparité entre les données. Il est à noter que malgré les différences observées sur S_0 et E_s , les valeurs obtenues dans l'intervalle de températures commune aux expériences sélectionnées [111–114] sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire inférieures à 10^{-5} H(T)/Be.atm^{1/2} à 773 K (figure 42), exceptées pour les mesures de Kizu *et al.* [117, 118] qui ont été obtenues par la technique de perméation.

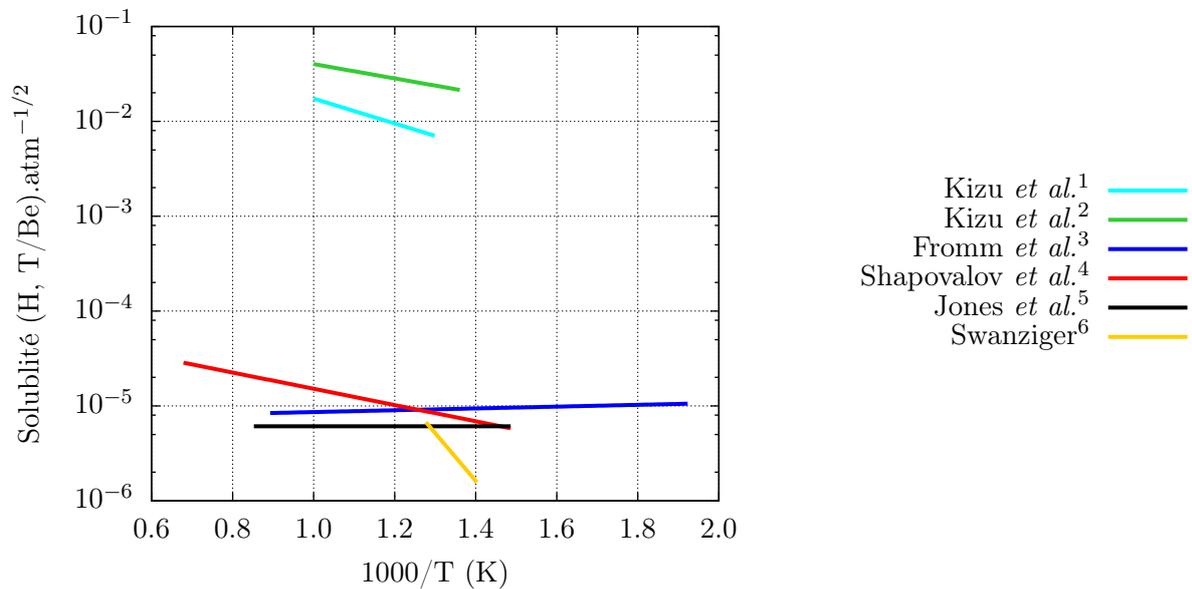


Figure 42 – Revue de la littérature sur la solubilité de l'hydrogène et du tritium dans le béryllium : ¹ [117], ² [118], ³ [111], ⁴ [113], ⁵ [112] et ⁶ [114]

De manière générale, les études expérimentales montrent que le processus de solubilisation de l'hydrogène dans le béryllium est peu favorable. Etant donné que les valeurs obtenues sont de l'ordre du ppm, les mesures sont fortement influencées par la nature des échantillons et notamment les impuretés qui y sont présentes. L'affinité du béryllium pour l'oxygène rend inévitable la formation d'une couche de passivation d'oxyde de béryllium, qui a une influence sur les mesures effectuées. Pisarev [119] mentionne également le rôle potentiel du carbone sur les mesures. Il en résulte une forte dépendance des résultats par rapport à la nature et la pureté des échantillons utilisés, qui rend difficile la mise en cohérence des solubilités expérimentales, reportées par les différents auteurs.

7. Il est à noter que la corrélation expérimentale est en mol H₂/m³-Be.Pa^{1/2} pour la solubilité de l'hydrogène moléculaire. Pour la conversion en H/Be.Pa^{1/2}, l'expression de la densité du béryllium en fonction de la température issue des travaux de Scaffidi-Argentina [120] a été considérée.

4.3.2 EVALUATION DE L'ÉNERGIE DE SOLUTION

L'énergie de solution, référencée par rapport au dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$, est représentative des mesures de solubilité dans lesquelles le béryllium est mis en équilibre avec une atmosphère de dihydrogène. Cette énergie peut être comparée, sous réserve d'hypothèses additionnelles (voir ci-après), à l'énergie d'activation E_s de la loi de Sieverts. L'énergie de solution est définie de la manière suivante :

$$\Delta_{sol}E^H = \Delta_{ins}E^H + \frac{\Delta_{dis}E^{H_2}}{2} \quad (4.26)$$

où $\Delta_{dis}E^{H_2}$ est l'énergie de dissociation de H_2 et correspond à $2E(H) - E(H_2)$.

L'énergie de l'hydrogène moléculaire a été évaluée en effectuant un calcul de relaxation sur une boîte de simulation de 20 Å de côté contenant deux atomes d'hydrogène. Une distance optimisée entre les deux atomes de 75,2 pm a été obtenue, ce qui est très proche de la valeur expérimentale de 74,1 pm [121]. Ceci conduit à une énergie de dissociation de 4,52 eV, proche de la valeur expérimentale de 4,75 eV [122].

Les énergies de solution calculées pour les sites BT et O sont reportées dans le tableau 20 et comparées avec celles obtenues dans d'autres études.

Site d'insertion	Krimmel <i>et al.</i> ¹	Middleburgh <i>et al.</i> ²	Allouche <i>et al.</i> ³	Ganchenkova <i>et al.</i> ⁴	Zhang <i>et al.</i> ⁵	Ce travail
BT	0,8	1,40	1,48	1,58	1,55	1,67
O	–	1,59	–	1,79	1,76	1,87

¹ [15], ² [19], ³ [44], ⁴ [18], ⁵ [20]

Tableau 20 – Energies de solution de l'hydrogène dans le béryllium (en eV) avec l'énergie de point zéro (ZPE) non incluse

Il est à noter que les données obtenues sont légèrement différentes de celles issues des études antérieures mais que la différence d'énergie entre les sites stables O et BT est toujours de 0,2 eV pour l'ensemble des travaux (tableau 20). Un certain nombre d'hypothèses peut être avancé, pouvant expliquer les désaccords observés :

- Une série de calculs a été réalisée pour différentes tailles de supercellules de 55, 96 et 129 atomes (hydrogène inclus) pour évaluer l'impact de la taille de la supercellule sur $\Delta_{sol}E^H$. La figure 43 montre que l'interaction entre l'atome d'hydrogène et ses copies est annihilée à partir d'une taille de cellule de 96 atomes. Krimmel *et al.* [15] et Allouche *et al.* [44] ont eu recours à des tailles de supercellule respectives de 37 et 55 atomes (hydrogène inclus), tailles qui ne sont *a priori* pas suffisamment grandes pour s'affranchir des interactions hydrogène-hydrogène. De plus, l'énergie de solution obtenue pour 55 atomes dans cette étude (premier point sur la figure 43 à 1,80 eV) est significativement différente de celle obtenue par Allouche *et al.* (1,48 eV) dans des conditions de calcul *a priori* similaires (même pseudo-potentiel et même fonctionnelle d'échange et corrélation).
- La valeur élevée de σ choisie dans le cadre de ce travail a déjà été soulignée précédemment. Il est à noter qu'aucune des études mentionnées dans le tableau 20 ne précise les conditions d'adoucissement de la fonction d'occupation électronique. L'effet du smearing a été évalué sur les énergies de solution, en diminuant sa valeur de 0,05 à 0,01 Ry et en adaptant le

maillage en points k . Cela conduit, non pas à une diminution des énergies de solution qui permettrait de réduire l'écart avec les autres études, mais à une augmentation des énergies de solution pour BT et O de 0,04 eV.

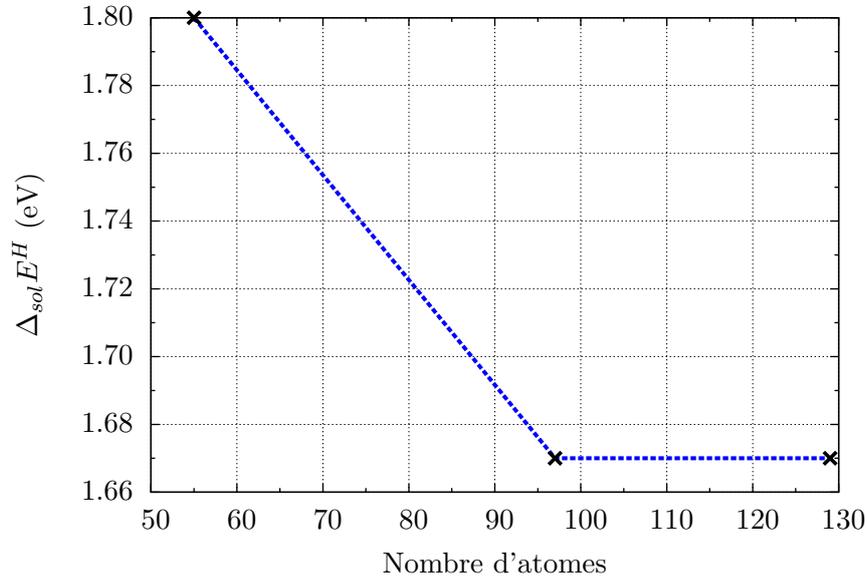


Figure 43 – Impact de la taille de la supercellule sur $\Delta_{sol}E^H$ pour le site BT

A ce stade, les désaccords entre les différentes études ne sont pas expliqués, exceptions faites des travaux de Krimmel *et al.* [15] et de Allouche *et al.* [44]. Cependant, compte-tenu du fait que la différence des énergies de solution des sites BT et O est sensiblement la même pour l'ensemble des études, l'interaction de l'hydrogène avec le béryllium peut être supposée comme décrite de manière similaire. Cette différence ne fait pas intervenir l'énergie du béryllium sans défaut, qui de ce fait, pourrait expliquer en partie l'origine des désaccords. Il faut rappeler ici que le modèle établi dans le cadre de cette thèse permet de reproduire de manière précise l'ensemble des propriétés du béryllium et notamment le module d'incompressibilité qui est une grandeur importante dans la description des champs de contraintes autour des défauts. Les constantes élastiques reportées dans les travaux de Ganchenkova *et al.* [43] permettent une estimation de B autour de 105-112 GPa, différente de la valeur obtenue dans ce travail de 121 GPa qui est à rapprocher de la valeur expérimentale de 121 GPa. Cette analyse permet d'associer une certaine confiance aux valeurs d'énergie de solution calculées dans cette thèse.

4.3.3 ÉVALUATION DES CONTRIBUTIONS VIBRATIONNELLES

4.3.3.1 Introduction

Les interactions entre l'hydrogène et le béryllium peuvent *a priori* présenter une dépendance en température. Pour permettre une comparaison directe entre l'enthalpie de solution E_s (déterminée sur une plage de températures donnée T , qui intervient dans la loi de Sieverts) et l'énergie de solution $\Delta_{sol}^{elec}E$ (calculée en DFT à 0 K), il faut que les contributions vibrationnelles puissent être considérées comme faibles, afin de pouvoir écrire entre 0 K et T : $\Delta_{sol}^{elec}E(T = 0K) = E_s$. La possibilité de négliger les contributions vibrationnelles est discutée ci-après.

L'énergie électronique de solution issue des calculs DFT est définie comme :

$$\Delta_{sol}^{elec} E^H = E^{[Be+H]} - E^{Be} - \frac{1}{2} E^{H_2} \quad (4.27)$$

L'enthalpie de solution mesurée contient l'ensemble des différentes contributions : électroniques, vibrationnelles⁸, translationnelles et rotationnelles. Son expression générale est donnée par :

$$\Delta_{sol} H = \Delta_{sol}^{elec} H + \Delta_{sol}^{vib} H + \Delta_{sol}^{tr} H + \Delta_{sol}^{rot} H \quad (4.28)$$

Les deux derniers termes ne s'appliquent qu'au gaz. Il a été montré que la différence entre H_{elec} et E_{elec} peut être négligée pour des pressions de l'ordre de 10 MPa.

L'enthalpie de solution s'exprime finalement sous la forme suivante :

$$\Delta_{sol} H = \left(E_{elec}^{[Be+H]} - E_{elec}^{Be} - \frac{1}{2} E_{elec}^{H_2} \right) + \left(H_{vib}^{[Be+H]} - H_{vib}^{Be} - \frac{1}{2} H_{vib}^{H_2} \right) - \left(\frac{1}{2} H_{tr}^{H_2} + \frac{1}{2} H_{rot}^{H_2} \right) \quad (4.29)$$

En toute rigueur, il faudrait calculer l'enthalpie partielle de solution $\overline{\Delta_{sol} H_H}$ pour la comparer à E_s issue des mesures de solubilité, comme cela a été montré dans l'établissement de la loi de Sieverts. De fait, l'hypothèse d'égalité entre $\Delta_{sol} H$ et $\overline{\Delta_{sol} H_H}$ peut être retenue. $\Delta_{sol} H$ correspond à la différence d'enthalpie entre le système avec un atome d'hydrogène (128 atomes de béryllium) et celui sans atome d'hydrogène, qui correspond à une grandeur partielle "moyenne". Cette grandeur partielle est évaluée pour une concentration moyenne de $3,88 \times 10^{-3}$ H/Be qui est égale à la moitié de l'intervalle de concentration en hydrogène [0 ; 1/129]. Il est à noter que cette valeur est bien supérieure aux limites de solubilité mesurées expérimentalement. Comme il a été montré que pour la concentration 1/129, il n'y avait pas d'interaction entre les atomes d'hydrogène dans les calculs, la grandeur partielle évaluée comme précédemment est la même pour la gamme de concentration [0 ; $3,35 \times 10^{-3}$]. L'hypothèse d'égalité entre $\Delta_{sol} H$ et $\overline{\Delta_{sol} H_H}$ est donc justifiée. Pour cette raison, la notation "grandeur partielle" sera omise par la suite.

Les contributions enthalpiques relatives à l'hydrogène en phase gaz se présentent sous les formes analytiques suivantes :

$$H_{vib}^{H_2} = \frac{h\nu}{2} + h\nu \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad H_{tr}^{H_2} = \frac{5}{2} k_B T \quad H_{rot}^{H_2} = k_B T \quad (4.30)$$

avec h la constante de Planck, ν la fréquence de vibration de l'hydrogène moléculaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Pour évaluer $\Delta_{sol} H$, les propriétés vibrationnelles du béryllium, avec et sans hydrogène, doivent être déterminées en calculant les spectres des phonons. Le calcul du spectre de phonons du système Be-H pose une difficulté puisque, compte-tenu de la proximité des masses de Be et H, leurs mouvements respectifs ne peuvent pas être découplés. La section suivante présente les approximations faites dans le but de s'affranchir du calcul exact du spectre de phonons qui serait prohibitif en termes de temps de calcul.

8. Les termes vibrationnels relatifs au béryllium sans défaut et à l'hydrogène en solution ont été calculés par le biais des déplacements finis avec Phonopy [123] et Quantum Espresso dans l'approximation harmonique.

4.3.3.2 Présentation et validation de l'approche choisie

Béryllium sans défaut

Les calculs phonons présentés ici ont été réalisés avec la méthode des déplacements finis, qui est détaillée dans le chapitre 2. Jusqu'à présent, les énergies électroniques ont été calculées à partir d'une supercellule comportant 128 atomes, suivant une optimisation réalisée au regard de la convergence de $\Delta E_f^{V_1}$. Il a été montré précédemment qu'une taille de 96 atomes était suffisante pour éliminer les interactions entre l'hydrogène considéré et ses copies.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de vérifier que la supercellule de 96 atomes permettait de décrire correctement le spectre phonons et par conséquent, les fonctions thermodynamiques du béryllium. Pour cela, la densité d'états de phonons a été calculée, permettant d'obtenir la contribution vibrationnelle sur l'énergie libre, notée F_{vib} . Cette énergie a été évaluée pour trois tailles de supercellule (figure 44) : $(3 \times 3 \times 3)$, $(4 \times 4 \times 3)$ et $(4 \times 4 \times 4)$.

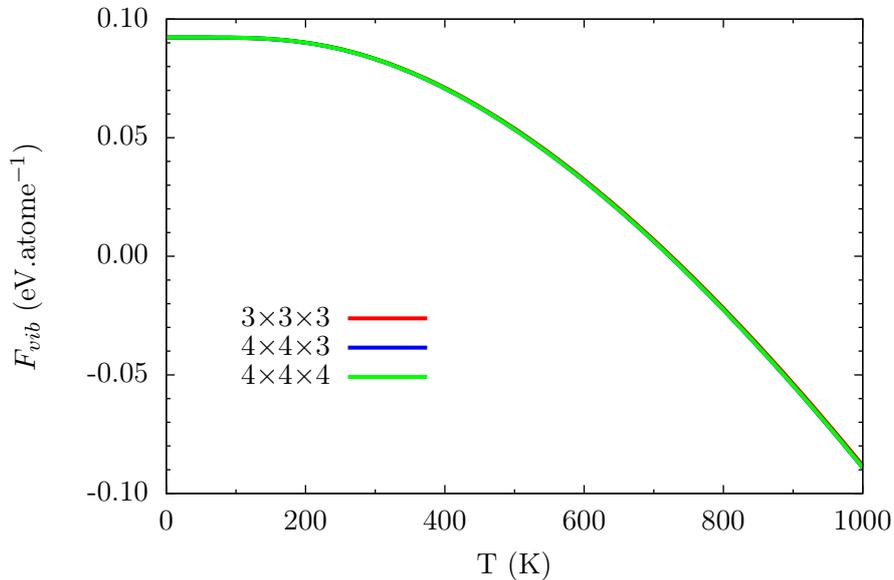


Figure 44 – Contribution vibrationnelle à l'énergie libre du béryllium, en fonction de la température, pour différentes tailles de supercellules (les courbes sont ici superposées)

L'effet de la taille de la supercellule, et donc du maillage en points q de la zone de Brillouin n'est pas sensible sur l'énergie libre vibrationnelle (figure 44). De plus, pour une taille de supercellule $(4 \times 4 \times 3)$, les fonctions thermodynamiques du béryllium peuvent être reproduites avec une bonne précision, par exemple l'entropie (figure 45).

Pour ce qui concerne la densité calculée des états vibrationnels, elle est en accord qualitatif avec celle obtenue expérimentalement avec toutefois une différence visible à hautes fréquences (figure 46). Il est à noter qu'en dépit de ces désaccords, les fonctions thermodynamiques peuvent être tout de même reproduites avec une bonne précision. La taille de supercellule de $(4 \times 4 \times 3)$ sera considérée comme suffisamment étendue pour décrire les fonctions thermodynamiques du béryllium sans défaut.

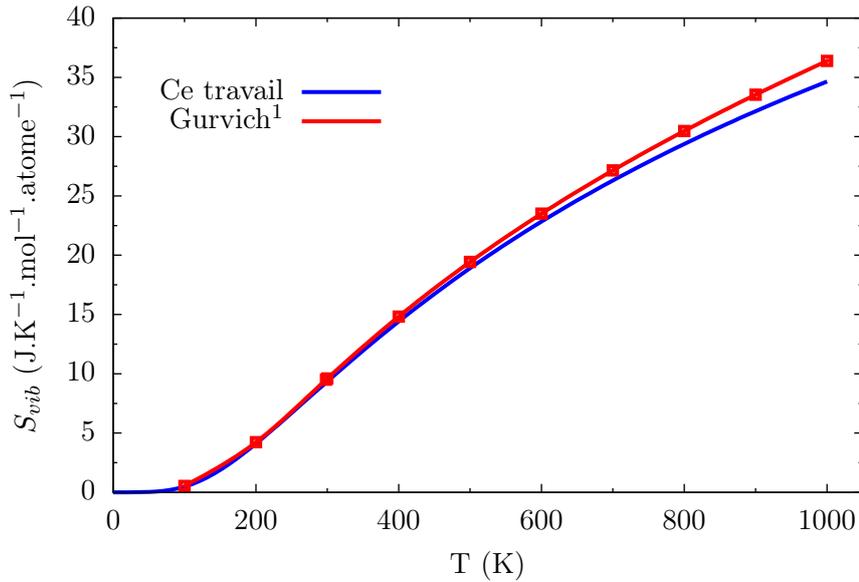


Figure 45 – Comparaison entre l'entropie calculée pour une supercellule ($4 \times 4 \times 3$) et les données issues des tables thermodynamiques ¹ : [36]

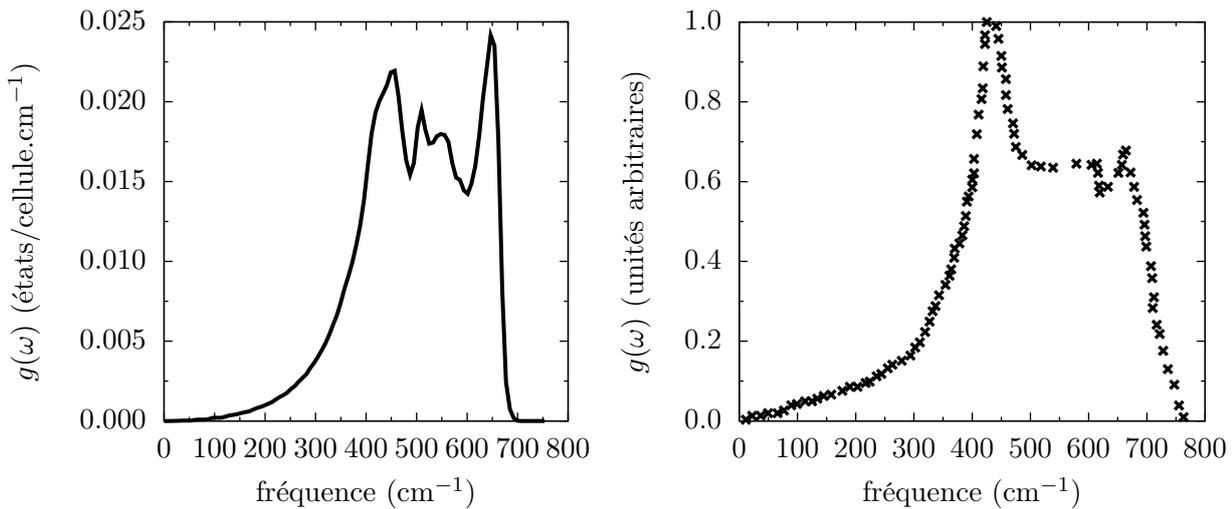


Figure 46 – Densité d'états de phonons du béryllium calculée par DFT (à gauche) et issue des mesures [124] (à droite)

Hydrogène incorporé dans le béryllium

Il s'agit désormais de valider une approche permettant d'évaluer les fonctions thermodynamiques, mais cette fois en présence d'un atome d'hydrogène en interstitiel. Tous les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus pour le deutérium, mais l'interprétation est valable pour l'ensemble des isotopes de l'hydrogène. La densité d'états de phonons projetée $g(\omega)$ du deutérium situé en BT et en O dans le béryllium a été calculée (figure 47), ainsi que celle des trois atomes de béryllium premiers voisins constituant son environnement (figures 48).

Le spectre vibrationnel, caractéristique du réseau de béryllium, est principalement localisé dans la zone $200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (figure 48). Dans le cas où le deutérium est situé dans un site BT, la densité d'états de phonons met en évidence un mode de vibration à $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ doublement

dégénéré situé hors du spectre vibrationnel du réseau sans défaut du béryllium ($200-700\text{ cm}^{-1}$) et caractéristique des vibrations de D dans le plan basal. Le troisième mode de vibration de D caractérise un mouvement hors du plan basal. Quand le deutérium est situé dans un site O, le mode de vibration à haute fréquence est associé à des vibrations hors du plan basal contrairement à BT.

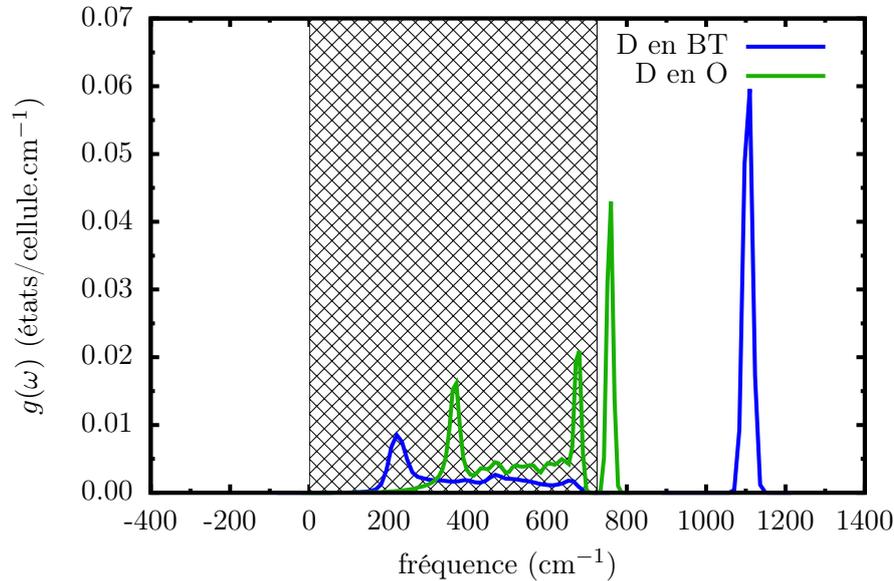


Figure 47 – Densité d'états de phonons projetée du deutérium dans les sites BT et O

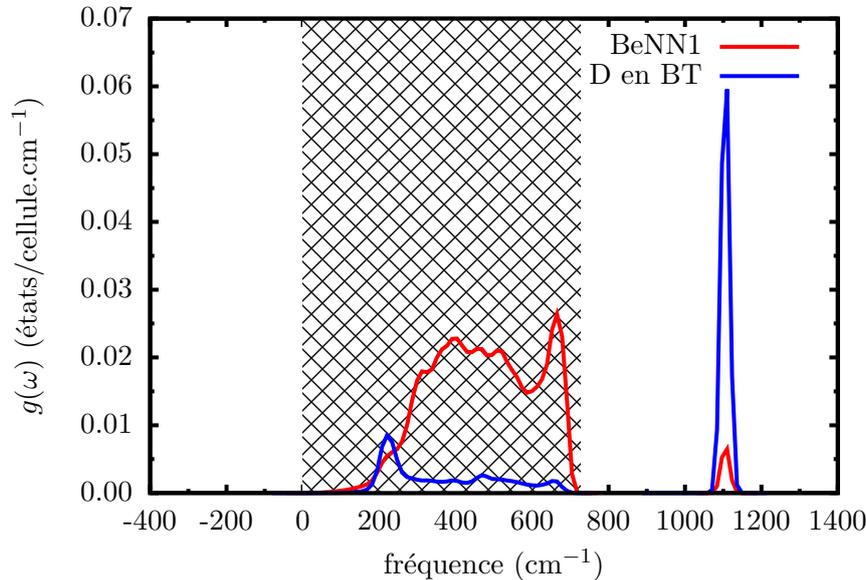


Figure 48 – Densité d'états de phonons projetée du deutérium dans un site BT et des trois atomes de béryllium premiers voisins (BeNN1)

Pour les sites BT et O, les modes de vibration du deutérium ne sont pas découplés de ceux du réseau. Ceci s'explique par la proximité des masses des atomes de deutérium et de béryllium (2,01 et 9,01 u.a.). Dans ce cas, toutes les contributions vibrationnelles du système doivent être prises en compte, ce qui est difficilement accessible puisque la zone de Brillouin est décrite par un continuum de vecteurs d'onde q . L'idée est de réduire l'échantillonnage en points q tout en permettant l'obtention de fonctions thermodynamiques suffisamment "convergées".

L'approche des déplacements finis est alors mise en pratique sur la base de la supercellule ($4 \times 4 \times 3$) qui est la taille retenue pour le béryllium sans défaut. Cette supercellule doit être répliquée dans les directions a , b et c . Pour donner un ordre de grandeur, un dédoublement de la cellule dans chaque direction ($2 \times 2 \times 2$), correspondrait à un système de 776 atomes au total, conduisant à des calculs très lourds sinon irréalisables.

Sur la base de ce constat, il a été décidé d'étudier l'influence de l'échantillonnage en points q de la zone de Brillouin selon une seule direction. Le choix de la direction c a été retenu et motivé par le fait que dans le cas où le deutérium est situé en BT, ses modes de vibration situés à haute fréquence sont caractéristiques de mouvements dans le plan basal.

En parallèle, les paramètres numériques du modèle ont été redéfinis afin de réduire les temps de calcul en relâchant le critère de convergence sur l'énergie de 1 meV.atome^{-1} . Cela a permis d'abaisser l'énergie de coupure à 17 Ry et le maillage en points k à $16 \times 16 \times 18$. Afin d'étudier l'influence de l'échantillonnage en points q , les systèmes suivants ont été considérés :

- cellule ($1 \times 1 \times 1$) contenant 96 atomes de Be et 1 H
- cellule ($1 \times 1 \times 2$) contenant 194 atomes de Be et 2 H
- cellule ($1 \times 1 \times 3$) contenant 291 atomes de Be et 3 H

Pour chaque cellule, l'énergie libre vibrationnelle F_{vib} a été calculée pour les configurations BT et O. La figure 49 met en évidence les points suivants :

- Pour le site BT, l'augmentation de la taille de la cellule de ($1 \times 1 \times 1$) à ($1 \times 1 \times 2$) a un impact faible sur F_{vib} . L'écart à 1000 K est de l'ordre de 0,04 eV (figure 49), à comparer avec l'énergie libre vibrationnelle qui vaut 8,52 eV à cette température.
- L'ajout d'un point q supplémentaire, correspondant à une supercellule ($1 \times 1 \times 3$), ne montre pas d'effets significatifs.
- Pour le site O, la conclusion est identique à celle pour le site BT.

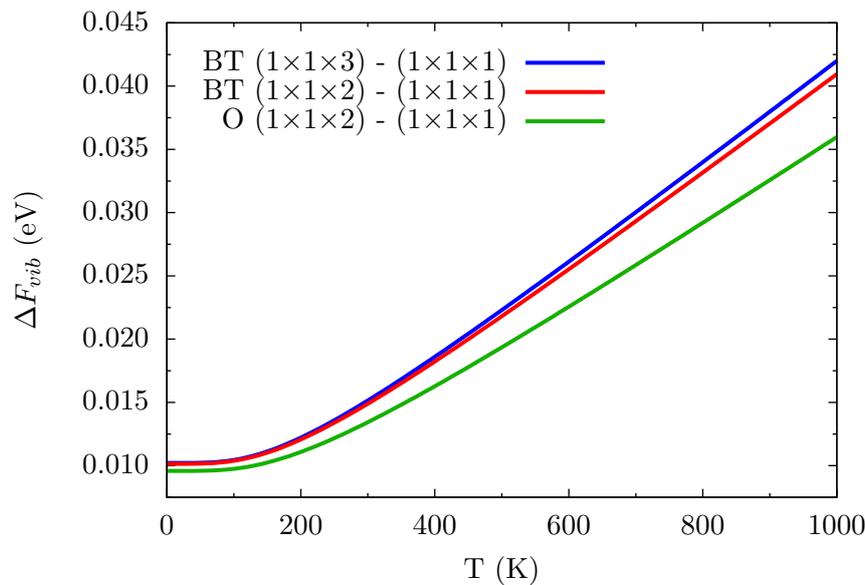


Figure 49 – Différence entre l'énergie libre vibrationnelle de la cellule ($1 \times 1 \times 1$) et ($1 \times 1 \times 2$) pour les configurations BT et O, puis ($1 \times 1 \times 1$) et ($1 \times 1 \times 3$) pour BT

L'impact du maillage en points q sur $\Delta_r F_{vib}^{BT \rightarrow O}$, qui correspond à la différence d'énergie libre vibrationnelle entre la configuration O et BT, a également été évalué. Cette grandeur sera utilisée par la suite pour estimer le coefficient de diffusion du deutérium dans le béryllium. La figure 50 met en évidence les points suivants :

- L'impact du maillage en points q est encore plus faible sur $\Delta_r F_{vib}^{BT \rightarrow O}$ avec un écart entre les systèmes $(1 \times 1 \times 1)$ et $(1 \times 1 \times 2)$ de seulement 0,005 eV.
- En revanche, la comparaison avec les valeurs issues du modèle initial⁹ montre que les paramètres numériques du modèle utilisé ici influent de manière plus importante sur les résultats obtenus avec un écart de 0,01 eV, tout en sachant que le critère de convergence sur l'énergie est tout de même de 1 meV.atome^{-1} .

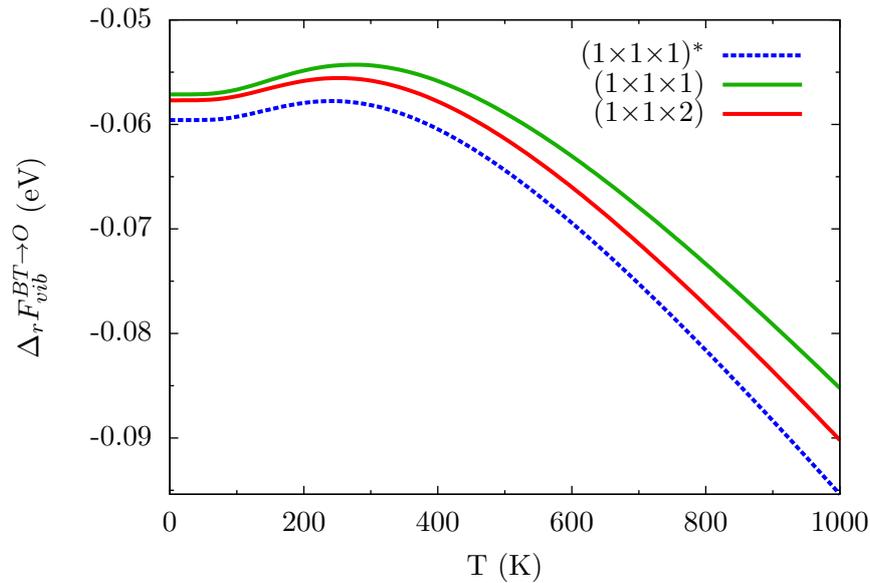


Figure 50 – Différence entre les contributions vibrationnelles sur l'énergie libre des configurations BT et O, en comparaison avec le modèle initialement défini $(1 \times 1 \times 1)^*$ sans restriction sur les valeurs de E_{cut} et du maillage en points k

En conclusion, l'impact de l'échantillonnage en points q sur les fonctions thermodynamiques d'intérêt est relativement faible. Par la suite, l'évaluation de ces grandeurs sera réalisée sur la base du spectre de phonons calculé au point Γ avec une supercellule de 97 atomes.

9. $E_{cut} = 408 \text{ eV}$, maillage en points k ($20 \times 20 \times 18$).

4.3.4 CORRECTION ZPE SUR LES ÉNERGIES DE SOLUTION

Les énergies de solution précédemment calculées n'intègrent pas les corrections au point zéro qui peuvent ne pas être négligeables dans le cas d'atomes légers comme l'hydrogène.

L'énergie de solution électronique corrigée de l'énergie au point zéro s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta_{sol}^{ZPE} E^H &= \Delta_{sol} E^H + E^{ZPE}(N, H) - E^{ZPE}(N) - \frac{1}{2} E^{ZPE}(H_2) \\ &= \Delta_{sol} E^H + \Delta E^{ZPE}\end{aligned}\quad (4.31)$$

où $\Delta_{sol} E^H$ est l'énergie de solution électronique sans prise en compte de la ZPE et $E^{ZPE}(N, H)$, $E^{ZPE}(N)$, $E^{ZPE}(H_2)$ correspondant aux énergies ZPE de la supercellule avec un hydrogène, de la supercellule sans défaut et de la molécule de dihydrogène respectivement.

Les énergies ΔE^{ZPE} de l'hydrogène dans les sites BT et O sont présentées dans le tableau 21 et permettent d'obtenir les énergies de solution corrigées associées qui sont comparées aux données de la littérature. Malgré les disparités entre les différents auteurs, l'énergie de solution pour les sites BT est toujours inférieure à celle pour les sites O et la prise en compte des corrections au point zéro n'a qu'un faible impact sur les énergies de solution.

Donnée	Configuration	Ganchenkova [18] ¹	Zhang [21]	Ce travail
ΔE^{ZPE}	BT	0,23	0,1	0,09
	O	0,17	0,03	0,02
$\Delta_{sol}^{ZPE} E^H$	BT	1,78 ¹	1,48	1,77
	O	1,83 ¹	1,68	1,89

¹ Données recalculées à partir des énergies ZPE des sites BT et O, des énergies de solution correspondantes (resp. 1,58 et 1,79 eV) et de l'énergie ZPE de H₂ (0,27 eV, extrait de [36]).

Tableau 21 – Corrections ZPE et énergies de solution de l'hydrogène dans le béryllium (en eV) avec prise en compte de l'énergie au point zéro

4.3.5 EVALUATION DE L'ENTHALPIE DE SOLUTION

Les contributions rotationnelles, translationnelles et vibrationnelles à l'enthalpie du gaz ainsi que les contributions vibrationnelles à l'enthalpie du solide sont reportées sur la figure 51. L'enthalpie de solution $\Delta_{sol}H$ finalement obtenue est représentée sur la figure 52.

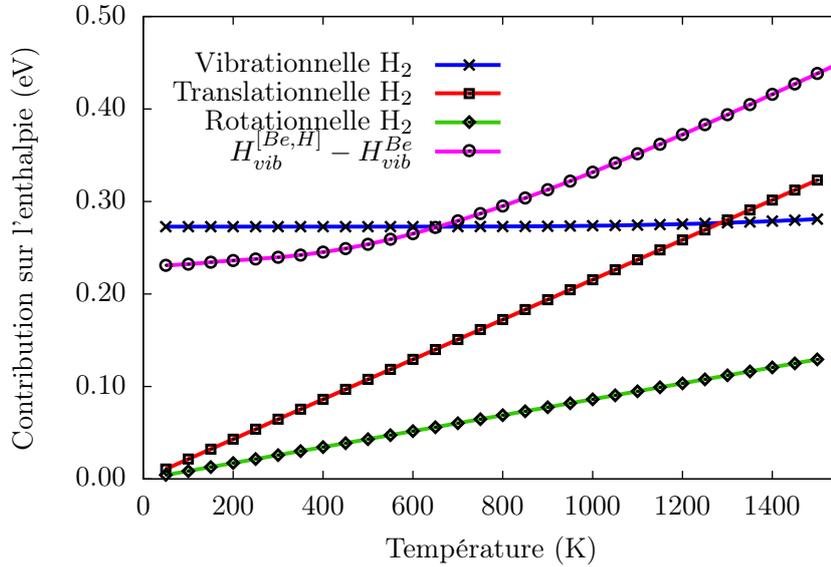


Figure 51 – Contributions rotationnelles, translationnelles et vibrationnelles à l'enthalpie de H_{2(g)} et contributions vibrationnelles à l'enthalpie du solide

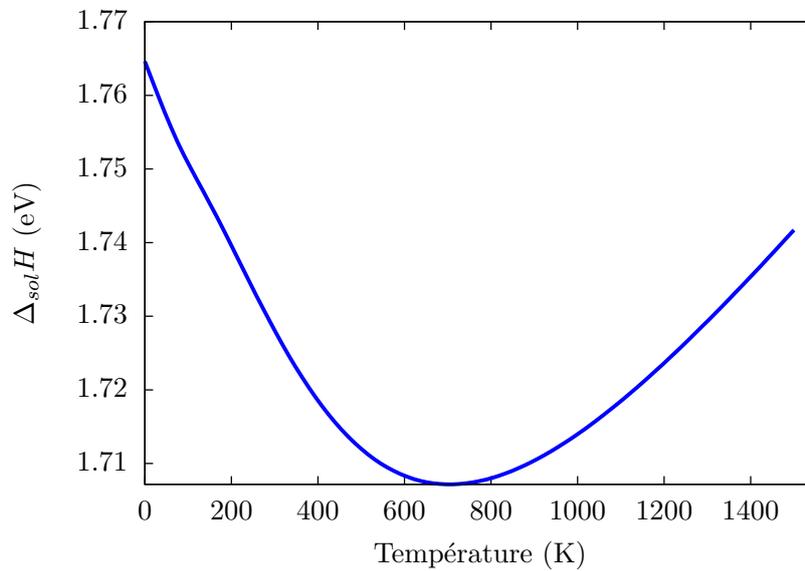


Figure 52 – Enthalpie de solution de l'hydrogène dans le béryllium en fonction de la température

La figure 52 montre que l'enthalpie de solution est toujours positive quelle que soit la température du système et donc que le processus de dissolution est toujours endothermique. La variation de l'enthalpie de solution montre que les contributions en température sont faibles puisque l'enthalpie de solution varie au maximum de 0,06 eV entre 0 et 1500 K pour une valeur de $\Delta_{sol}H$ de 1,77 eV (à 0 K).

4.3.6 EXPRESSION DE LA SOLUBILITÉ

Avant d'établir l'expression de la solubilité, la différence $\Delta_{sol}S$, entre l'entropie partielle non configurationnelle de la solution solide [Be,H] et l'entropie partielle de H_2 doit d'abord être calculée. Cette différence qui intervient dans l'équation (4.17) s'écrit :

$$\Delta_{sol}S = \overline{S_H^{nc,[Be,H]}(T,P)} - \frac{1}{2}\overline{S_{H_2}(T,P_0)} \quad (4.32)$$

ou encore :

$$\Delta_{sol}S = \left(S_{elec}^{[Be,H]} - S_{elec}^{Be} + S_{vib}^{[Be,H]} - S_{vib}^{Be} \right) - \frac{1}{2} \left(S_{elec}^{H_2} + S_{vib}^{H_2} + S_{trans}^{H_2} + S_{rot}^{H_2} \right) \quad (4.33)$$

où la dépendance en T et P a été omise par souci de simplification de l'écriture.

La contribution électronique à l'entropie des solides, importante à basse température, est reliée à la densité d'états au niveau de Fermi. La différence entre les densités d'états électroniques (DOS) du béryllium sans défaut et avec un atome d'hydrogène en solution est très faible (figure 53). La contribution électronique sur l'entropie de solution $S_{elec}^{[Be,H]} - S_{elec}^{Be}$ sera considérée comme négligeable.

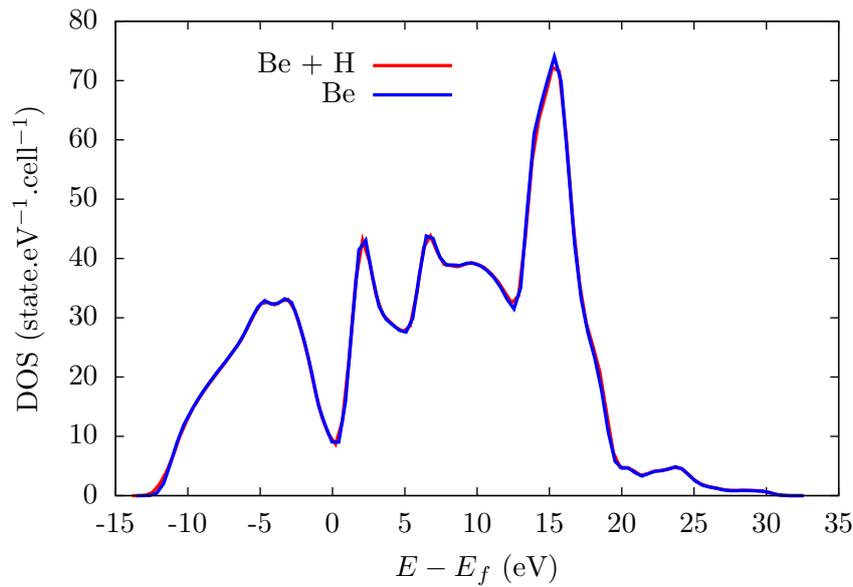


Figure 53 – Densité d'états électroniques du béryllium avec un atome d'hydrogène piégé dans un site BT et celle du béryllium sans défaut

Pour H_2 , la contribution électronique $S_{elec}^{H_2}$ est donnée par la relation avec la relation $k_B \ln(g)$ où g la dégénérescence qui vaut 1.

Les contributions rotationnelles, translationnelles et vibratoires à l'enthalpie du gaz sont reportées sur la figure 54, ainsi que les contributions vibrationnelles à l'enthalpie du solide, qui sont issues de calculs phonons.

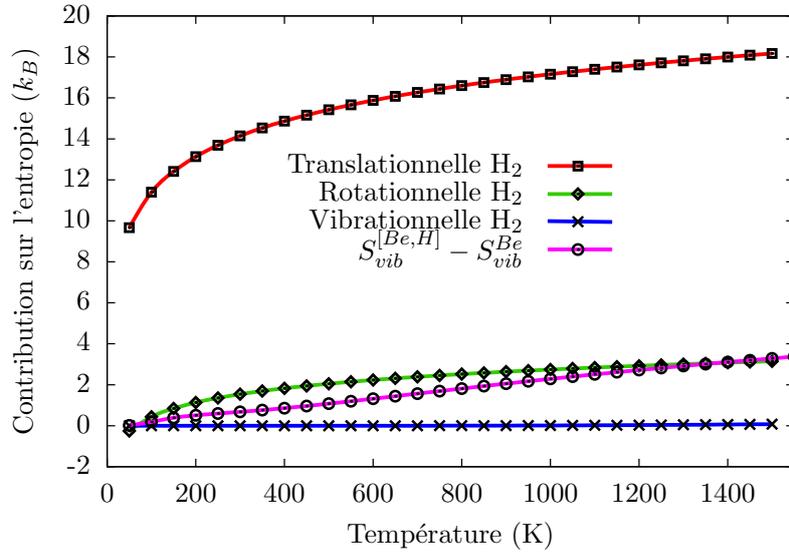


Figure 54 – Contributions rotationnelles, translationnelles et vibratoires sur l'entropie de $H_{2(g)}$ et contributions vibrationnelles à l'entropie du solide

L'entropie de solution (figure 55) varie peu entre 300 K et 1600 K autour d'une valeur de $-6,5 \times 10^{-4} \text{ eV.K}^{-1}$. La connaissance de $\Delta_{sol}S$ permet d'obtenir le pré-facteur S_0 dans la loi de Sieverts, qui s'exprime sous la forme suivante :

$$S_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{P_0}} \exp\left(\frac{\Delta_{sol}S}{k_B}\right) \quad (4.34)$$

avec P_0 la pression de référence égale à 1 bar et α le rapport du nombre total de sites d'insertion sur le nombre d'atomes de béryllium.

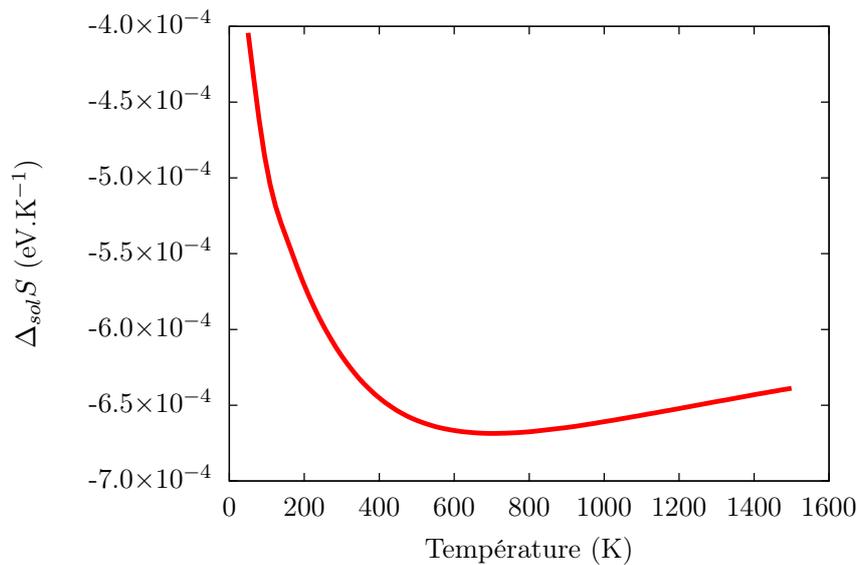


Figure 55 – Entropie de solution de l'hydrogène dans le béryllium en fonction de la température

Dans le cas présent, seuls les sites BT sont considérés pour déterminer α car ils sont les plus favorables vis-à-vis de leur occupation par l'hydrogène. Dans la maille primitive, il y a un site BT par atome de béryllium. Le terme α dans l'équation (4.34) est donc égal à 1. L'expression de la solubilité calculée pour l'hydrogène est :

$$X_H(T, P) = 4,5 \times 10^{-4} \sqrt{P} \exp \left[-\frac{1,71}{k_B T} \right] \quad (4.35)$$

Cette expression a été obtenue en effectuant un ajustement par une loi de Sieverts des données calculées, entre 500 et 1300 K, pour effectuer une comparaison avec les données expérimentales de Shapovalov *et al.* [113]. Elle est représentée pour différentes pressions en H₂ sur la figure 56.

La valeur d'enthalpie de solution calculée de l'ordre de 1,71 eV est beaucoup plus importante que celle reportée par Shapovalov *et al.* (0,17 eV) qui est considérée comme la plus fiable à l'issue de l'évaluation des données expérimentales. Comme cela a été mentionné précédemment, les valeurs de Shapovalov *et al.* ont été obtenues sur des échantillons de béryllium dont la pureté n'est pas caractérisée notamment en termes de quantités d'oxygène. Or il est établi que l'hydrogène possède une plus grande affinité avec l'oxyde de béryllium ($E_s = 0,8$ eV [116]) qu'avec le béryllium métallique.

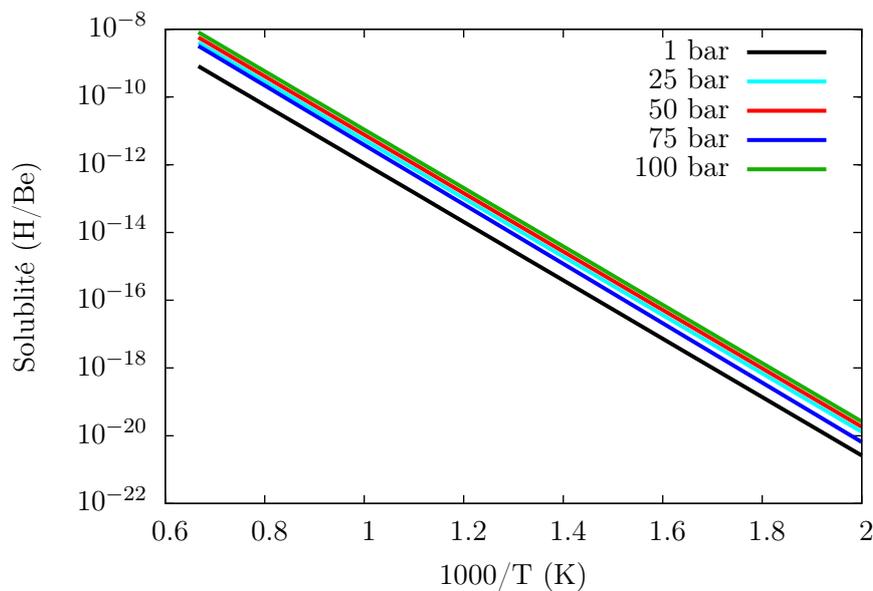


Figure 56 – Solubilité de l'hydrogène dans le béryllium pour différentes pressions

4.3.7 DISCUSSION

La valeur de l'enthalpie de solution de l'hydrogène dans le béryllium calculée ici est très importante puisqu'elle vaut 1,71 eV en comparaison avec celles d'autres métaux, comprises généralement entre -1.0 et 1.0 eV [103]. Les valeurs de E_s pour quelques métaux qui cristallisent dans la structure *hcp* sont reportées dans le tableau 22. Pour l'entropie de solution, la valeur de $7,71 k_B$ est cohérente avec les valeurs généralement obtenues pour d'autres métaux.

Mg	Sc	Y	Ti	Zr	Ru	Be (ce travail)
+0,22	-0,94	-0,85	-0,55	-0,66	+0,56	+1,71

Tableau 22 – Enthalpies de solution E_s (eV) pour des éléments de structure *hcp* [103]

Mg	Sc	Y	Ti	Zr	Ru	Be (ce travail)
-4	-7	-6	-7	-6	-5	-7,71

Tableau 23 – Entropies de solution $\Delta_{sol}S$ (en unités k_B) pour des éléments de structure *hcp* [103]

Quand l'enthalpie de solution de l'hydrogène est fortement positive, comme cela est le cas pour le béryllium, il est nécessaire d'imposer des pressions d'hydrogène moléculaire extrêmement élevées pour atteindre des concentrations d'hydrogène au sein du matériau, même très faibles. La figure 56 montre par exemple qu'une concentration $c_{H/Be}$ de 10^{-19} correspond à une pression d'équilibre d'hydrogène $P = 500$ bar à 500 K.

Dans le cas où la pression extérieure d'hydrogène est inférieure à la pression d'équilibre, les atomes d'hydrogène sont susceptibles de quitter l'échantillon jusqu'à ce que la pression extérieure soit égale à la pression d'équilibre.

Si ce retour vers la pression d'équilibre s'effectue à l'intérieur du matériau sans possibilité pour l'hydrogène de rejoindre l'atmosphère libre, ce mécanisme peut potentiellement conduire à la formation de bulles. Il est à noter que la formation de ces bulles s'effectue dans des conditions hors équilibre, c'est-à-dire hors de la situation dans laquelle l'échantillon est en équilibre avec la pression d'hydrogène d'équilibre. Autrement dit, la formation de bulles n'est possible que lorsque la pression d'hydrogène extérieure est inférieure à la pression d'équilibre.

C'est typiquement le cas dans un tokamak en fonctionnement nominal puisque la pression extérieure à laquelle sont soumises les parois en béryllium est nulle. Chernikov *et al.* [125] ont identifié la présence de ces bulles (figure 57) dans un échantillon de béryllium irradié par des ions deutérium d'énergie 3 keV à température ambiante à une fluence de $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$, et estimé la pression de ces bulles à une valeur de l'ordre de quelques GPa.

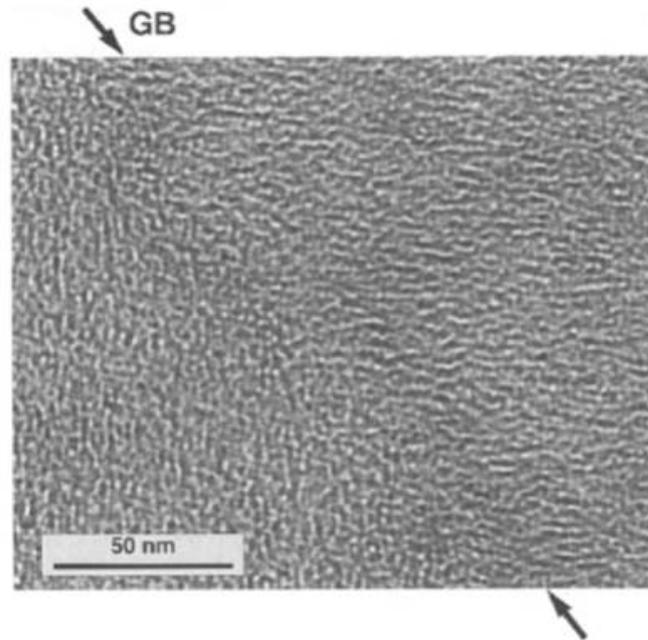


Figure 57 – Observations au MET de bulles dans du béryllium après irradiation à 300 K par des ions D d'énergie 3 keV à une fluence de $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ [125]

Le raisonnement précédent n'est strictement valable que si les défauts présents dans le matériau ne modifient pas le processus d'absorption de l'hydrogène. Ce n'est pas le cas du béryllium pour lequel le processus de solubilisation de l'hydrogène dans les sites BT sera montré comme plus favorable lorsqu'une lacune est présente à proximité de BT qu'en l'absence de défaut lacunaire. Pour une concentration donnée, la présence de lacunes dans le béryllium va favoriser la solubilisation et donc contribuer à diminuer la pression d'hydrogène d'équilibre et par voie de conséquence, à l'intérieur des bulles dans les situations où celles-ci pourraient se former.

4.4 INTERACTIONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LES DÉFAUTS

4.4.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Certains auteurs ont étendu leurs études au béryllium comprenant des lacunes et son interaction avec l'hydrogène [16, 18, 21, 22, 44] en utilisant la même méthodologie que pour le béryllium sans défaut (tableau 24).

Auteur	Fonctionnelle et méthode	Nombre d'atomes	Maillage en points k	Sites d'occupation stable dans BeV
Krimmel <i>et al.</i> [16]	LDA, LAPW	36	–	BT _V
Ganchenkova <i>et al.</i> [18]	PBE, PW-USPP	96	9×9×9	BT _V , T ₂
Allouche <i>et al.</i> [44]	PBE, PW-USPP	54	6×6×6	BT _V , T ₂
Zhang <i>et al.</i> [21]	PW91, PAW	96	5×5×5	BT _V , T ₂ , O _V

Tableau 24 – Sites d'occupation stables de l'hydrogène dans le béryllium obtenus par calculs DFT en présence d'une lacune

Les mêmes sites que précédemment (*cf.* paragraphe 4.2.1.1) ont été considérés de telle sorte que la nomenclature initiale peut être conservée avec en supplément l'indice V en référence à la présence d'une lacune (figure 58).

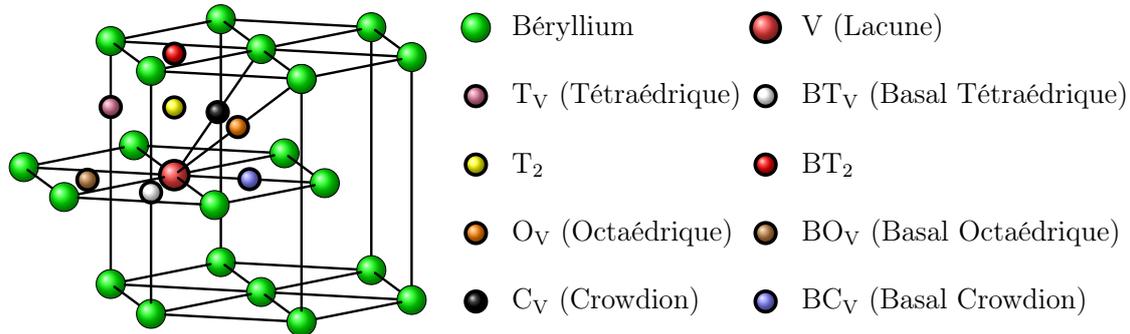


Figure 58 – Représentation schématique des sites interstitiels pouvant être potentiellement occupés par l'hydrogène dans la structure hexagonale compacte du béryllium au voisinage d'une lacune

Toutes les études montrent que l'atome d'hydrogène n'occupe pas le centre de la lacune. Pour Krimmel *et al.* [16], il occupe préférentiellement les sites de type basal tétraédrique au voisinage direct du défaut pouvant être assimilés à des sites BT_V. Un second type de site a été mis en évidence dans l'étude de Ganchenkova *et al.* [18] qui correspond aux sites tétraédriques positionnés au-dessus et en-dessous de la lacune, appelés T₂. Allouche *et al.* [44] décrivent également BT_V et T₂ comme étant les sites les plus stables pour l'insertion de l'hydrogène avec une approche similaire à celle utilisée par Ganchenkova *et al.* Les travaux les plus récents conduits par Zhang *et al.* [21] identifient deux sites supplémentaires qui sont les sites octaédriques (O) et leur projection dans le plan basal (BO), et ce, en opposition avec Ganchenkova *et al.* qui stipulent que BO est un point selle et O un site instable avec l'atome d'hydrogène se déplaçant dans le site T₂.

L'insertion de plusieurs atomes d'hydrogène dans une lacune a également été étudiée montrant que cinq atomes d'hydrogène peuvent être piégés au maximum dans une lacune [18, 21, 44].

Le processus conduisant à une configuration avec six atomes d'hydrogène apparaît comme étant endothermique et par conséquent est considéré comme défavorable.

Pour finir, il n'existe aucune étude sur les interactions bilacune-hydrogène dans le béryllium.

4.4.2 PIÉGEAGE D'UN ATOME D'HYDROGÈNE DANS UNE LACUNE

Dans le but d'étudier l'influence d'une lacune sur l'insertion de l'hydrogène dans le béryllium, la même méthodologie que précédemment est adoptée ici, excepté le fait qu'un atome de béryllium est préalablement retiré de la supercellule. Du fait de la présence de la lacune, certains sites d'insertion ne sont plus équivalents et des sites supplémentaires doivent donc être considérés. Les sites étudiés sont représentés sur la figure 58. Les sites initialement tétraédriques se subdivisent en deux sites T_2 localisés au-dessus et en-dessous de la lacune et en six sites T_V . Les projections des sites T_2 dans le plan basal sont appelés BT_2 . Les résultats obtenus sont résumés schématiquement sur la figure 59, avec en comparaison les résultats obtenus par Ganchenkova *et al.* [18], issus de la seule étude qui détaille les processus de relaxation de l'atome d'hydrogène inséré dans les sites précédents.

Dans le voisinage direct de la lacune, l'hydrogène est stable dans trois sites BT_V , T_2 et BO_V . À l'inverse, l'hydrogène n'est pas stable dans les sites T_V , C_V et BC_V puisque pour chaque cas, il se déplace vers un site BT_V . Il en va de même pour les sites O_V et BT_2 où l'hydrogène migre vers un site T_2 .

La stabilité de l'hydrogène dans les sites BT_V , T_2 et BO_V est ensuite analysée en calculant les modes de vibration de chaque système. Cette analyse montre que l'occupation de l'hydrogène dans un site BO_V est décrite par des fréquences imaginaires caractéristiques d'un état instable. Ceci implique que BT_V et T_2 sont les seuls sites stables pour l'hydrogène en présence d'une lacune, en bon accord avec Ganchenkova *et al.* [18] et d'autres études [21, 44]. Il est à noter que l'occupation du site O_V par l'hydrogène est considérée comme stable dans les travaux de Zhang *et al.* [21], contrairement aux résultats obtenus ici.

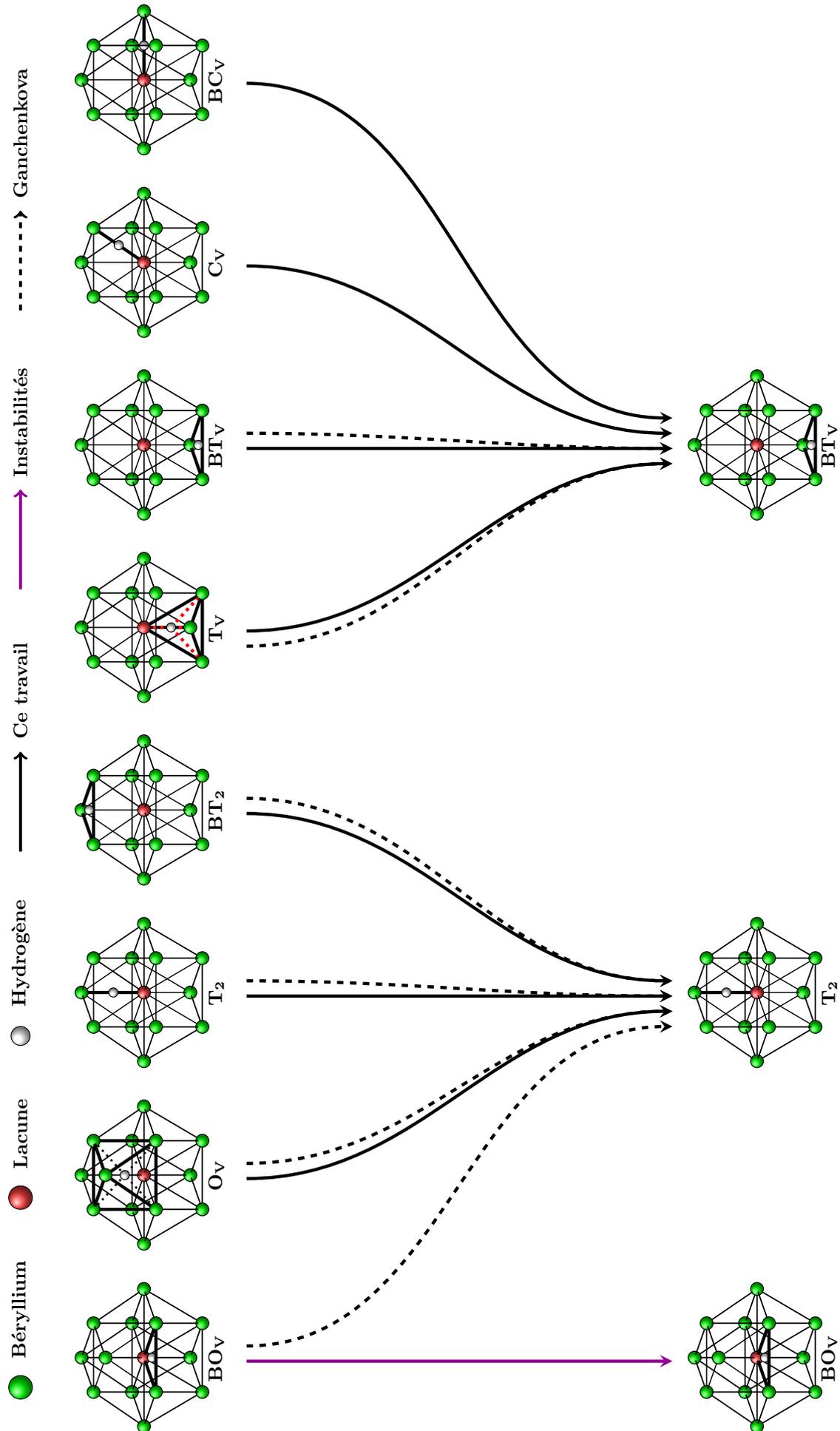


Figure 59 – Représentation schématique des résultats obtenus sur la stabilité de l'hydrogène dans les sites autour de la lacune. Les résultats issus de cette étude sont représentés en traits pleins et ceux de Ganchenkova *et al.* en pointillés

Cette étude a ensuite été élargie aux sites situés au-delà des atomes de béryllium premiers voisins de la lacune afin d'évaluer l'influence de celle-ci sur la stabilité de l'hydrogène. Les sites étudiés sont les suivants : BT' , BO' , BT'' , BO'' , BT''' dans le plan basal contenant la lacune et O'_{up} , BT'_{up} , O'' en-dehors du plan basal (figure 60).

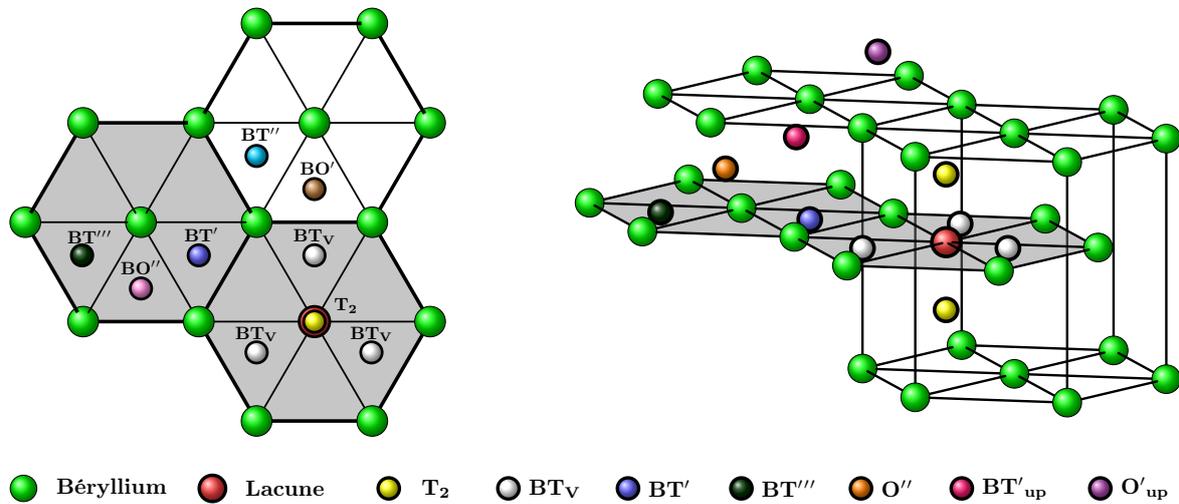


Figure 60 – Représentation schématique des sites potentiellement stables dans le béryllium avec une lacune suivant une vue de dessus (à gauche) et une vue de côté (à droite). Il est à noter que les sites O'_{up} , BT'_{up} , O'' ne sont pas représentés sur l'image de gauche par souci de lisibilité

Les notations $'$, $''$ et $'''$ sont choisies respectivement comme représentant le premier, second et troisième voisinages de la lacune tandis que la notation V désigne l'environnement direct de la lacune délimité par les atomes de béryllium premiers voisins. Les résultats de cette étude sont représentés schématiquement sur la figure 61.

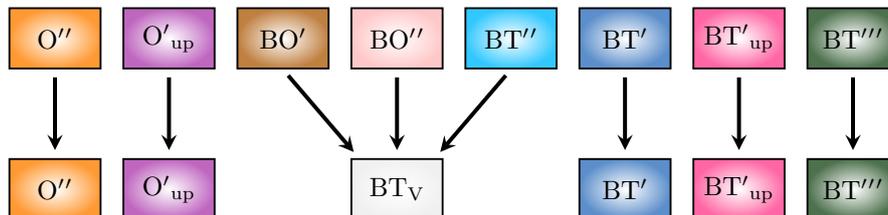


Figure 61 – Représentation schématique de la stabilité de l'hydrogène dans des sites éloignés de la lacune

Il en résulte que l'hydrogène est stable dans les sites BT' , O'' , BT''' , BT'_{up} et O'_{up} , contrairement aux sites BO' , BT'' , BO'' où l'hydrogène migre vers un site BT_V . Il est à noter que les sites BT'_{up} sont différents des sites BT' puisqu'ils ne correspondent pas réellement à des sites de type basal tétraédrique. Etant situés en-dehors du plan, ils sont assimilables à un intermédiaire entre les sites T et BT . L'occupation de ces sites par l'hydrogène est énergétiquement plus stable que pour les sites BT' .

Parmi tous les sites BT possibles, les sites BT'' sont les seuls pour lesquels l'occupation de l'hydrogène est instable en présentant néanmoins une spécificité : la relaxation de cette configuration est caractérisée par le déplacement d'un atome de béryllium (ou de la lacune) qui conduit l'hydrogène en BT_V . Ce mécanisme qui n'a jusqu'à présent pas été relaté dans la littérature, peut avoir de l'importance du point de vue des processus de désorption puisqu'il ne nécessite

pas d'énergie. Cela signifie que si l'hydrogène est piégé dans le site BT'' , l'énergie d'activation relative au mécanisme $BT'' \rightarrow BT_V$ étant nulle, ce processus est concurrentiel vis-à-vis des autres possibles.

Pour étudier plus en détail ce mécanisme, un atome d'hydrogène supplémentaire (H^B) a été ajouté en plus du premier hydrogène (H^A) afin de bloquer la migration de l'atome de béryllium. Ce deuxième atome a été ajouté dans les sites BT_V , T_2 et BT_V'' (figure 62). Ce dernier est situé dans l'environnement direct de la lacune mais à l'opposé de BT'' et T_2 . Pour chaque cas, les énergies obtenues ont été comparées à une configuration de référence décrite par un hydrogène en BT_V (H^A) et le second en BT''' (H^B), supposée représenter un hydrogène dans un site BT lointain (tableau 25).

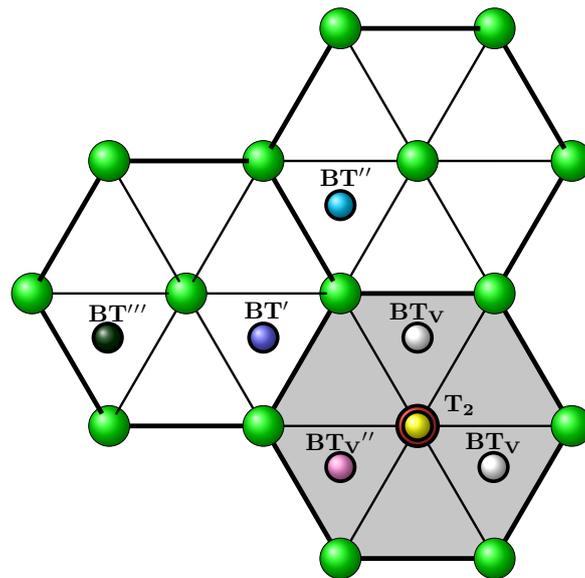


Figure 62 – Représentation des sites pouvant être occupés par les deux atomes d'hydrogène (H^A et H^B) dans l'analyse de BT'' , l'environnement autour de la lacune est représenté en gris

Site H^A	Site H^B	$E_{H^A/H^B} - E_{ref}$ (eV)	Remarques
BT_V	BT'''	–	Système de référence
BT''	BT_V	0,06	Moins stable
BT''	T_2	0,06	Moins stable
BT''	BT_V''	-0,18	Plus stable

Tableau 25 – Sites occupés par les deux atomes d'hydrogène (H^A et H^B) et différence d'énergie entre chacun des trois systèmes considérés avec le système de référence

Au regard des résultats obtenus, le système BT'' (H^A) + BT_V'' (H^B) apparaît être plus stable énergétiquement que celui de référence BT_V (H^A) + BT_V''' (H^B).

Cette étude préliminaire réalisée avec deux atomes d'hydrogène montre que, même si l'occupation d'un atome d'hydrogène n'est pas stable dans un site BT'' , ce dernier pourrait avoir un rôle non négligeable dans le cas où plusieurs atomes d'hydrogène seraient piégés.

Tous les sites stables obtenus dans cette étude sont positionnés sur la figure 63. La stabilité de l'hydrogène dans chacun des sites est évaluée au regard de son énergie de solution qui est définie à partir du béryllium contenant une lacune.

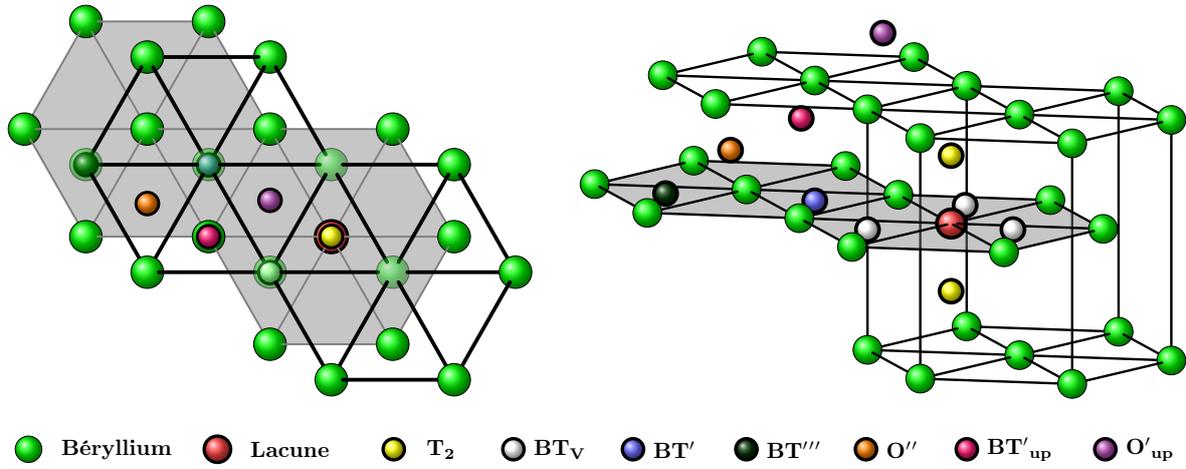


Figure 63 – Représentation schématique des sites stables au voisinage d'une lacune avec une vue de dessus (à gauche) et une vue de côté (à droite)

L'énergie de solution de l'hydrogène en présence d'une lacune tient compte de l'énergie nécessaire à la formation de celle-ci et s'écrit :

$$\Delta_{sol}E^{HV} = E(N - 1, 1V, 1H) - E(N - 1, 1V, 0H) - \frac{E(H_2)}{2} + \Delta_f E^{1V} \quad (4.36)$$

avec $E(N - 1, 1V, 1H)$ l'énergie de la supercellule contenant $N - 1$ atomes de béryllium, une lacune et un atome d'hydrogène, $E(N - 1, 1V, 0H)$ l'énergie de la supercellule contenant $N - 1$ atomes de béryllium et une lacune, $E(H_2)$ l'énergie de l'hydrogène moléculaire et $\Delta_f E^{1V}$ l'énergie de formation d'une lacune. La valeur de $N = 128$ a été choisie (*cf.* paragraphe 4.3.5).

Les énergies de solution associées à chacun des sites sont reportées dans le tableau 26. Elles valent respectivement 1,31 et 1,45 eV pour BT_V et T_2 et plus de 2 eV pour les sites BT'' , BT'_{up} , O'_{up} , O'' et BT''' .

Source	$\Delta_{sol}E$ (eV)						
	BT_V	T_2	BT'	BT'_{up}	O'_{up}	O''	BT'''
Ce travail ¹	1,31	1,45	2,40	2,38	2,59	2,54	2,44
Ganchenkova <i>et al.</i> ²	1,17	1,32	–	–	–	–	–
Zhang ³	1,25	1,40	–	–	–	–	–

¹ $\Delta_f E^{1V} = 0,87$ eV, ² $\Delta_f E^{1V} = 0,86$ eV [18], ³ valeurs incluant les corrections E_{ZPE} et $\Delta_f E^{1V} = 0,95$ eV [21].

Tableau 26 – Energies de solution de l'hydrogène dans les différents sites au voisinage de la lacune à 0 K en comparaison avec les études antérieures

L'accord avec les études antérieures pour les sites les plus stables BT_V et T_2 est satisfaisant. Toutefois, l'énergie ZPE qui n'a pas été prise en compte dans ce travail, a été considérée dans l'étude de Zhang *et al.* [21]. Ils montrent que cette correction varie de 0,03 à 0,1 eV, sans précision sur la nature du site sur lequel s'applique cette correction. La gamme de valeurs E_{ZPE} indiquée

par Zhang ne modifie pas l'ordre de stabilité des sites, à savoir BT_V plus stable que T_2 . L'énergie de solution de l'hydrogène dans un site BT diminue de 1,77 eV, dans le béryllium sans défaut, à 1,31 eV en présence d'une lacune.

Compte-tenu de ces calculs, il est attendu que la concentration en lacunes ait pour effet d'augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène dans le béryllium, même si $\Delta_{sol}E$ reste fortement positif, ce qui conduit en tout état de cause à des solubilités faibles. Néanmoins, en régime d'irradiation, le terme énergétique lié à la formation de la lacune dans l'équation (4.36) disparaît, conduisant à une réduction de 0,7 eV de l'énergie de solution pour l'ensemble des sites. La solubilisation des isotopes de l'hydrogène dans les parois d'ITER devrait donc être plus importante que celle en conditions d'équilibre.

Les interactions entre l'hydrogène et la lacune peuvent également être analysées en calculant l'énergie de ségrégation :

$$\Delta_{seg}E^{HV} = E(N-1, 1V, 1H) + E(N, 0V, 0H) - E(N-1, 1V, 0H) - E(N, 0V, 1H) \quad (4.37)$$

avec $E(N-1, 1V, 1H)$ l'énergie de la supercellule contenant $N-1$ atomes de béryllium, une lacune et un atome d'hydrogène, $E(N, 0V, 0H)$ l'énergie de la supercellule sans défaut, $E(N-1, 1V, 0H)$ l'énergie de la supercellule contenant $N-1$ atomes de béryllium et une lacune et $E(N, 0V, 1H)$ l'énergie de la supercellule avec un atome d'hydrogène piégé dans un site BT . La valeur de $N = 128$ a été choisie (*cf.* paragraphe 4.3.5).

Une valeur négative traduit une ségrégation favorable de l'hydrogène dans une lacune par rapport à la situation du béryllium sans défaut où l'hydrogène occupe un site BT . Les énergies obtenues pour chacun des sites au voisinage de la lacune sont présentées dans le tableau 27.

Sites	BT_V	T_2	BT'	BT'_{up}	O'_{up}	O''	BT'''
$\Delta_{seg}E$ (eV)	-1,24	-1,10	-0,14	-0,16	+0,05	0,00	-0,10

Tableau 27 – Energies de ségrégation de l'hydrogène dans les différents sites au voisinage de la lacune

Les énergies de ségrégation sont négatives pour tous les sites, à l'exception de O'_{up} et O'' . Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les sites BT_V et T_2 . Ces énergies valent respectivement -1,24 et -1,10 eV et sont beaucoup plus faibles en comparaison avec celles d'autres métaux comme le nickel et l'aluminium, comprises entre -0,2 et -0,3 eV [126]. Cela révèle une très forte interaction entre la lacune et l'hydrogène dans le cas du béryllium.

4.4.3 INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE L'HYDROGÈNE SUR LA FORMATION DES BILACUNES

Il a été montré dans le chapitre 3 que la formation de bilacunes dans le béryllium n'est pas un processus favorable à 0 K. En d'autres termes, les bilacunes sont instables par rapport à une configuration où deux monolacunes seraient séparées. L'influence de l'hydrogène sur la formation de bilacunes est étudiée ici, en supposant qu'une bilacune puisse être stabilisée par la présence d'un atome d'hydrogène.

Pour étudier la stabilisation des bilacunes par l'hydrogène, la réaction suivante est considérée : $V_1H + V_1 \rightarrow V_2H$, avec comme référence, l'atome d'hydrogène piégé dans une lacune. L'énergie de la réaction est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\Delta_r E^{V_2H} = E(N - 2, 2V, 1H) + E(N, 0V, 0H) - E(N - 1, 1V, 1H) - E(N - 1, 1V, 0H) \quad (4.38)$$

avec $E(N - 2, 2V, 1H)$ l'énergie de la supercellule contenant la bilacune et l'atome d'hydrogène, $E(N, 0V, 0H)$ l'énergie de la supercellule sans défaut, $E(N - 1, 1V, 1H)$ l'énergie de la supercellule avec un atome d'hydrogène au voisinage d'une monolacune et $E(N - 1, 1V, 0H)$ l'énergie totale de la supercellule contenant une monolacune. N a été choisi égal à 128.

Une valeur négative de cette énergie implique un processus de formation favorable de la bilacune considérée tandis qu'une valeur positive signifie que le groupement bilacune-hydrogène tend à se dissocier. Dans un premier temps, l'interaction bilacune - hydrogène est modélisée en considérant les configurations (a), (b), (c) et (d) (figure 64) avec les distances V-V les plus faibles ($\leq 3,55 \text{ \AA}$).

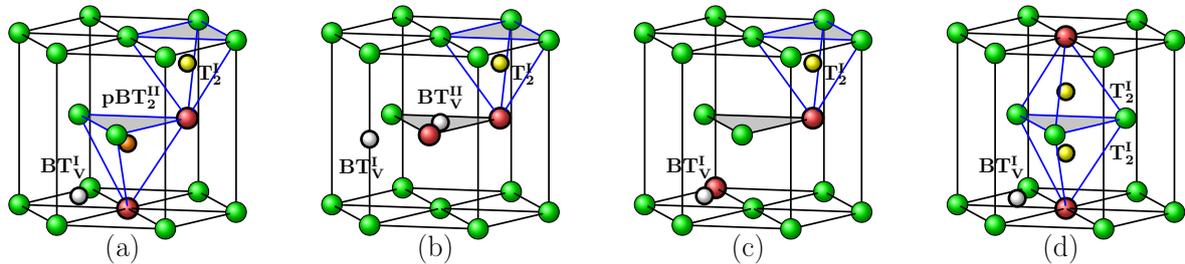


Figure 64 – Configurations des bilacunes (a), (b), (c) et (d) avec les sites BT_V et T_2 pouvant être occupés par un atome d'hydrogène

L'hydrogène est placé dans les sites de type T_2 et BT_V qui correspondent, comme cela a été montré précédemment, aux sites d'insertion les plus stables au voisinage d'une monolacune. En raison de la présence d'une bilacune correspondant à deux monolacunes, les sites T_2 ne sont plus équivalents, tout comme les sites BT_V en fonction de la présence d'une ou deux monolacunes dans leur voisinage direct. Cette distinction est faite avec la notation du site en question par $site^X$ telle que :

- Pour (a), les sites BT_V^I et T_2^I sont caractérisés par la présence d'une monolacune parmi les atomes premiers voisins. Lorsque l'hydrogène occupe les sites BT_V^II et T_2^II avec deux monolacunes dans le voisinage direct, celui-ci se déplace vers un site intermédiaire entre le site T et BT. Cette configuration est appelée $V_{ac} + pBT_2^II$.
- Pour (b), le site BT_V^II est entouré des deux monolacunes tandis BT_V^I n'est dans le voisinage que d'une seule.
- Pour (c) et (d), les sites ne sont entourés que d'une seule monolacune : BT_V^I et T_2^I .

Cette étude a ensuite été étendue aux trois autres configurations possibles (e), (f) et (g) avec des distances V-V plus élevées ($> 3,55 \text{ \AA}$) et chaque site entouré d'une seule lacune (figure 65).

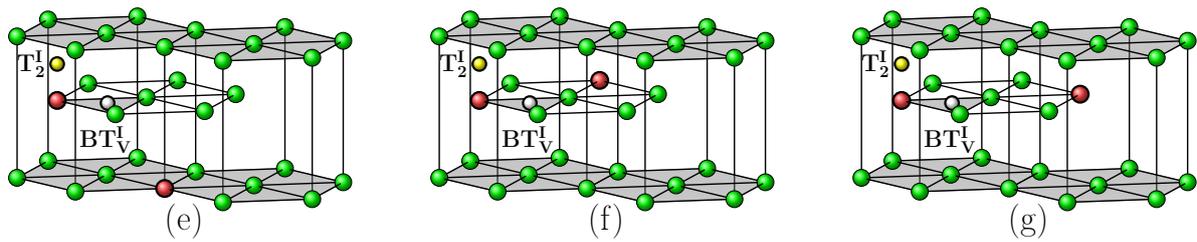


Figure 65 – Configurations des bilacunes (e), (f) et (g) avec les sites BT_V et T_2 pouvant être occupés par un atome d'hydrogène

Les résultats obtenus montrent que la formation de V_2H est favorable uniquement pour quatre systèmes bilacune-hydrogène avec une distance V-V $\leq 3,55 \text{ \AA}$ (tableau 28) :

- (a) + pBT_2^{II} , quel que soit la référence,
- (b) + BT_V^{II} ,
- (c) + T_2^I ,
- (d) + T_2^I .

Configuration bilacune	Distance V-V (\AA)	Position de l'hydrogène	V_1H de référence	$\Delta_r E^{V_2H}$ (eV)
(a)	2,20	BT_V^I	BT_V	0,21
(a)	2,20	T_2^I	T_2	0,32
(a)	2,20	pBT_2^{II}	BT_V	-0,25
(a)	2,20	pBT_2^{II}	T_2	-0,11
(b)	2,26	BT_V^I	BT_V	0,22
(b)	2,26	BT_V^{II}	BT_V	-0,22
(b)	2,26	T_2^I	T_2	0,06
(c)	3,15	BT_V^I	BT_V	0,17
(c)	3,15	T_2^I	T_2	-0,12
(d)	3,55	BT_V^I	BT_V	0,12
(d)	3,55	T_2^I	T_2	-0,20
(e)	3,88	BT_V^I	BT_V	0,07
(e)	3,88	T_2^I	T_2	0,11
(f)	3,91	BT_V^I	BT_V	0,10
(f)	3,91	T_2^I	T_2	0,08
(g)	4,52	BT_V^I	BT_V	0,08
(g)	4,52	T_2^I	T_2	0,23

Tableau 28 – Energies associées à la réaction : $V_1H + V_1 \rightarrow V_2H$

Les énergies de formation de V_2H sont les plus faibles pour les bilacunes (a)¹⁰ et (c). Par conséquent, ces systèmes apparaissent comme les plus favorables. Pour les bilacunes (a)¹¹, (b) et (d), les énergies de formation de V_2H sont du même ordre de grandeur et légèrement plus importantes que les précédentes. Pour une distance $V-V > 3,55 \text{ \AA}$, aucune bilacune ne peut être stabilisée par un hydrogène.

En conclusion, il faut tout d'abord rappeler que les configurations de type bilacune sont instables dans le béryllium à basse température. Les résultats présentés dans cette partie montrent toutefois que les bilacunes peuvent être stabilisées par la présence d'un atome d'hydrogène, ceci ayant été illustré pour quatre configurations.

4.4.4 PROCESSUS DE MULTI-PIÉGEAGE

Il a été montré que les monolacunes dans les métaux pouvaient contenir plusieurs atomes d'hydrogène [103]. C'est pourquoi les processus de multi-piégeage dans le béryllium ont été étudiés afin de déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène incorporables dans une lacune.

Pour ce faire, les sites d'occupation les plus stables ont progressivement été remplis par des atomes d'hydrogène. Ces sites déterminés précédemment sont par ordre de stabilité BT_V et T_2 . Les trois premiers atomes remplissent progressivement les trois sites BT_V autour de la lacune (cas VH_1 , VH_2 et VH_3). Puis le quatrième et le cinquième occupent les deux sites T_2 (cas VH_4 et VH_5).

Ce processus de remplissage qui est le plus favorable a également été mis en évidence par Ganchenkova *et al.* [18]. Enfin, le sixième hydrogène a été placé dans un site O_V , qui est alors devenu stable vis-à-vis de la situation avec un atome d'hydrogène (*cf.* paragraphe 4.4.2). Une illustration des sites occupés dans le cas du multi-piégeage est donnée sur la figure 66.

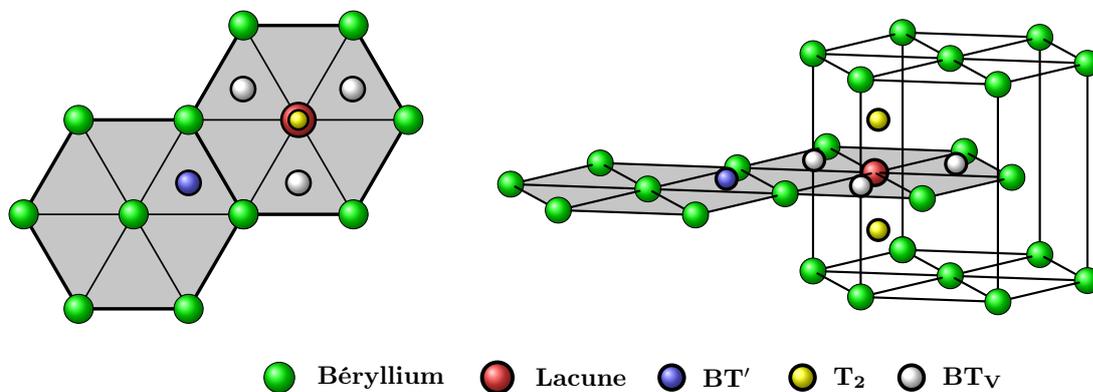


Figure 66 – Représentation des sites d'intérêt pour le multi-piégeage : BT_V , BT' et T_2

10. Système de référence pour (a) + pBT_2^{II} , l'atome d'hydrogène dans un site BT_V .

11. Système de référence pour (a) + pBT_2^{II} , l'atome d'hydrogène dans un site T_2 .

Pour chacun des systèmes, le calcul de l'énergie de réaction correspondant au déplacement du n -ième atome d'hydrogène depuis une position de type BT vers la lacune contenant déjà $(n - 1)$ atomes d'hydrogène a été réalisé. Cette énergie de réaction¹², appelée ici énergie de piégeage, est définie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Delta_{piég} E(n) = & E(N - 1, 1V, VH_n) - E(N - 1, 1V, VH_{n-1}) \\ & + E(N, 0V, 0H) - E(N, 0V, H^{BT}) \end{aligned} \quad (4.39)$$

avec :

- $E(N - 1, 1V, VH_n)$ l'énergie de la supercellule avec une lacune contenant n atomes d'hydrogène,
- $E(N - 1, 1V, VH_{n-1})$ l'énergie de la supercellule avec une lacune contenant $n - 1$ atomes d'hydrogène,
- $E(N, 0V, 0H)$ l'énergie de la supercellule sans défaut,
- $E(N, 0V, H^{BT})$ l'énergie de la supercellule sans défaut avec un atome d'hydrogène placé dans un site BT.

Une énergie négative signifie que le processus est exothermique et par conséquent favorable. Ces énergies de piégeage rassemblées dans le tableau 29 sont classées en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène n incorporés dans la lacune.

VH _{n}	$\Delta_{piég} E(n)$ (eV)			
	Ce travail ¹	Ganchenkova <i>et al.</i> ¹	Zhang <i>et al.</i> ²	Allouche <i>et al.</i> ³
VH ₁	-1,24	-1,27	-1,08	-0,85
VH ₂	-1,11	-1,08	-0,96	-0,85
VH ₃	-0,98	-0,92	-0,81	-0,99
VH ₄	-0,67	-0,71	-0,33	-0,92
VH ₅	-0,47	-0,42	-0,44	-0,94
VH ₆	0,24 ⁴	–	0,40 ⁵	0,39 ⁶

Système de référence : ¹ H^{BT} dans le béryllium sans défaut dans cette thèse et dans l'étude de Ganchenkova *et al.* [18], ² H incorporé au voisinage d'une lacune [21], ³ éloigné de VH _{$n-1$} [44].

Le sixième hydrogène est situé dans le site : ⁴ O_V, ⁵ O' [21], ⁶ V (centre de la lacune) [44].

Tableau 29 – Energies relatives au multi-piégeage en comparaison avec les études antérieures

Les résultats obtenus montrent que les énergies de piégeage sont négatives jusqu'à $n = 5$ et augmentent en fonction du nombre d'atomes implantés. Le processus le plus favorable est le mécanisme pour un seul hydrogène (VH₁). A partir de six atomes d'hydrogène (VH₆), l'énergie devient positive, caractéristique d'un processus non favorable. Ainsi l'incorporation de plusieurs atomes d'hydrogène dans une lacune est énergétiquement favorable jusqu'à cinq unités. Ceci est en bon accord avec les données obtenues dans d'autres études avec néanmoins certains écarts à souligner entre les valeurs, comme le montre la figure 67.

¹². Cette grandeur représente aussi l'énergie de ségrégation (*cf.* paragraphe 4.4.2) appliquée au cas du multi-piégeage.

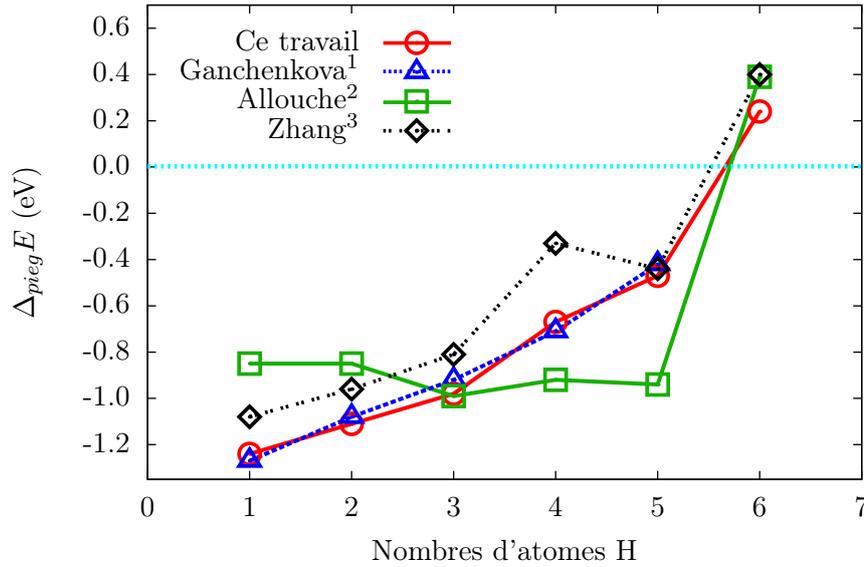


Figure 67 – Comparaison des énergies de piégeage en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène incorporés dans la lacune entre les différentes études : ¹ [18], ² [44] et ³ [21]

Ces différences peuvent s'expliquer par le système de référence utilisé dans les différentes études pour calculer les énergies de piégeage :

- L'énergie de piégeage doit être évaluée en tenant compte de l'énergie de solution de l'hydrogène dans un site BT^* . La question est de savoir quel doit être l'environnement de ce site.
- Allouche *et al.* [44] considèrent la réaction suivante : $BeVH_{n-1}H^{BT^*} \rightarrow BeVH_n$. Cela signifie que le n -ième hydrogène qui s'apprête à être implanté est initialement situé dans le voisinage de la lacune avec $n - 1$ atomes d'hydrogène déjà incorporés.
- Toutefois, il peut être envisagé que cet atome d'hydrogène soit situé dans un site très éloigné de la lacune de telle sorte qu'il ne subisse pas son influence, ni celle des autres atomes incorporés. Cette approche a été utilisée par Zhang *et al.* [21] avec la réaction suivante : $BeVH^{BT^*} + BeVH_{n-1}H^{BT'}$ \rightarrow $BeVH_n + BeV$.

Le choix du BT^* est alors important puisqu'il influence directement les valeurs. En effet, dans ce travail, l'influence sur les énergies est de l'ordre de 36-44 meV en considérant BT' plutôt que BT''' . Pour s'affranchir de cela, le processus $BeH^{BT} + BeVH_{n-1} \rightarrow BeVH_n + Be$ a été considéré avec l'hydrogène situé initialement en BT dans le béryllium sans défaut. C'est pourquoi les valeurs calculées dans cette étude sont relativement plus proches de celles obtenues par Zhang *et al.* [21]. Ceci est confirmé par les résultats obtenus par Ganchenkova *et al.* [18] qui sont très proches et utilisent la même démarche.

Par ailleurs, une singularité est observée pour le cas VH_4 dans l'étude de Zhang *et al.* [21] en comparaison à ce travail et celui de Ganchenkova *et al.* [18]. L'occupation du quatrième atome d'hydrogène ne se fait pas dans un site T_2 mais dans la projection dans le plan basal en-dessous de celui de la lacune, correspondant à un site BT_2 (figure 58). Cela explique le caractère non monotone de la courbe énergétique de Zhang *et al.* [21] uniquement pour VH_4 . Au regard des valeurs dans le tableau 29, l'occupation du quatrième atome d'hydrogène apparaît être plus favorable en T_2 plutôt qu'en BT_2 et le résultat associé par conséquent plus pertinent. Ce raisonnement s'applique également à VH_6 où l'occupation du sixième hydrogène est plus favorable en O_V plutôt qu'en O' de 0,13 eV selon les calculs réalisés dans cette étude.

4.5 CONCLUSIONS

Dans cette section, la stabilité de l'hydrogène a été étudiée dans le béryllium sans défaut et au voisinage d'une lacune. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- Les sites d'occupation pour l'hydrogène dans le béryllium sans défaut sont les sites de type basal tétraédrique (BT) et octaédriques (O), le premier étant le site d'insertion le plus favorable.
- Le calcul des énergies de solution pour chacun des sites montre que la solubilité de l'hydrogène dans le béryllium est très faible, et ce en accord avec les données expérimentales.
- Le piégeage de l'hydrogène dans une lacune s'effectue dans les sites BT_V et T_2 , les sites octaédriques devenant stables à partir du deuxième voisinage de la lacune.
- La solubilité de l'hydrogène dans le béryllium est favorisée par la présence de lacunes mais reste quoi qu'il en soit relativement faible.

Ces résultats sont cohérents, d'une part, avec les études antérieures quant aux sites d'occupation stables de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et dans l'environnement direct de la lacune et, d'autre part, avec les résultats expérimentaux qui montrent des valeurs faibles de solubilité.

Une étude préliminaire concernant les interactions bilacune-hydrogène et leur formation a également été présentée. Les résultats obtenus prédisent une stabilisation des bilacunes dans le béryllium par la présence d'hydrogène pour certaines configurations.

Enfin, le processus de multi-piégeage a aussi été étudié, montrant que l'introduction de plusieurs atomes d'hydrogène dans une lacune est énergétiquement favorable jusqu'à cinq unités. Ces constatations sont cohérentes avec les études antérieures et confirment que ce processus doit être considéré dans les mécanismes de rétention et de désorption de l'hydrogène dans le béryllium.

Chapitre 5

Diffusion de l'hydrogène dans le béryllium

Ce chapitre présente, d'une part, les connaissances acquises au cours de la revue bibliographique des données obtenues tant par l'expérience que par le calcul et, d'autre part, les résultats obtenus concernant les processus de diffusion, de piégeage et de désorption de l'hydrogène dans le béryllium. Les coefficients de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans le béryllium ont pu être estimés par deux approches, l'une analytique, l'autre par des simulations de type Monte-Carlo cinétique. Les spectres de thermo-désorption (TDS) obtenus à l'IEK-4 à Jülich y sont également présentés ainsi que leur simulation par le biais d'un modèle couplant mécanismes de réaction et de diffusion (CRDS) et l'intégration des données DFT obtenues au cours de cette étude.

Sommaire

5.1	Introduction	147
5.2	Diffusion dans le béryllium	148
5.2.1	Revue bibliographique	148
5.2.2	Détermination des énergies d'activation de diffusion	152
5.2.3	Estimation du coefficient de diffusion	153
5.3	Piégeage dans les lacunes	160
5.3.1	Revue bibliographique	160
5.3.2	Détermination des énergies d'activation de piégeage	161
5.3.3	Détermination des énergies d'activation de multi-piégeage	168
5.4	Mesures de désorption de l'hydrogène depuis le béryllium	171
5.4.1	Introduction aux spectres TDS	171
5.4.2	Spectres TDS obtenus	172
5.5	Modèle CRDS	176
5.5.1	Description générale	176
5.5.2	Modèle CRDS avec prise en compte du multi-piégeage	178
5.5.3	Perspectives	183
5.6	Conclusions	185

5.1 INTRODUCTION

Le coefficient de diffusion constitue une grandeur représentative des processus dynamiques qui se déroulent dans la matière. Dans le contexte de cette thèse, il est important d'étudier la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium. D'un point de vue macroscopique, les processus de diffusion se manifestent par un transport de matière résultant d'un gradient de concentration existant. La première loi de Fick permet de relier le flux d'hydrogène $\vec{J}_{H/Be}$ au gradient de concentration molaire de H dans Be, $\vec{\nabla}c_{H/Be}$, avec l'équation suivante :

$$\vec{J}_{H/Be} = -D_{H/Be} \vec{\nabla}c_{H/Be} \quad (5.1)$$

où $D_{H/Be}$ est le coefficient de diffusion de H dans Be, usuellement exprimé en $m^2.s^{-1}$.

L'objectif de la section suivante est de présenter les résultats les plus remarquables obtenus par l'expérience et par simulation concernant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium et les processus induisant son piégeage/dépiégeage dans une lacune, comme l'illustre la figure 68.

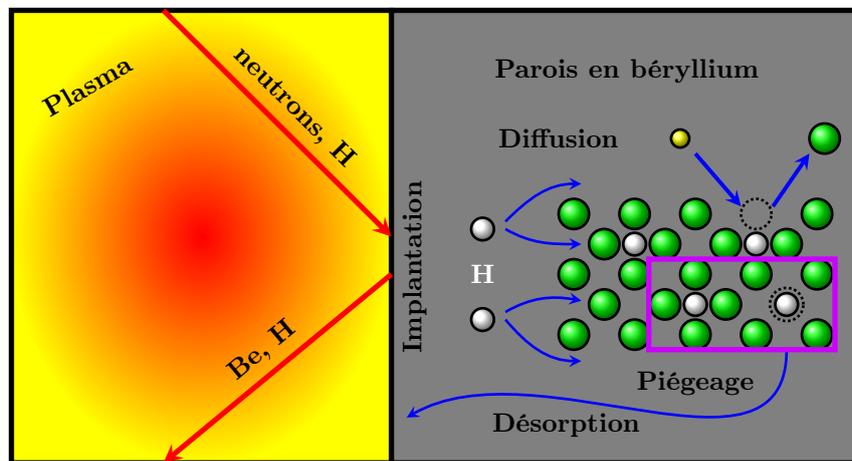


Figure 68 – Représentation schématique des processus de diffusion et de piégeage/dépiégeage de l'hydrogène dans les parois en béryllium d'ITER

5.2 DIFFUSION DANS LE BÉRYLLIUM

5.2.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

5.2.1.1 Coefficients de diffusion expérimentaux

Les expériences montrent que la diffusion des isotopes de l'hydrogène (H, D ou T) dans Be est un processus thermiquement activé, pour lequel la dépendance en température du coefficient de diffusion $D_{H/Be}$ peut être exprimée sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$D_{H/Be}(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

où E_{diff} représente l'énergie d'activation du processus de diffusion, D_0 un facteur pré-exponentiel, T la température et k_B la constante de Boltzmann.

Les paramètres D_0 et E_{diff} sont généralement déterminés par des mesures du coefficient de diffusion D à différentes températures. Plusieurs études expérimentales relatives à la diffusion de H, D et T dans le béryllium ont été réalisées avec différentes méthodes d'implantation et de caractérisation. Les conditions expérimentales de ces études et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 30.

Deux techniques sont principalement utilisées pour introduire l'isotope de l'hydrogène dans le béryllium :

- Implantation ionique avec l'utilisation d'un dispositif qui accélère et sépare les ions selon leur masse. Des énergies de quelques keV à 100 keV permettent une implantation des ions sur des profondeurs allant de 100 à plusieurs milliers d'angströms.
- Introduction de l'isotope après mise en équilibre de l'échantillon avec une atmosphère contenant le gaz H_2 , D_2 ou T_2 selon l'isotope étudié.

Après implantation de l'hydrogène, le coefficient de diffusion peut être déterminé à l'aide de deux méthodes :

- Des expériences de thermo-désorption réalisées pour différentes rampes de température afin de provoquer la désorption de l'hydrogène dont la quantité est mesurée. La cinétique de diffusion est caractérisée par un profil de diffusion $c(x, t)$, dont l'expression analytique est connue par résolution de la seconde loi de Fick, les conditions initiales et finales étant définies par l'expérience. Le coefficient de diffusion D pour une température donnée est calculé à partir des profils expérimentaux. Ce processus est répété pour différentes températures et permet d'extraire D_0 et E_{diff} .
- Obtention du coefficient de diffusion de manière indirecte en mesurant le processus de perméation à travers une couche de béryllium. En s'appuyant directement sur la première loi de Fick et la loi de Sieverts, comme détaillé dans le chapitre consacré à la solubilité, la quantité mesurée d'hydrogène ayant diffusé à travers la couche permet d'accéder au coefficient de perméabilité du gaz et donc à son coefficient de diffusion.

Tableau 30 – Détermination du coefficient de diffusion de H, D et T dans le béryllium

	Gamme de température (K)	Pureté de l'échantillon (%)	Technique d'implantation	Espèce diffusante	D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{diff} (eV)	Quantification
Bentley <i>et al.</i> [105]	1073-1173	Be distillé 99,9	Irradiation	H ⁺	$5,04 \times 10^{-8*}$	1,38*	Dimensions des bulles
Pemslar <i>et al.</i> [106]	1123-1173	Be distillé 99,97	Irradiation	H ⁺	$2,03 \times 10^{-7*}$	1,38*	Dimensions des bulles
Jones <i>et al.</i> [112]	673-1173	–	Mise à l'équilibre	T ₂	$(2,95 \pm 1,41) \times 10^{-11}$	$0,191 \pm 0,021$	Mesure du gaz relâché
Kizu <i>et al.</i> [117]	770-1000	–	Mise à l'équilibre	H ₂	$1,3 \times 10^{-8}$	0,51	Perméation
Kizu <i>et al.</i> [118]	735-1000	< 99,1	Mise à l'équilibre	H ₂	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-7}$	$0,61 \pm 0,21$	Perméation
Billone <i>et al.</i> [127]	573-873	–	Irradiation	T ⁺	$1,73 \times 10^{-9}$	0,19	–
	>873	–	Irradiation	T ⁺	$1,35 \times 10^{-10}$	0	–
Abramov <i>et al.</i> [128]	620-775	99,8	Mise à l'équilibre	D ₂	$6,7 \times 10^{-9}$	0,29	Perméation
	620-775	99	Mise à l'équilibre	D ₂	$8,0 \times 10^{-9}$	0,36	Perméation
Macaulay <i>et al.</i> [116]	–	–	Mise à l'équilibre	D ₂	8×10^{-9}	0,36	Thermo-désorption
Baldwin <i>et al.</i> [129]	573-1173	81 TD	Irradiation	T ⁺	$1,7 \times 10^{-11}$	0,04	CRDS ¹
	573-1173	99 TD	Irradiation	T ⁺	$1,6 \times 10^{-10}$	$0,10 \pm 0,03$	CRDS ¹
	573-1173	100 TD	Irradiation	T ⁺	$1,4 \times 10^{-10}$	0,12	CRDS ¹
Boivin <i>et al.</i> [130]	–	99,5	Irradiation	H ⁺	$1,0 \times 10^{-2}$	0,3	Thermo-désorption
Kéroack <i>et al.</i> [131]	–	99,4	Irradiation	D ⁺	$(8,0 \pm 1,0) \times 10^{-8}$	$0,32 \pm 0,02$	Thermo-désorption
Tazhibavaeva <i>et al.</i> [132]	673-873	98	Mise à l'équilibre	D ₂	$9,0 \times 10^{-12}$	0,15	Perméation

* Paramètres caractéristiques du coefficient de diffusion recalculés à partir des diffusivités effectives $\ln(D) = \ln(D_0) - E_{diff}/k_B T$,¹ modèle couplé d'équations de réaction et de diffusion.

La diffusion du tritium dans le béryllium a d'abord été étudiée par Jones *et al.* [112] après implantation de tritium dans du béryllium pendant plusieurs jours et pour des températures comprises entre 673 et 1173 K. Puis les taux de relâchement du tritium ont été mesurés pour différentes rampes de température. Le coefficient de diffusion a été extrait à partir des mesures à l'aide d'un modèle. Ni la pureté de l'échantillon de béryllium ni la couche d'oxyde n'est spécifiée dans l'étude.

Macaulay *et al.* [115] montrent que le relâchement de tritium ne serait pas uniquement gouverné par sa diffusion dans le béryllium mais aussi par la recombinaison des atomes de tritium à la surface (T-T), d'une part, et par la diffusion de vapeur d'eau tritiée (HTO) et de gaz tritié (T₂ et HT) à travers la couche d'oxyde BeO, d'autre part.

Les valeurs obtenues par Jones *et al.* [112], notamment la valeur du pré-facteur D_0 , ont été ré-évaluées par Billone *et al.* [127] qui obtiennent une valeur plus faible de D_0 en considérant le modèle de Jones et Gibsons *et al.* [112] mais avec une épaisseur d'échantillon plus faible (pour tenir compte de la couche d'oxyde).

En utilisant la technique par perméation, Abramov *et al.* [128] mesurent le coefficient de diffusion du deutérium dans deux échantillons de béryllium de qualité "*high-grade*" et "*extra-grade*" présentant des puretés respectives de 99 et 99,8%. Ces données sont généralement considérées comme les plus fiables en raison des taux de pureté des échantillons utilisés et de la prise en compte de la couche d'oxyde à la surface des échantillons dans les analyses. La couche d'oxyde est supposée agir comme une barrière face au processus de perméation. En modélisant la perméation d'un système multicouche, Abramov *et al.* [128] calculent les coefficients de diffusion du deutérium en éliminant l'impact de l'oxyde BeO dont l'épaisseur est évaluée par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). En reprenant la démarche d'Abramov, les coefficients de diffusion dans Be et BeO ont été recalculés par Pisarev [119]. Les valeurs obtenues pour Be sont similaires à celles obtenues par Abramov *et al.* [128] confirmant la validité de cette étude tandis que les valeurs obtenues pour BeO sont en très bon accord avec les valeurs obtenues par Fowler *et al.* [133].

Tazhibaeva *et al.* [132] prennent également en compte l'effet de la couche d'oxyde dans leurs mesures en considérant la perméabilité d'un système multicouche. Les valeurs obtenues sont plus faibles que celles reportées par Abramov *et al.* [128] pour des températures similaires.

Macaulay *et al.* [116] examinent également la diffusion du deutérium dans le béryllium et obtiennent des résultats très proches de ceux obtenus par Abramov *et al.* [128].

D'autres expériences par perméation sont réalisées par Kizu *et al.* [117, 118] qui obtiennent un pré-facteur proche de celui reporté par Abramov *et al.* [128] mais une énergie d'activation plus importante.

Avec une méthode différente, un coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène dans le béryllium est reporté par Bentley *et al.* [105] puis par Pemsler *et al.* [106] qui mesurent, pour différentes températures, les dimensions des zones appauvries en hydrogène autour des agglomérats de bulles dans le béryllium après irradiation. Comme pour les mesures de Jones *et al.* [112], la fiabilité des résultats obtenus dans ces deux études est difficilement quantifiable puisque ni la pureté de l'échantillon ni l'épaisseur de la couche d'oxyde ne sont spécifiées. De plus, un inconvénient important des techniques par implantation ionique réside dans la formation simultanée de défauts induits par l'irradiation, ayant une influence sur les mesures. Il est à noter que Bentley *et al.* [105] et Pemsler *et al.* [106] reportent les valeurs les plus élevées pour l'énergie d'activation (1,38 eV).

Des valeurs beaucoup plus faibles pour l'énergie d'activation sont obtenues dans une première étude conduite par Billone *et al.* [127] par désorption du tritium dans du béryllium irradié, puis dans une seconde étude par Baldwin et Billone [129] où trois échantillons de densités différentes ont été utilisés. Les résultats obtenus sont très proches de ceux obtenus par Abramov *et al.* [128], notamment de ceux issus de l'échantillon de qualité "*extra-grade*".

Après implantation ionique puis thermo-désorption avec laser, Boivin et Terreault [130] puis Keroack et Terreault [131] obtiennent les coefficients de diffusion les plus élevés par thermo-désorption avec un laser.

En conclusion, les mesures reportées par Abramov et Kizu [117, 118, 128] font apparaître une certaine cohérence quant aux énergies d'activation qui sont du même ordre de grandeur, même si une certaine disparité est à noter (figure 69), allant de 10^{-12} à 10^{-10} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $1000/T = 1,4 \text{ K}^{-1}$. Cette disparité est liée à la prise en compte difficile de la couche d'oxyde dans l'interprétation des expériences.

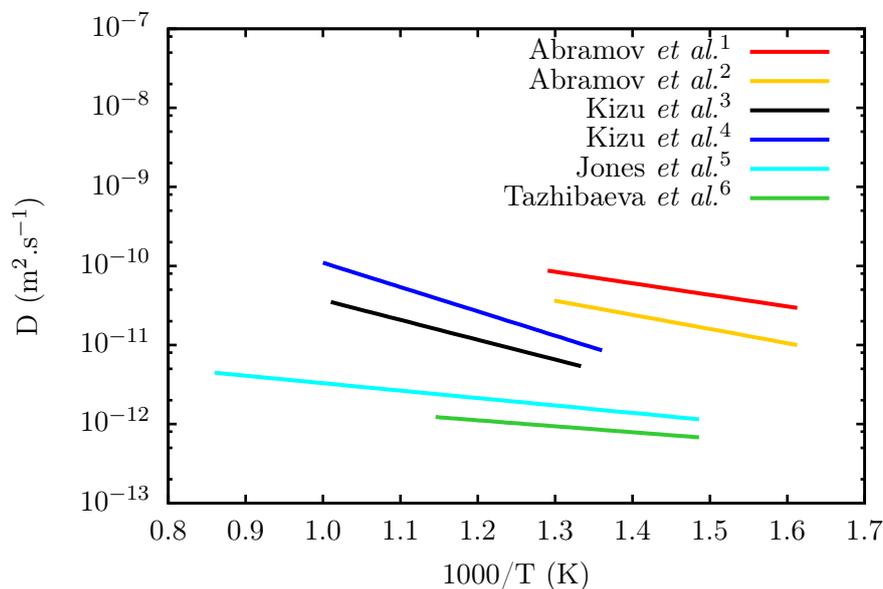


Figure 69 – Coefficients de diffusion expérimentaux : ¹ [128] Be "*extra-grade*", ² [128] Be "*high-grade*", ³ [117], ⁴ [118], ⁴ [112], ⁵ [112], ⁶ [132]

5.2.1.2 Barrières énergétiques

Les chemins de diffusion de l'hydrogène dans le béryllium, à l'échelle atomique, peuvent être étudiés par calculs de structure électronique. Pour ce faire, des profils énergétiques comme celui représenté schématiquement sur la figure 70 sont déterminés. La connaissance d'un tel profil requiert de calculer les barrières d'énergie des processus mis en jeu dans la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium, en particulier :

- E_{diff} qui correspond à l'énergie d'activation de diffusion,
- $E_{piég}$ l'énergie nécessaire pour piéger un atome d'hydrogène dans un site donné autour de la lacune,
- à l'inverse, $E_{dépiég}$ l'énergie requise pour qu'un atome d'hydrogène quitte ce site.

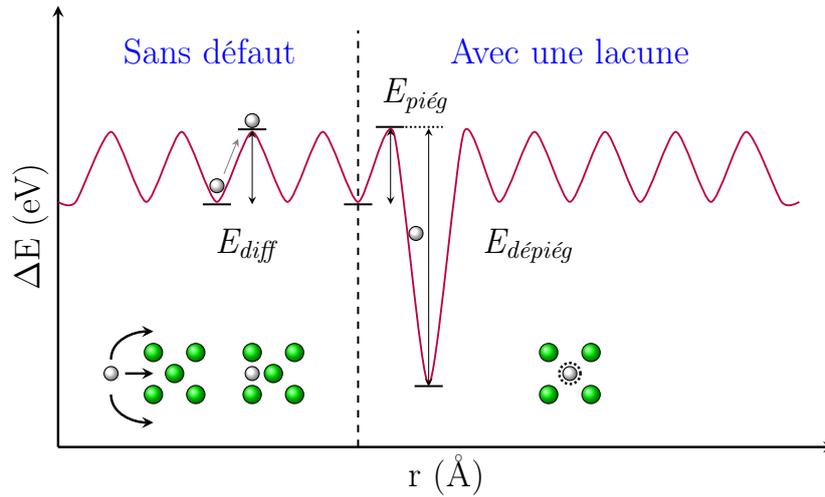


Figure 70 – Représentation schématique du profil énergétique des processus gouvernant le comportement de H dans le béryllium sans défaut et au voisinage d'une lacune

Ganchenkova *et al.* [18], et ce en accord avec d'autres études [19, 20, 44], montrent que le chemin de migration le plus favorable implique des sauts successifs entre les sites BT et O avec une barrière effective E_{diff} de 0,38 eV de BT à O, d'une part, et 0,16 eV de O à BT, d'autre part.

D'autres chemins, faisant intervenir un site BO, ont été étudiés tels que $O \rightarrow BO \rightarrow O$ et $BT \rightarrow BO \rightarrow BO$ mais avec des barrières d'activation plus élevées (0,6 et 0,8 eV respectivement [18]), ou en faisant intervenir un site C avec $O \rightarrow C \rightarrow O$ et $BT \rightarrow C \rightarrow BT$ (0,53 et 0,73 eV respectivement [20]).

5.2.2 DÉTERMINATION DES ÉNERGIES D'ACTIVATION DE DIFFUSION

Il s'agit ici d'étudier la partie dynamique, autrement dit de déterminer la diffusion entre tous les sites stables obtenus précédemment (*cf.* chapitre 4), que ce soit dans le béryllium sans défaut et au voisinage d'une lacune. Pour étudier le comportement diffusif de l'hydrogène, la méthode CI-NEB, présentée dans le chapitre 2, a été utilisée pour déterminer les barrières énergétiques (E_{diff} , $E_{piég}$ et $E_{dépiég}$).

Tout d'abord, dans le cas du béryllium sans défaut, l'hydrogène diffuse par une succession de sauts entre les sites BT et O avec une barrière d'activation de 0,39 eV associée au chemin $BT \rightarrow NBT \rightarrow O$ avec le point selle appelé NBT, d'une part, et 0,19 eV pour $O \rightarrow NBT \rightarrow BT$ avec le même point selle, d'autre part. Les chemins $BT \rightarrow BT$ et $O \rightarrow O$ sont également considérés en présence des sites C et BO en tant que points selle sur les chemins. Les énergies d'activation associées à chacun des chemins de diffusion sont reportées dans le tableau 31.

Chemin				Ce travail	Ganchenkova <i>et al.</i> [18]	Zhang <i>et al.</i> [20]	
BT	→	NBT	→	O	0,39	0,38	0,40
O	→	NBT	→	BT	0,19	0,19	0,20
BT	→	BO	→	BT	0,80	0,80	–
BT	→	C	→	BT	0,69	–	0,73
O	→	BO	→	O	0,58	0,60	0,61
O	→	C	→	O	0,50	–	0,53

Tableau 31 – Energies d'activation de diffusion (en eV) obtenues par calculs NEB et comparaison avec les données de la littérature

Le chemin de diffusion BT → NBT → O est caractérisé par les barrières énergétiques les plus faibles. Il est, par conséquent, le plus favorable. Cela implique que ce chemin intervient dans le mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le béryllium en bon accord avec la littérature [18,20].

5.2.3 ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

5.2.3.1 Monte-Carlo cinétique

En utilisant les barrières d'énergie comme données d'entrée, des simulations Monte-Carlo cinétique (MCC) ont été effectuées afin d'étudier la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium en fonction de la température et d'obtenir son coefficient de diffusion qui pourra être confronté aux résultats expérimentaux.

La maille primitive du béryllium contient deux atomes de béryllium. Elle est caractérisée par deux vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} formant un angle de 120° et un troisième vecteur \vec{c} perpendiculaire au plan formé par les deux premiers vecteurs.

Il a été montré précédemment (*cf.* chapitre 4) que le processus de diffusion de l'hydrogène dans le béryllium est gouverné par des sauts entre des sites adjacents BT et O. Dans la maille primitive, l'hydrogène peut alors occuper quatre sites qui sont BT₁, BT₂, O₁ et O₂. Ces sites sont représentés sur la figure 71 avec leurs coordonnées respectives en fonction des paramètres de la maille. Pour chacun des quatre sites, il y a trois possibilités de saut pour l'hydrogène vers un site adjacent, ce qui conduit à 24 vecteurs déplacement au total. Ces vecteurs (tableau 32) servent de données d'entrée au code MCC puisqu'ils permettent de reproduire l'environnement cristallin du béryllium dans lequel diffuse l'hydrogène. Les vecteurs à droite du tableau 32 sont les opposés de ceux à gauche : $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. Les déplacements impliquant les sites O₂ (BT_i → O₂) sont obtenus à partir de ceux contenant O₁ (BT_i → O₁) par réflexion suivant un plan miroir perpendiculaire à l'axe z : $(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$.

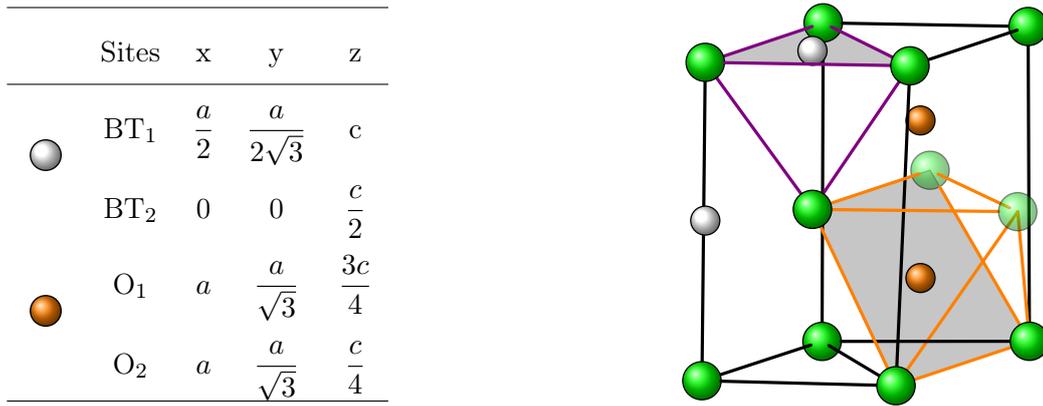


Figure 71 – Positions des sites BT₁, BT₂, O₁ et O₂ dans la maille primitive. Les deux atomes en dehors de la maille primitive sont représentés en transparence

Sauts	dx	dy	dz
	0	$\frac{-a}{\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
BT ₁ → O ₁	$\frac{-a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
	0	$\frac{-a}{\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
BT ₁ → O ₂	$\frac{-a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
	0	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
BT ₂ → O ₁	$\frac{a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
	$\frac{-a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
	0	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
BT ₂ → O ₂	$\frac{a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
	$\frac{-a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$

Sauts	dx	dy	dz
	0	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
O ₁ → BT ₁	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
	$\frac{-a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
	0	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
O ₂ → BT ₁	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
	$\frac{-a}{2}$	$\frac{-a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
	0	$\frac{-a}{\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
O ₁ → BT ₂	$\frac{-a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{c}{4}$
	0	$\frac{-a}{\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
O ₂ → BT ₂	$\frac{-a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$
	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-c}{4}$

Tableau 32 – Coordonnées des vecteurs déplacement entre les sites adjacents BT et O

La probabilité de chaque saut est ensuite calculée à partir des énergies d'activation et des fréquences de saut. Les données d'entrée du code MCC sont :

- Les énergies d'activation $\Delta E_{elec}^{BT \rightarrow TS}$ et $\Delta E_{elec}^{O \rightarrow TS}$ relatives aux sauts $BT \rightarrow O$ et $O \rightarrow BT$ égales respectivement à 0,39 et 0,19 eV avec TS équivalent à NBT.
- Les énergies libres de vibration F_{vib}^{BT} , F_{vib}^{TS} et F_{vib}^O .

A partir de ces données, les fréquences de saut de BT à O, Γ_{BT} , et de O à BT, Γ_O , peuvent être calculées :

$$\Gamma_{BT} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow TS}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{elec}^{BT \rightarrow TS}}{k_B T}\right) \quad (5.3)$$

$$\Gamma_O = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{vib}^{O \rightarrow TS}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{elec}^{O \rightarrow TS}}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

Les valeurs de $\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow TS}$ et $\Delta F_{vib}^{O \rightarrow TS}$ utilisées dans le code MCC pour évaluer les fréquences de saut sont représentées sur la figure 72 en fonction de la température.

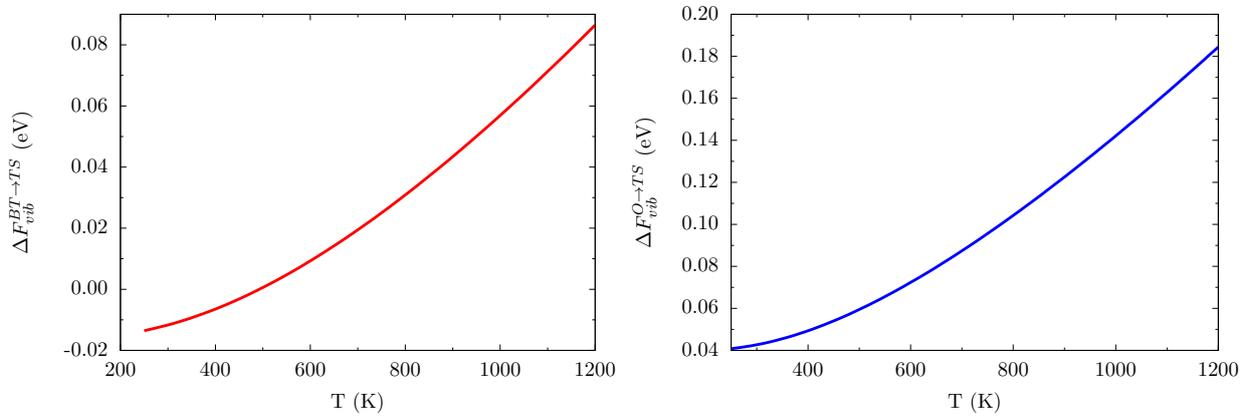


Figure 72 – Contributions vibrationnelles à l'énergie libre pour le deutérium : différence des contributions entre les sites TS et BT ($\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow TS}$) (à gauche) et entre les sites TS et O ($\Delta F_{vib}^{O \rightarrow TS}$) (à droite)

5.2.3.2 Modèle analytique

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le béryllium peut être évalué par le biais d'une seconde méthode sur la base de considérations thermodynamiques et de diffusion. La présence d'un minimum local (site O) au sein du chemin de diffusion entre deux minima globaux (BT et BT') permet de postuler un équilibre temporaire dans le site O.

Les chemins réactionnels considérés sont les suivants :

- $BT \rightarrow TS_1 \rightarrow O$
- $O \rightarrow TS_2 \rightarrow BT'$

où TS_1 et TS_2 représentent les états de transition des deux chemins de diffusion considérés.

Une expression du coefficient de diffusion peut alors être obtenue en utilisant la première loi de Fick (équation (5.1)) qui établit une relation de proportionnalité entre la quantité de matière traversant une surface donnée et le flux¹.

1. Cette relation est valable uniquement dans le cadre d'un régime stationnaire, *i.e* lorsque le flux est indépendant du temps.

Les flux passant par TS_1 et TS_2 , de section fictive A s'écrivent :

$$J_{TS_1} = \frac{1}{A} \left(\frac{6}{2} N_{BT} \Gamma_{BT} - \frac{6}{2} N_O \Gamma_O \right) \quad (5.5)$$

$$J_{TS_2} = \frac{1}{A} \left(\frac{6}{2} N_O \Gamma_O - \frac{6}{2} N_{BT'} \Gamma_{BT'} \right) \quad (5.6)$$

avec N_{BT} ($N_{BT'}$, N_O), la quantité d'atomes d'hydrogène dans les sites BT (BT' , O) et Γ_{BT} (Γ_O), la fréquence de saut depuis un site BT (O).

L'hypothèse d'un régime stationnaire implique l'égalité entre les flux J_{TS_1} et J_{TS_2} , ce qui permet d'écrire :

$$N_O = \frac{1}{2} \frac{\Gamma_{BT}}{\Gamma_O} (N_{BT} + N_{BT'}) \quad (5.7)$$

Cela conduit alors à la relation suivante :

$$J_{TS_1} = \frac{3\Gamma_{BT}}{2A} (N_{BT} - N_{BT'}) \quad (5.8)$$

En parallèle, l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre BT et O permet de définir une enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G_{BT \rightarrow O}$:

$$\Delta_r G_{BT \rightarrow O} = -k_B T \ln \left(\frac{N_O}{N_{BT}} \right) \quad \Leftrightarrow \quad N_O = N_{BT} \exp \left(-\frac{\Delta_r G_{BT \rightarrow O}}{k_B T} \right) \quad (5.9)$$

Enfin, le gradient de concentration supposé ici constant s'écrit :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{1}{L} \left(\frac{N_{BT'} + N_{O'}}{A \times L} - \frac{N_{BT} + N_O}{A \times L} \right) = \frac{N_{BT'} - N_{BT}}{AL^2} \left[1 + \exp \left(-\frac{\Delta_r G_{BT \rightarrow O}}{k_B T} \right) \right] \quad (5.10)$$

avec L la distance parcourue pendant un saut et $\frac{dc}{dx}$ la variation de la concentration en hydrogène en fonction de la position, et O' , le site de type O après BT' .

En utilisant les équations (5.8) et (5.10) et la première loi de Fick, le coefficient de diffusion peut s'exprimer :

$$D_{H/Be} = \frac{3}{2} \Gamma_{BT} L^2 \left[1 + \exp \left(-\frac{\Delta_r G_{BT \rightarrow O}}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (5.11)$$

En se plaçant dans l'approximation harmonique, le coefficient de diffusion s'écrit finalement :

$$D_{H/Be} = \frac{3k_B T}{2h} \exp \left(-\frac{\Delta F_{diff}^{BT \rightarrow TS}}{k_B T} \right) \left(\frac{c^2}{16} + \frac{a^2}{3} \right) \left[1 + \exp \left(-\frac{\Delta_r F_{BT \rightarrow O}}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (5.12)$$

avec $\Delta_r F_{BT \rightarrow O} = \Delta F_{vib}^{BT \rightarrow O} + \Delta E_{elec}^{BT \rightarrow O}$ et $\Delta F_{diff}^{BT \rightarrow TS} = \Delta F_{vib}^{BT \rightarrow TS} + \Delta E_{elec}^{BT \rightarrow TS}$.

Les fonctions thermodynamiques ont été calculées en utilisant l'approche développée dans le chapitre 3. $\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow TS}$ et $\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow O}$ sont représentées en fonction de la température sur les figures 72 et 73 respectivement.

Ces données permettent d'évaluer le coefficient de diffusion avec l'équation (5.12) pour différentes températures. En représentant les valeurs obtenues par une loi de type Arrhenius, le pré-facteur D_0 et l'énergie d'activation du coefficient de diffusion E_{diff} peuvent être extraits.

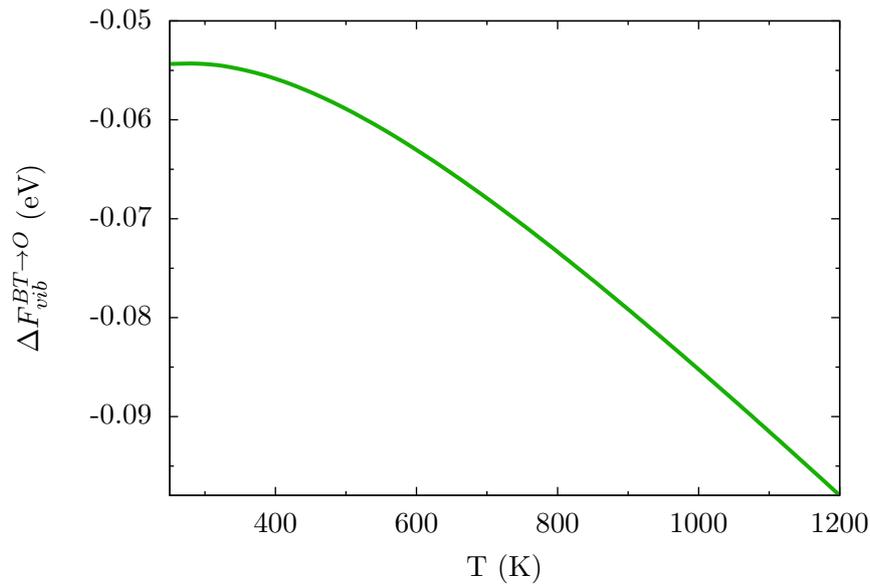


Figure 73 – $\Delta F_{vib}^{BT \rightarrow O}$ en fonction de la température pour le deutérium

5.2.3.3 Résultats et discussion

Les coefficients de diffusion de H, D et T ont été évalués en utilisant les deux méthodes précédemment décrites : le code Monte Carlo cinétique (MCC) et le modèle analytique (MA). La représentation graphique de $\ln(D)$ en fonction de la température permet d'extraire les paramètres caractéristiques du coefficient de diffusion D_0 et E_{diff} avec la relation $\ln(D) = \ln(D_0) - E_{diff}/k_B T$, comme l'illustre la figure 74 pour le deutérium.

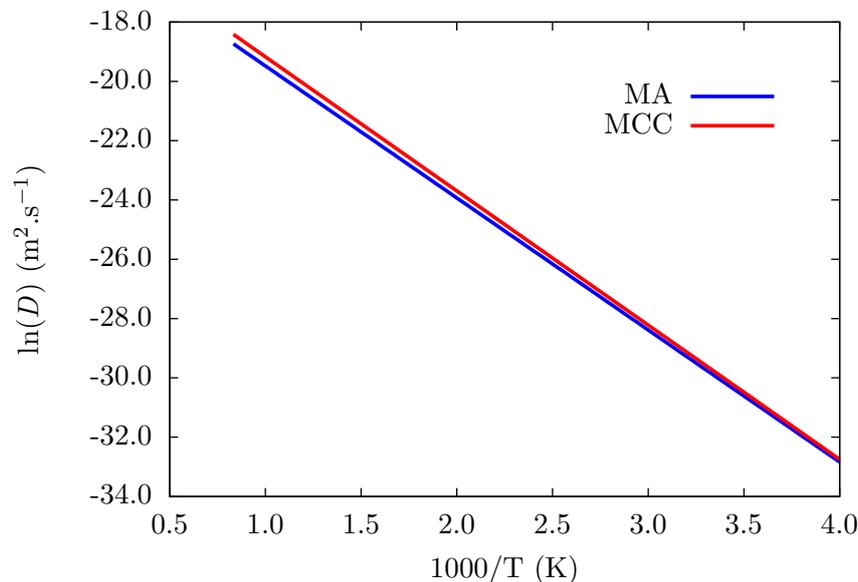


Figure 74 – Comparaison du coefficient de diffusion du deutérium en fonction de la température avec les valeurs issues du code Monte-Carlo cinétique (MCC) et du modèle analytique (MA)

Les valeurs de D_0 et E_{diff} pour chaque isotope de l'hydrogène sont reportées dans le tableau 33 en comparaison avec les résultats expérimentaux [128] et les résultats de l'étude de Wensing [134] obtenus dans le cadre d'une approche type Monte-Carlo. Dans sa modélisation, Wensing [134] a

utilisé deux approximations principales pour l'évaluation des fréquences de saut :

- La fréquence de saut est exprimée sur la base de la théorie de l'état de transition de Vineyard [135] : $\Gamma = \nu^* \times \exp\left(-\frac{\Delta E_{elec}^{I \rightarrow TS}}{k_B T}\right)$ où le pré-facteur ν^* est défini comme le rapport des fréquences de vibration de l'état initial ν_i^I et de l'état de transition ν_i^{TS} .
- *Approximation 1* : Les modes de vibration des atomes du réseau et du deutérium sont découplés.
- *Approximation 2* : Les fréquences de vibration du deutérium sont identiques dans les sites de minimum d'énergie et aux points selle, c'est à dire $\nu_{BT \rightarrow O}^* = \nu_{BT}$ et $\nu_{O \rightarrow BT}^* = \nu_O$. Ces fréquences sont calculées à partir d'une paramétrisation de la surface d'énergie potentielle calculée par Ganchenkova *et al.* [18] en DFT.

Les coefficients de diffusion calculés pour le deutérium sont représentés sur la figure 75 en comparaison avec les mesures d'Abramov *et al.* [128] qui servent de référence dans cette étude. A la lecture du tableau 33 et des figures 74 et 75 illustrant les coefficients de diffusion en fonction de la température, différents points sont observés :

- Les résultats obtenus avec les deux méthodes (MA et MCC) sont en bon accord.
- D_0 diminue, comme attendu, avec la masse de l'isotope considéré.
- Les données obtenues avec le modèle analytique peuvent être considérées comme plus précises puisque le modèle prend en compte le double puits d'équilibre entre les sites BT et O.
- En ne modélisant pas dans le modèle analytique le double puits (dans le cas du deutérium) (tableau 33), les valeurs obtenues diffèrent peu de celles issues des calculs MCC, qui ne le considèrent pas non plus.
- Le pré-facteur du coefficient de diffusion déterminé par Wensing est sensiblement différent des valeurs obtenues ici. L'expression simplifiée de Γ , utilisée par Wensing [134], est valable à haute température, notamment lorsque l'écart d'énergie entre les niveaux de vibration est négligeable devant $k_B T$ tel que les conditions suivantes soient respectées : $k_B T \gg h\nu/2$ ou $k_B T \gg E_{ZPE}$. Les mesures du coefficient de diffusion réalisées avec du deutérium par Abramov *et al.* [128], avec lesquelles les valeurs sont comparées, couvrent des températures comprises entre 620 et 775 K, correspondant à une énergie thermique de 53-67 meV. Les énergies correspondant aux modes de vibration du deutérium dans un site BT sont approximativement égales à 25 meV et 136 meV. La condition ($k_B T \gg h\nu/2$) n'est donc pas respectée. De plus *l'approximation 1* du modèle de Wensing considère que les modes de vibration du deutérium sont découplés de ceux du réseau. Cependant, il est important de noter que, malgré ces approximations, les simplifications adoptées par Wensing permettent une estimation relativement fiable du coefficient de diffusion en comparaison avec les valeurs obtenues.
- Pour ce qui concerne la comparaison avec l'expérience, l'accord sur l'énergie d'activation, E_{diff} , est tout à fait satisfaisant. En revanche le pré-facteur issu des expériences est de plus d'un ordre de grandeur inférieur au résultat obtenu dans cette étude. Les expériences conduites par Abramov *et al.* [128] sont réalisées avec des échantillons polycristallins où l'hydrogène est supposé diffuser plus rapidement, notamment à travers les joints de grain, que dans le béryllium monocristallin qui est modélisé ici. Il aurait donc été attendu que la valeur de D_0 calculée soit inférieure aux valeurs reportées par Abramov *et al.*

L'hypothèse privilégiée pour expliquer ces écarts est que la couche d'oxyde pourrait ne pas avoir été parfaitement prise en compte dans l'évaluation du coefficient de diffusion dans les expériences.

Etudes	Technique	Isotope	D_0 (m ² /s)	E_{diff} (eV)
Ce travail	MA	H	$3,91 \times 10^{-7}$	0,38
	MA	D	$2,98 \times 10^{-7}$	0,38
	MA ¹	D	$4,17 \times 10^{-7}$	0,39
	MA	T	$2,51 \times 10^{-7}$	0,38
Ce travail	MCC	H	$4,96 \times 10^{-7}$	0,39
	MCC	D	$4,37 \times 10^{-7}$	0,39
	MCC	T	$3,22 \times 10^{-7}$	0,38
Wensing [134]	MCC	D	$1,2-1,3 \times 10^{-6}$	0,40
Abramov <i>et al.</i> [128] ²	Exp.	D	$6,7 \times 10^{-9}$	0,29
Abramov <i>et al.</i> [128] ³	Exp.	D	$8,0 \times 10^{-9}$	0,36

¹ Sans prise en compte du double puits.

Deux échantillons de béryllium de deux qualités : ² "extra-grade", ³ "high-grade".

Tableau 33 – Paramètres D_0 et E_{diff} du coefficient de diffusion de H, D et T dans le béryllium en comparaison avec la littérature

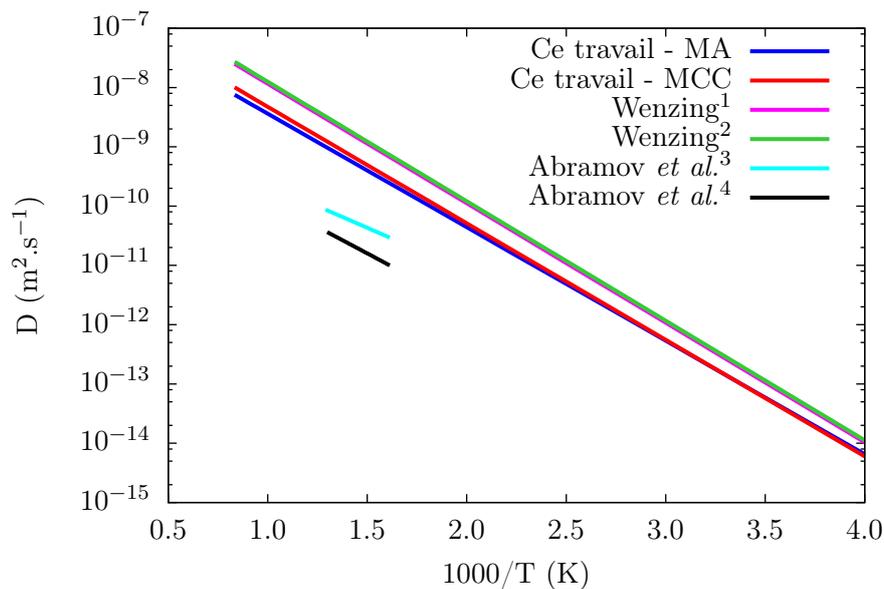


Figure 75 – Coefficients de diffusion calculés dans cette étude comparés aux données disponibles de la littérature : ¹ [134] calcul diffusion parallèle, ² [134] calcul diffusion perpendiculaire, ³ [128] expériences Be "extra-grade", ⁴ [128] expériences Be "high-grade"

5.3 PIÉGEAGE DANS LES LACUNES

5.3.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Il a été montré dans le chapitre 3 que les lacunes constituent des sites de piégeage pour l'hydrogène. Allouche *et al.* [44] montrent que la diffusion de l'hydrogène au voisinage d'une lacune serait similaire à celle dans le béryllium sans défaut avec un état de transition décrit par un hydrogène situé au centre de la lacune et une énergie d'activation de 0,68 eV. Deux barrières d'énergie associées au piégeage et au dépiégeage de l'hydrogène dans une lacune, respectivement de 0,85 et 1,70 eV y sont reportées sans profil énergétique associé.

Dans les travaux de Zhang *et al.* [21], le chemin de diffusion le plus favorable dans le béryllium sans défaut (O – BT – O – BT) a été conservé et appliqué au voisinage d'une lacune. Les énergies d'activation obtenues sont relativement différentes de celles obtenues par Allouche *et al.* [44] avec une énergie de piégeage de 0,24 eV et une énergie de dépiégeage de 1,24 eV. Il est à noter qu'une étude antérieure montre que les sites octaédriques au voisinage de la lacune sont instables [18]. Ce point est confirmé par le profil énergétique présenté par Zhang *et al.* [21] où le site octaédrique semble être davantage un état métastable plutôt qu'un minimum local.

Il a été montré que plusieurs sites stables pour l'hydrogène existent au voisinage d'une lacune tels que les sites BT_V et T_2 . Il est donc attendu que ces sites stables puissent être impliqués dans les processus de diffusion avec des barrières d'énergie plus faibles que celles obtenues par Zhang et Allouche [21, 44].

Concernant les processus de multi-piégeage, l'étude d'Allouche *et al.* [44] reporte des barrières d'énergie mais sans précision sur les profils énergétiques associés. Les atomes d'hydrogène sont ajoutés successivement au centre de la lacune mais sans aucune information sur le détail du processus. Un seul profil énergétique est reporté par Zhang *et al.* [21] pour le cas VH_5 , correspondant à 5 atomes d'hydrogène piégés dans une lacune. La comparaison entre les deux études est délicate. Il est à noter que dans le cas où un seul hydrogène est piégé, les calculs récents de Zhang *et al.* [21] sont déjà en désaccord avec ceux d'Allouche *et al.* [44] sur les barrières d'énergie.

5.3.2 DÉTERMINATION DES ÉNERGIES D'ACTIVATION DE PIÉGEAGE

Au voisinage d'une lacune, les processus sont plus complexes puisque les sites stables sont plus nombreux. Cela implique un plus grand nombre de possibilités pour la migration de l'hydrogène vers la lacune. La diffusion de l'hydrogène est étudiée en considérant des chemins partant des sites les plus éloignés de la lacune vers ceux situés dans son voisinage direct.

5.3.2.1 Chemins P_0

Des chemins appelés P_0 sont considérés, en faisant intervenir les sites BT qui ont été établis comme étant les plus favorables.

Il est attendu que plus les sites sont éloignés de la lacune, plus les barrières d'activation obtenues tendent vers celles évaluées dans le béryllium sans défaut. Cette étude montre que l'influence de la lacune peut être considérée comme négligeable au delà de BT''' . En sachant que l'occupation de BT'' par l'hydrogène induit son déplacement vers BT_V , la diffusion de l'hydrogène au-delà du second voisinage est considérée comme similaire à celle dans le béryllium sans défaut. De plus, compte-tenu des barrières d'énergie très proches, les sites BT' et BT'_{up} pourront être occupés par un atome d'hydrogène de manière équivalente.

Chemin P_0

- $BT''' \rightarrow O''$:

$$E_{piég} = 0,36 \text{ eV} / E_{dépiég} = 0,25 \text{ eV}$$

- $O'' \xrightarrow{1} BT'$ ou $O'' \xrightarrow{2} BT'_{up}$:

$$E_{piég}^1 = 0,24 \text{ eV} / E_{dépiég}^1 = 0,38 \text{ eV}$$

$$E_{piég}^2 = 0,26 \text{ eV} / E_{dépiég}^2 = 0,42 \text{ eV}$$

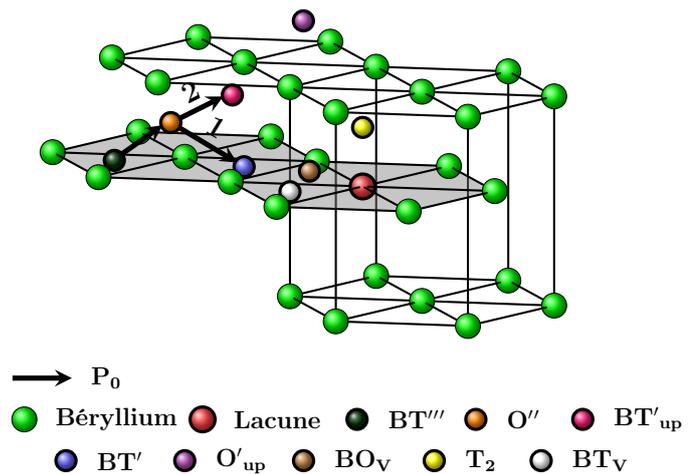


Figure 76 – Représentation des chemins de diffusion P_0

5.3.2.2 Chemin P_1

Les chemins de diffusion dans un voisinage plus proche de la lacune sont ensuite considérés, avec comme site de départ BT' . La possibilité de sauts entre les sites BT' et les sites O_V n'est pas considérée car les sites octaédriques au voisinage de la lacune sont des sites d'insertion instables pour l'hydrogène. C'est pourquoi seuls les chemins impliquant des sites de type basal tétraédrique sont étudiés ($BT' \rightarrow \dots \rightarrow BT_V$). Un premier processus dans le plan basal impliquant le site BO_V suivant le chemin : $BT' \rightarrow BO_V \rightarrow BT_V$, est décrit par la figure 77.

Chemin P_1

- $BT' \rightarrow BO_V \rightarrow BT_V$:
 $E_{piég}=0,39 \text{ eV} / E_{dépiég}=1,48 \text{ eV}$

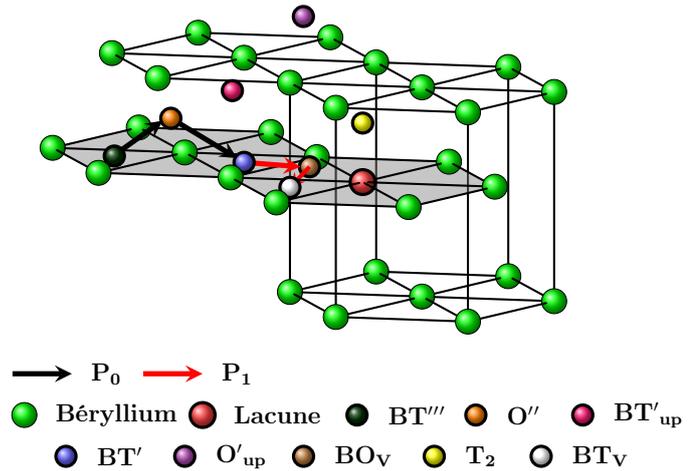


Figure 77 – Représentation du chemin de diffusion P_1

L'énergie requise pour piéger l'hydrogène dans la lacune en BT_V est de 0,39 eV (figure 78). À l'inverse, l'hydrogène devra franchir une barrière d'énergie de 1,48 eV pour quitter la lacune. Le profil énergétique montre que le piégeage de l'hydrogène dans BO_V ne nécessite pas d'énergie, ce qui implique que ce site est transparent pour la diffusion de l'hydrogène.

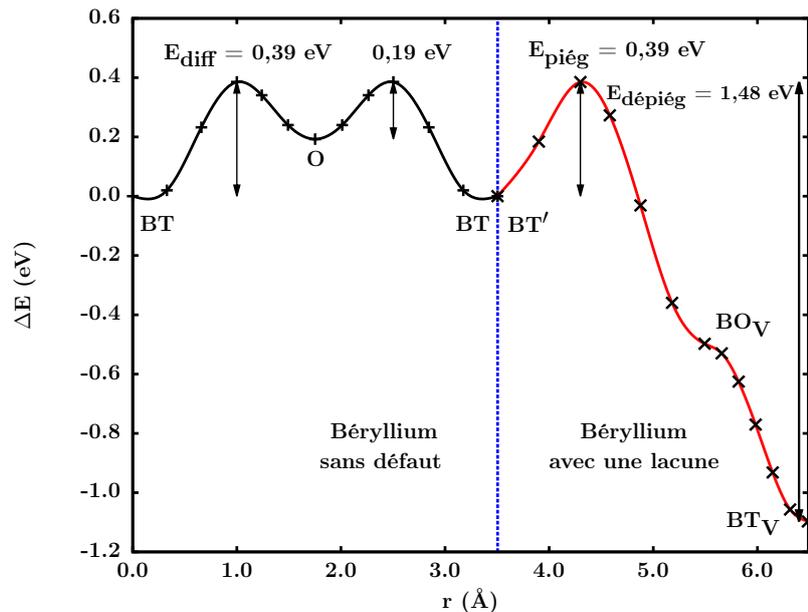


Figure 78 – Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P_1 au voisinage de la lacune. La courbe représentée sert uniquement de guide visuel et ne correspond pas au vrai potentiel.

5.3.2.3 Chemin P₂

Un second chemin, appelé P₂, a été étudié avec une diffusion en dehors du plan basal, faisant intervenir le site T₂, qui est un site favorable pour l'insertion de l'hydrogène, en présence d'une lacune : BT' → T₂ → BT_V. Ce chemin est illustré par la figure 79.

Chemin P₂

- BT' → T₂ :

$$E_{\text{piég}}=0,20 \text{ eV} / E_{\text{dépiég}}=1,15 \text{ eV}$$

- T₂ → BT_V :

$$E_{\text{piég}}=0,19 \text{ eV} / E_{\text{dépiég}}=0,34 \text{ eV}$$

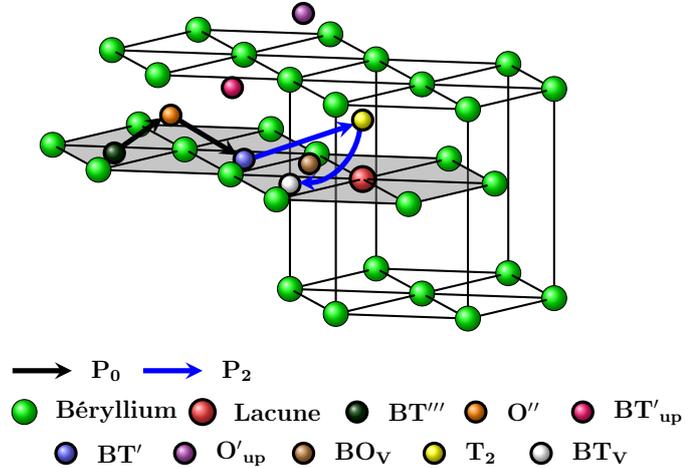


Figure 79 – Représentation du chemin de diffusion P₂

En comparaison avec le chemin P₁ faisant intervenir le site BO, l'énergie de piégeage diminue de 0,19 eV induisant un processus de diffusion plus favorable. Ensuite, pour atteindre le site BT_V, l'hydrogène doit franchir une seconde barrière d'énergie de 0,19 eV depuis le site T₂. De la même manière, les énergies de dépiégeage sont plus faibles comparées à celles du chemin P₁. Malgré le fait que les processus de diffusion puissent se faire en plusieurs étapes, la première étape détermine l'ensemble du processus. Dans le cas du chemin P₂, le processus est gouverné par une barrière d'énergie de piégeage de 0,20 eV.

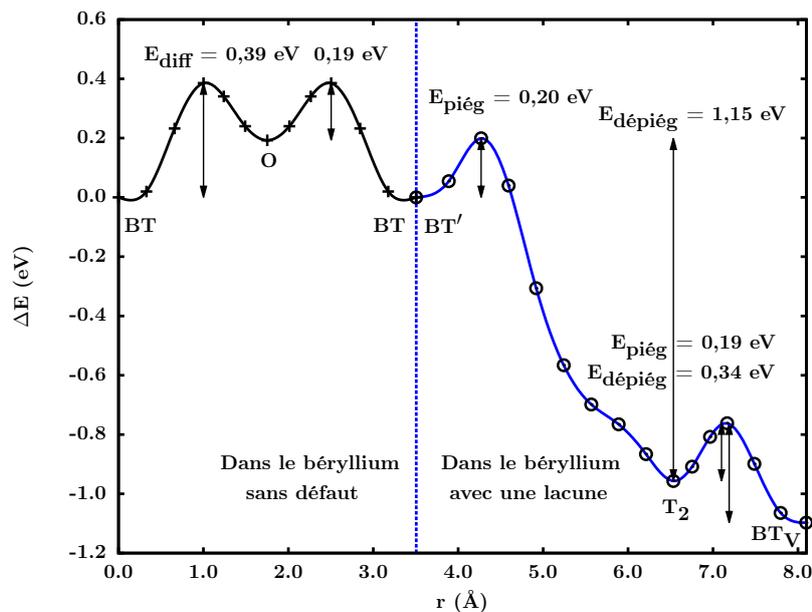


Figure 80 – Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P₂ au voisinage de la lacune. La courbe représentée sert uniquement de guide visuel et ne correspond pas au vrai potentiel.

5.3.2.4 Chemin P₃

Deux possibilités ont été proposées pour le chemin P₀ (figure 76). Les chemins P₁ et P₂ étant basés sur la voie 1 de P₀, il s'agit maintenant de considérer la seconde alternative où l'hydrogène emprunte le chemin passant par le site BT'_{up}. A partir de BT'_{up}, l'hydrogène peut adopter un mécanisme similaire à celui décrit dans P₂, c'est-à-dire diffuser jusqu'en BT_V en passant par un site T₂ (figure 81). Les barrières d'énergie obtenues pour le chemin P₃ sont légèrement

Chemin P₃

- BT'_{up} → T₂ :

$$E_{\text{piég}}=0,12 \text{ eV} / E_{\text{dépiég}}=1,08 \text{ eV}$$

- T₂ → BT_V :

$$E_{\text{piég}}=0,19 \text{ eV} / E_{\text{dépiég}}=0,34 \text{ eV}$$

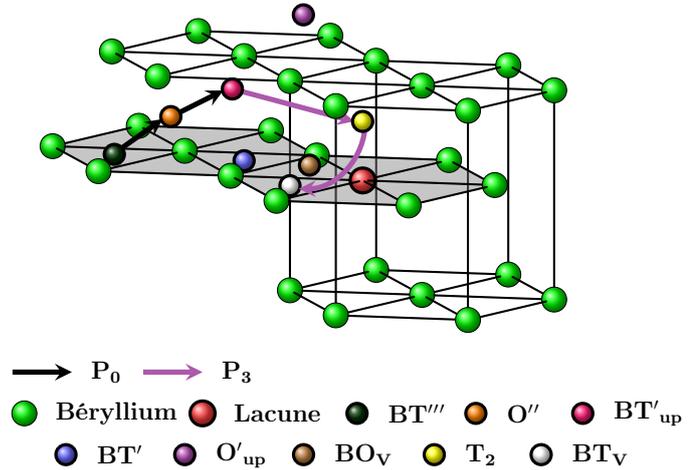


Figure 81 – Représentation du chemin de diffusion P₃

plus faibles que celles obtenues pour le chemin P₂, avec un écart de 0,08 eV pour l'énergie de piégeage et 0,07 eV pour l'énergie de dépiégeage. Compte-tenu de la précision des calculs, ces différences d'énergie ne sont pas considérées comme réellement significatives. En termes de barrières d'énergie, les chemins P₂ et P₃ peuvent être considérés comme équivalents. Le profil énergétique reporté sur la figure 82 est donc très similaire à celui présenté sur la figure 80.

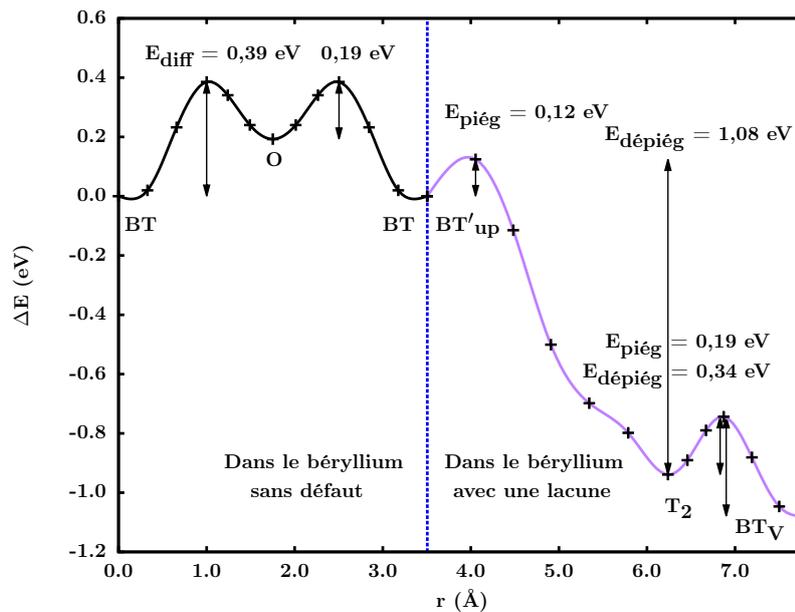


Figure 82 – Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P₃ au voisinage de la lacune. La courbe représentée sert uniquement de guide visuel et ne correspond pas au vrai potentiel.

5.3.2.5 Chemins P_4

Etant donné que le site O est un site stable pour l'occupation de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut, il a été supposé qu'il puisse jouer un rôle significatif dans les mécanismes de piégeage et de dépiégeage. L'idée est de considérer un chemin de diffusion impliquant des sites octaédriques éloignés de la lacune puisque les sites O_V et O' proches de la lacune sont instables vis-à-vis de l'insertion de l'hydrogène. Un chemin de diffusion impliquant le site O'_{up} est donc étudié : $BT'_{up} \rightarrow O'_{up} \rightarrow BT_V$ (figure 83).

Chemin P_4

- $BT'_{up} \rightarrow O'_{up}$:

$$E_{piég} = 0,41 \text{ eV} / E_{dépiég} = 0,21 \text{ eV}$$

- $O'_{up} \rightarrow T_2$:

$$E_{piég} = 0,07 \text{ eV} / E_{dépiég} = 1,21 \text{ eV}$$

- $T_2 \rightarrow BT_V$:

$$E_{piég} = 0,19 \text{ eV} / E_{dépiég} = 0,34 \text{ eV}$$

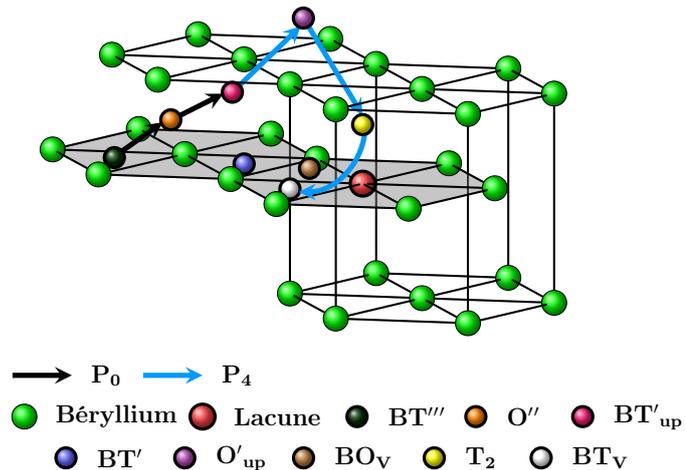


Figure 83 – Représentation du chemin de diffusion P_4

La barrière d'énergie associée à la première étape de diffusion est de 0,41 eV, ce qui est très proche des valeurs obtenues dans le cas du béryllium sans défaut (0,39 eV). Il s'avère que la deuxième étape de ce chemin de diffusion ne peut pas se faire de manière directe et inclut une étape intermédiaire, qui est le piégeage dans le site T_2 avec une très faible barrière d'énergie de 0,07 meV. Le chemin finalement obtenu est : $BT'_{up} \rightarrow O'_{up} \rightarrow T_2 \rightarrow BT_V$ avec le profil énergétique associé représenté sur la figure 84.

L'analyse du chemin P_4 montre qu'il n'existe pas de mécanisme de diffusion dit direct dans l'environnement de la lacune, depuis un site octaédrique vers BT_V . Le processus de piégeage est plus favorable par T_2 que par O'_{up} de 0,29 eV.

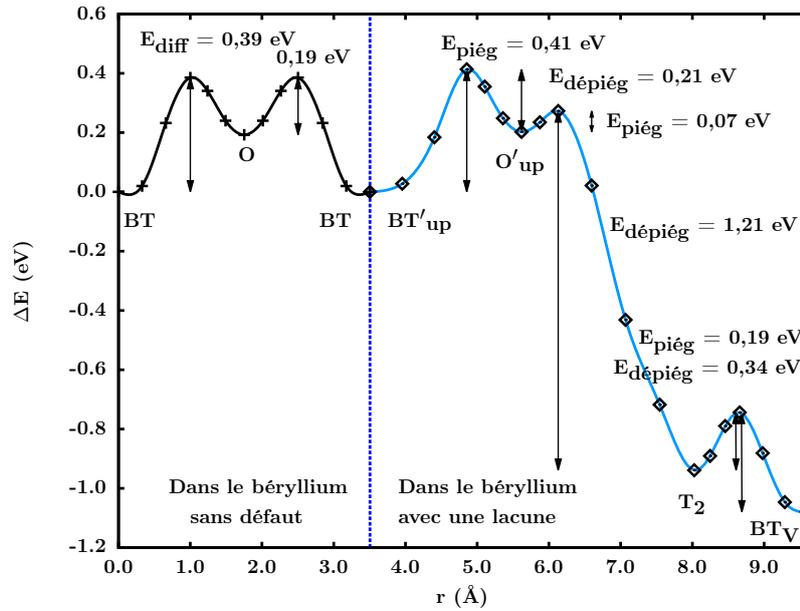


Figure 84 – Profil énergétique représentant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium sans défaut et le chemin P_4 au voisinage de la lacune. La courbe représentée sert uniquement de guide visuel et ne correspond pas au vrai potentiel.

5.3.2.6 Synthèse

Pour chacun des chemins étudiés, une énergie de dépiégeage "globale" peut être associée, représentant un paramètre important dans la modélisation des spectres TDS. Elle correspond à l'énergie de dépiégeage totale, soit l'énergie nécessaire pour la désorption d'un atome d'hydrogène depuis une lacune.

Les barrières d'énergie associées à chacun des chemins sont rassemblées dans le tableau 34 en comparaison avec les données disponibles dans la littérature. Les énergies de piégeage et de dépiégeage sont définies en prenant comme référence BT' pour les chemins P_1 et P_2 , et comme référence BT'_{up} pour les chemins P_3 et P_4 .

Energies	P_1	P_2	P_3	P_4	Zhang <i>et al.</i> [21]	Allouche <i>et al.</i> [44]
$E_{piég}$ (eV)	0,39	0,20	0,12	0,41	0,24	0,85
$E_{dépiég}$ (eV)	1,48	1,30	1,23	1,50	1,24	1,70

Tableau 34 – Energies d'activation de piégeage calculées en prenant comme référence BT' pour les chemins P_1 et P_2 , et BT'_{up} pour les chemins P_3 et P_4 et comparaison avec les données disponibles dans la littérature

Au regard des valeurs obtenues, le processus de désorption le plus favorable implique le site T_2 par le biais des chemins P_2 et P_3 . La désorption depuis une lacune constitue un processus isotrope puisque l'énergie nécessaire pour que l'hydrogène quitte la lacune est la même, que ce soit par le site BT'_{up} situé hors du plan ou par BT_V , situé dans le plan. Tous les chemins étudiés ainsi que leurs profils énergétiques associés sont illustrés sur la figure 85.

Les valeurs obtenues sont en désaccord avec celles reportées par Allouche *et al.* [44] pour des chemins de diffusion qui ne sont pas précisés dans cette dernière étude, raison pour laquelle l'analyse des désaccords n'est pas possible.

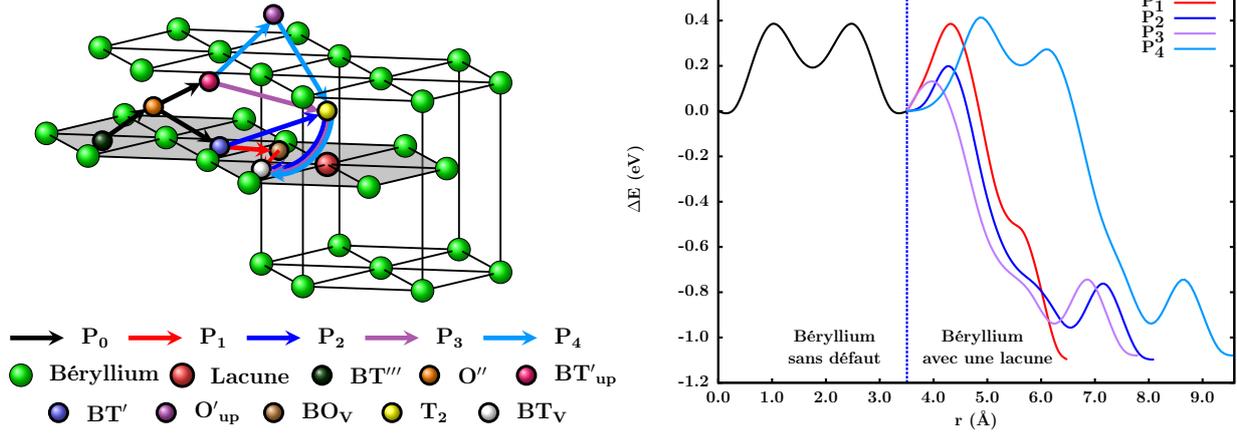


Figure 85 – Représentation de tous les chemins de diffusion étudiés avec les profils énergétiques associés en sachant que les courbes représentées servent uniquement de guide visuel et ne correspondent pas aux vrais potentiels.

Le piégeage d'un atome d'hydrogène dans une lacune a également été étudié par Zhang *et al.* [21], en conservant le chemin de diffusion optimal dans le béryllium sans défaut, c'est-à-dire $BT \rightarrow O \rightarrow BT$. Cette approche suppose que les sites octaédriques soient stables pour l'occupation de l'hydrogène au voisinage d'une lacune. Si les énergies d'activation ($E_{piég}=0,24$ eV et $E_{dépiég}=1,24$ eV) sont proches des valeurs obtenues pour le chemin P_2 ($E_{piég}=0,20$ eV et $E_{dépiég}=1,3$ eV, figure 80), la comparaison est délicate compte-tenu du fait que les chemins considérés entre les deux études sont différents. En effet, Zhang *et al.* [21] ont étudié le chemin $O'' \rightarrow BT' \rightarrow O_V \rightarrow BT_V$, en incluant le site O_V qui a été montré comme étant instable dans le chapitre 4. La comparaison possible entre les deux études est reportée dans le tableau 35.

$P_0 + P_2$	$O'' \rightarrow BT'$	$\xrightarrow{O_V}$	$T_2 \rightarrow BT_V$
	0,24	0,20	0,19
Zhang	$O'' \rightarrow BT'$	$\rightarrow O_V$	$\rightarrow BT_V$
<i>et al.</i> [21]	0,27	0,24	0,03

Tableau 35 – Energies de piégeage (eV) associées aux chemins $P_0 + P_2$ comparées aux données calculées par Zhang *et al.* [21]

Le profil énergétique de Zhang *et al.* [21] montre une barrière d'énergie faible (30 meV) pour le piégeage de l'hydrogène dans O_V , caractéristique d'un site transparent pour la diffusion. Ce site ne correspondrait donc pas à un minimum local sur la surface d'énergie potentielle, ce qui n'aurait pas été identifié dans l'optimisation géométrique effectuée par Zhang *et al.* [21].

En visualisant les images intermédiaires sur le profil de la figure 80 entre les sites BT' et T_2 , le sixième point correspond à l'hydrogène occupant un site O_V . Cela implique qu'au cours de sa diffusion de BT' et T_2 , l'hydrogène passe par le site O_V .

Le fait que Zhang *et al.* [21] aient imposé le site O_V comme état final, conduit à réduire le chemin de diffusion de l'hydrogène et donc à modifier l'énergie de piégeage (0,24 eV). La différence apparaît ensuite pour le chemin $O_V \rightarrow BT_V$ qui est distinct, en terme de mécanisme, du chemin $T_2 \rightarrow BT_V$, expliquant les écarts entre les barrières d'énergie obtenues dans les deux

études.

De plus, le caractère métastable de l'hydrogène dans O_V est visible pour le chemin $O_V \rightarrow BT_V$ avec une barrière de piégeage proche de zéro. En conclusion, le chemin $P_0 + P_2$ est directement comparable à celui étudié par Zhang *et al.* [21] à l'exception du voisinage direct de la lacune, montrant un bon accord entre les barrières d'énergie obtenues.

5.3.3 DÉTERMINATION DES ÉNERGIES D'ACTIVATION DE MULTI-PIÉGEAGE

Après avoir déterminé les énergies de piégeage et de dépiégeage d'un seul atome d'hydrogène, il s'agit d'étendre l'étude précédente au processus de multi-piégeage. L'insertion de plusieurs atomes d'hydrogène doit être analysée du point de vue énergétique en étudiant les chemins de diffusion conduisant à la lacune. Pour ce faire, les énergies d'activation de piégeage et de dépiégeage pour chaque système VH_n doivent être calculées, pour n de 2 à 5.

Un premier mécanisme dit direct est d'abord considéré avec la migration d'un atome d'hydrogène depuis un site BT' vers BT_V (figure 86). Les barrières d'énergie obtenues sont rassemblées dans le tableau 36.

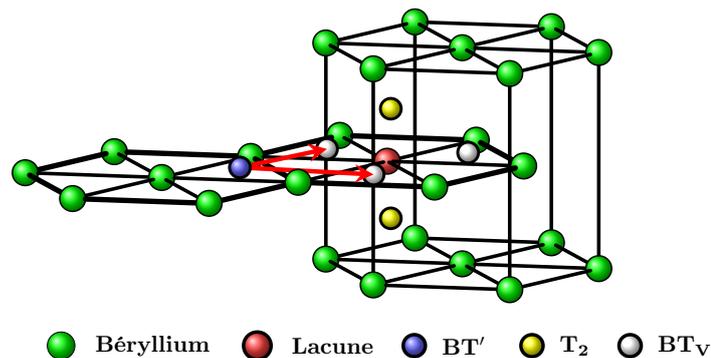


Figure 86 – Processus de multi-piégeage suivant le chemin $BT' \rightarrow BT_V$

Système	$E_{piég}$ (eV)	$E_{dépiég}$ (eV)
VH_1	0,39	1,48
VH_2	0,47	1,54
VH_3	0,50	1,51

Tableau 36 – Barrières d'énergie associées au multi-piégeage pour VH_1 , VH_2 et VH_3 suivant le chemin $BT' \rightarrow BT_V$

Les barrières d'énergie sont relativement élevées, les énergies de piégeage augmentent avec le nombre d'atomes d'hydrogène piégés.

Les résultats obtenus précédemment pour le piégeage d'un atome d'hydrogène ont montré que les processus les plus favorables ne se font pas par l'intermédiaire de chemins directs mais par le biais du site T_2 . Il est donc supposé que cela soit aussi valable pour n atomes d'hydrogène.

C'est pourquoi un second mécanisme a été étudié sur la base des chemins de diffusion les plus favorables pour un hydrogène qui sont P_2 et P_3 avec l'occupation intermédiaire du site T_2 . Le détail du mécanisme est représenté schématiquement sur la figure 87. Pour VH_1 à VH_3 , les atomes d'hydrogène depuis BT' vont d'abord occuper un des sites T_2 puis remplir progressivement les trois sites BT_V , se traduisant par le chemin $BT' \rightarrow T_2 \rightarrow BT_V$. Puis, pour VH_4 et VH_5 , les atomes vont se positionner dans les sites T_2 en suivant le chemin $BT' \rightarrow T_2$.

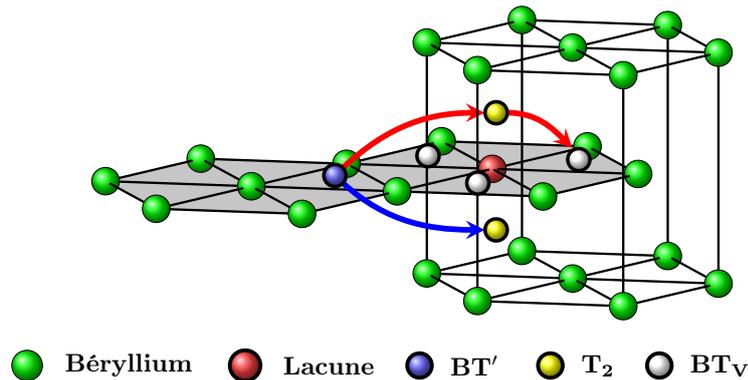


Figure 87 – Représentation schématique des processus de piégeage conduisant aux systèmes $VH_{n=1-3}$ (flèches en rouge) et $VH_{n=4-5}$ (flèches en bleu)

Pour chaque processus conduisant aux différents systèmes $VH_{n=1-5}$, le profil énergétique a été calculé (figure 88) permettant l'obtention des énergies d'activation correspondantes (tableau 37). Celles-ci sont plus faibles en comparaison avec le chemin direct, ce qui signifie que ce processus est le plus favorable.

Dans la littérature, un seul profil énergétique est reporté par Zhang *et al.* [21] en considérant quatre atomes d'hydrogène situés au voisinage de la lacune (trois en BT_V et un en T_2) et un cinquième atome d'hydrogène venant occuper le dernier site T_2 inoccupé, en diffusant à travers un site O depuis un site BT éloigné de la lacune. La barrière d'activation obtenue étant de 0,38 eV, le chemin associé est moins favorable que celui présenté ici. Par ailleurs, Allouche *et al.* [44] présentent des barrières d'énergie mais beaucoup trop élevées pour être associées aux mécanismes étudiés dans ce travail.

Nombre d'atomes d'hydrogène	$E_{\text{piég}}/E_{\text{dépiég}}$ (eV)			
	$BT' \rightarrow T_2$	$T_2 \rightarrow BT_V$		
1	0,20	1,15	0,19	0,34
2	0,18	1,07	0,18	0,36
3	0,18	0,99	0,23	0,43
4	0,13	0,98	–	–
5	0,20	0,86	–	–

Tableau 37 – Barrières d'énergie associées au multi-piégeage pour $VH_{n=1-3}$ avec le chemin $BT' \rightarrow T_2 \rightarrow BT_V$ et $VH_{n=4-5}$ avec le chemin $BT' \rightarrow T_2$

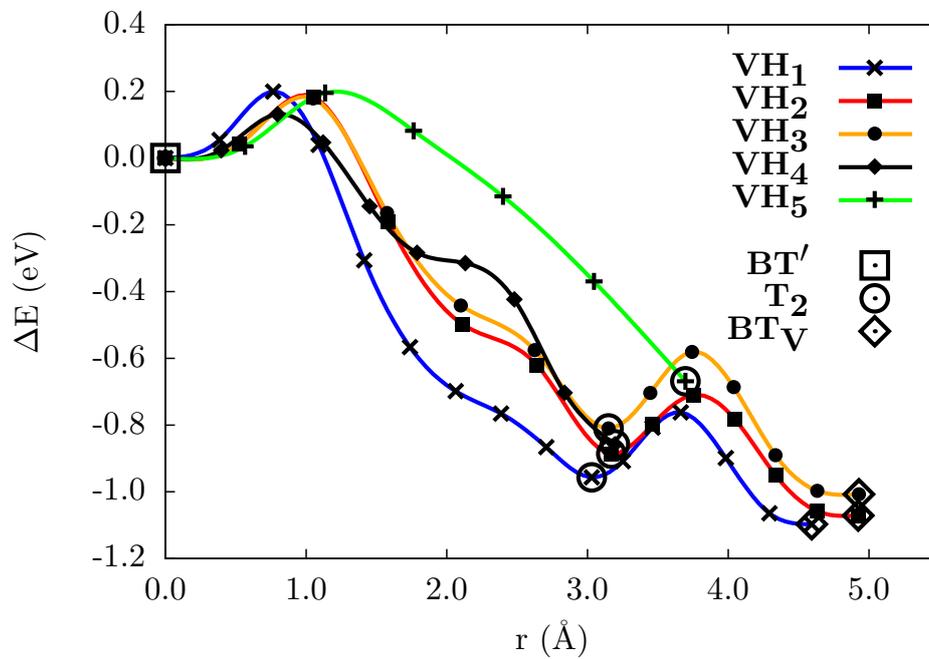


Figure 88 – Profils énergétiques associés au multi-piégeage pour $VH_{n=1-3}$ suivant le chemin $BT' \rightarrow T_2 \rightarrow BT_V$ et $VH_{n=4-5}$ suivant le chemin $BT' \rightarrow T_2$

5.4 MESURES DE DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE DEPUIS LE BÉRYLLIUM

Les résultats obtenus précédemment ont été introduits comme paramètres dans un modèle macroscopique couplant mécanismes de réaction et de diffusion (CRDS) développé à l'IEK-4 (Jülich – Allemagne) avec pour objectif l'interprétation de spectres expérimentaux obtenus par thermo-désorption (TDS) dans le même institut.

Cette partie présente le principe général des expériences de TDS et le modèle CRDS développé à Jülich. La combinaison des méthodes DFT et CRDS permet de modéliser les mécanismes fondamentaux de la diffusion et du piégeage de H dans Be. Cette combinaison de méthodes permet d'accéder à une compréhension du moins partielle des spectres TDS mesurés à l'échelle atomique .

5.4.1 INTRODUCTION AUX SPECTRES TDS

La spectroscopie par thermo-désorption (TDS) est une technique expérimentale qui permet d'accéder de manière plus ou moins directe aux énergies de "liaison" entre des espèces implantées et un matériau, en fonction de la température.

Initialement, cette méthode a été développée pour analyser la désorption de particules depuis la surface d'un matériau, soumis à une rampe de température. Cette procédure peut être également utilisée dans le cas d'espèces implantées plus en profondeur dans le matériau et est couramment mise en œuvre pour analyser la rétention et le transport de l'hydrogène dans les matériaux. Elle a notamment été employée à l'IPP de Garching pour étudier la désorption du deutérium implanté dans des échantillons de béryllium [136–138] avec le montage expérimental nommé ARTOSS [139]. Après une période de maintenance et un déplacement d'ARTOSS à l'IEK-4 à Jülich, des nouvelles expériences sur le béryllium ont pu être récemment réalisées [140].

Le protocole d'une expérience TDS sur un échantillon de béryllium représentée schématiquement sur la figure 89 est caractérisé par les étapes suivantes :

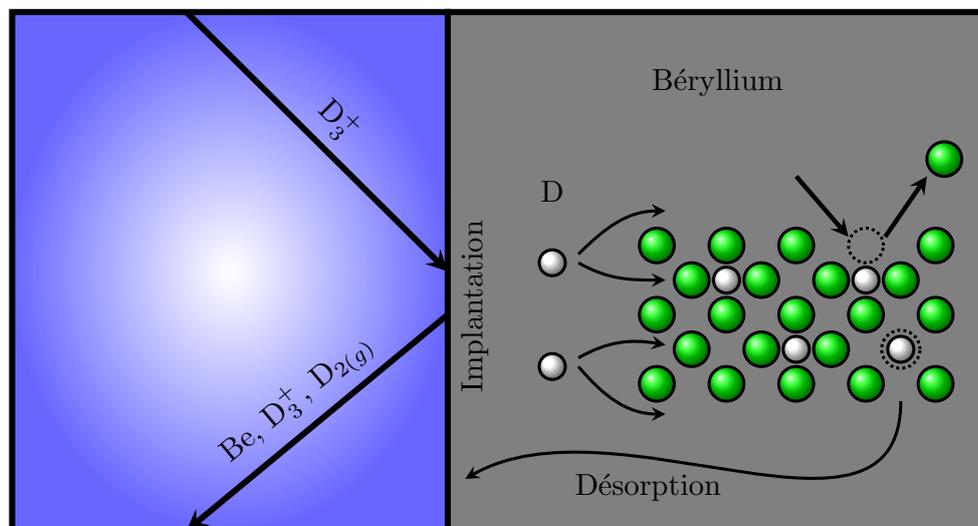


Figure 89 – Représentation schématique d'une expérience TDS

- Les expériences sont réalisées à très basse pression (10^{-10} - 10^{-11} mbar) afin d'éviter toute pollution de l'échantillon. Les contaminations éventuelles de la surface sont préalablement éliminées par pulvérisation à l'argon. Afin de s'assurer que l'épaisseur de la couche d'oxyde, qui se forme inévitablement compte-tenu de la forte affinité du béryllium pour l'oxygène, reste faible, la surface de l'échantillon est analysée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).
- L'implantation des atomes de deutérium est réalisée par irradiation de l'échantillon avec une source ionique de D_3^+ (de l'ordre du keV). Au cours de l'impact avec le matériau, les ions D_3^+ se dissocient en atomes de deutérium D qui pénètrent dans le matériau.
- Après implantation, les atomes de deutérium peuvent diffuser dans l'échantillon et peuvent être piégés dans des défauts créés par l'irradiation. Les profondeurs d'implantation du deutérium dans le béryllium sont obtenues par analyse par réaction nucléaire (NRA) en utilisant un laser ionique ^3He avec une énergie de l'ordre du MeV.
- L'étape proprement dite de spectroscopie par thermo-désorption est réalisée en chauffant, sous atmosphère contrôlée, l'échantillon avec une rampe de température pour provoquer la désorption du deutérium de l'échantillon. Le deutérium relâché est mesuré par spectrométrie de masse.
- Le spectre TDS obtenu représente le taux de désorption du deutérium (atome. s^{-1}) ou le flux de désorption (atome. $m^{-2}.s^{-1}$) en fonction de la température, pour une fluence Φ^2 donnée.

5.4.2 SPECTRES TDS OBTENUS

Avec cette technique, différents spectres TDS [136–138] ont été obtenus avec le montage expérimental ARTOSS [139], sur des échantillons de béryllium monocristallin à haut taux de pureté orientés suivant les directions $[11\bar{2}0]$ et $[0001]$. Avant l'irradiation, les échantillons sont traités par pulvérisation avec de l'argon (keV- Ar^+) afin de réduire autant que faire se peut la couche oxyde. Le nombre de défauts créés pendant ce traitement est réduit en chauffant l'échantillon jusqu'à 1000 K. Cette procédure est répétée jusqu'à obtenir une concentration en oxygène acceptable pour les expériences. Les ions D_3^+ sont implantés sur une surface de 3×3 mm² suivant un angle d'incidence de 90°. Les spectres obtenus dans 3 séries de mesures sont représentés sur les figures 90, 91 et 92.

2. Produit entre le flux ionique et le temps d'exposition de l'échantillon, exprimée en m⁻².

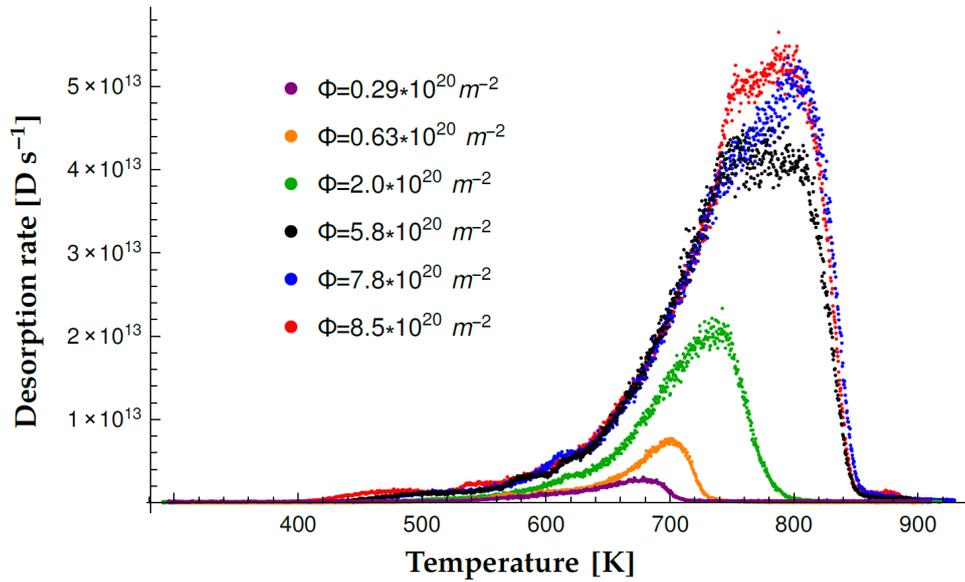


Figure 90 – Spectres TDS mesurés par Oberkofler *et al.* [138] sur des échantillons de béryllium monocristallin, pour des fluences Φ variant de $0,29 \times 10^{20}$ à $8,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$, une vitesse de chauffage de $0,7 \text{ K/s}$ et des ions de 1 keV/atome

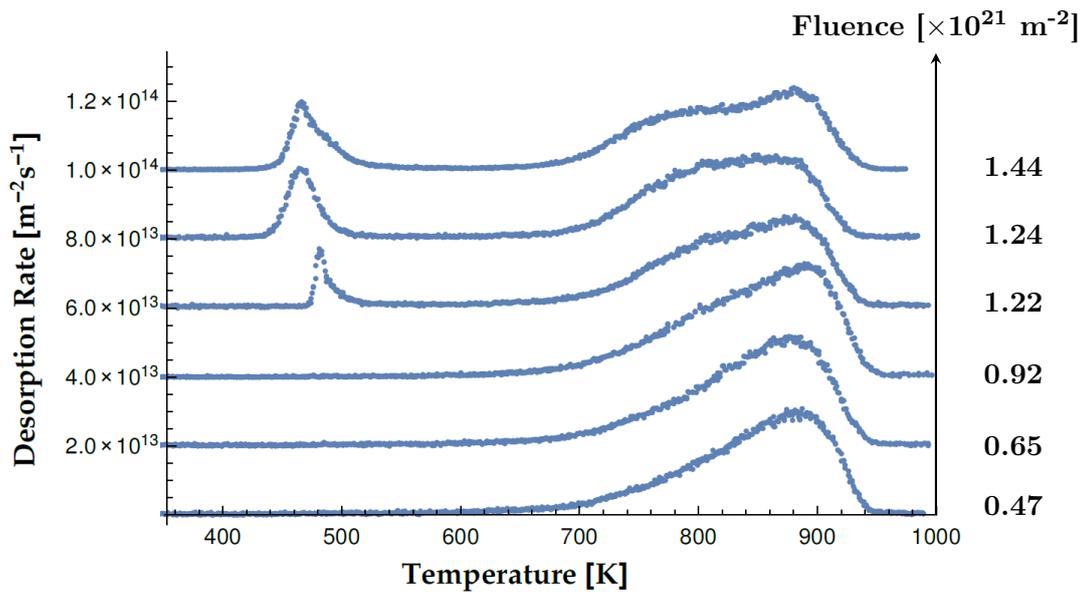


Figure 91 – Spectres TDS mesurés par Reinelt *et al.* [136] pour différentes valeurs de fluence, avec une quantité totale d'hydrogène fixée à $1,15 \times 10^{15}$ atomes. La vitesse de chauffage est de $1,45 \text{ K/s}$ et l'énergie des ions de 1 keV/atome

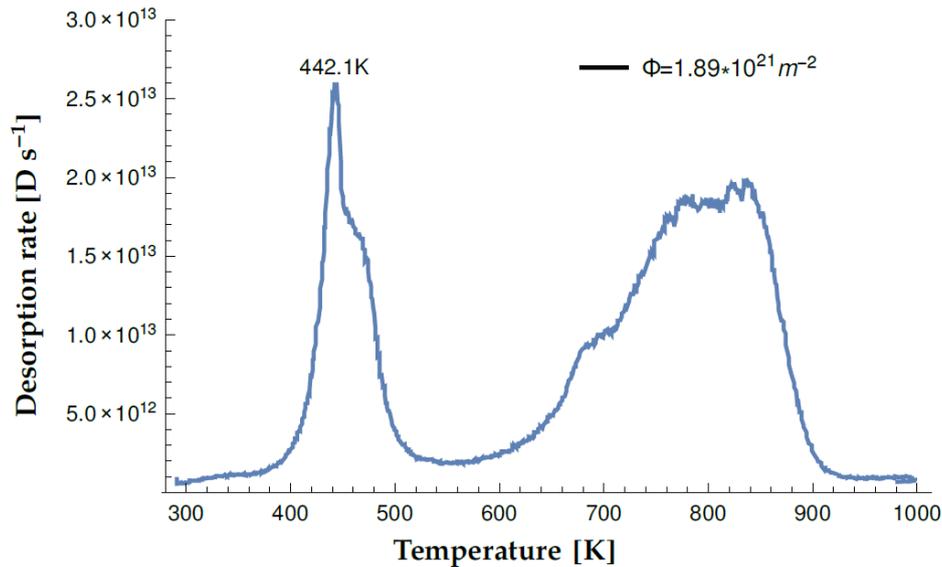


Figure 92 – Spectre TDS mesuré par Reinelt *et al.* [136] pour une fluence $\Phi = 1,89 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ et une température de chauffage de 1 K/s

- Pour de faibles fluences³, la figure 90 montre que la quantité de deutérium désorbé augmente en fonction de la fluence. La désorption du deutérium se manifeste pour une température supérieure à 600 K et pour une rampe de température de 0,7 K/s. L'augmentation de la fluence induit un déplacement des pics de désorption vers les hautes températures et un étalement de ces pics vers la gauche. Sur la base des équations cinétiques établies par Guterl *et al.* [141, 142], les processus à l'origine de la désorption peuvent être caractérisés par l'allure et la symétrie des pics de désorption. Cette dernière caractéristique peut être quantifiée par un facteur dit d'asymétrie \hat{S} dont le signe permet d'identifier de manière qualitative les phénomènes physiques mis en jeu. Le signe négatif $\hat{S} < 0$ qui traduit un étalement du pic sur la gauche, comme cela est le cas sur la figure 90, suggère que le processus de désorption est principalement gouverné par des phénomènes de rétention, en profondeur dans le béryllium et non pas par des effets de surface.
- Les mesures réalisées par Reinelt *et al.* [136] l'ont été dans une gamme de fluence supérieure à celle précédemment décrite. Elles mettent en évidence l'émergence d'un pic de désorption à basse température (figure 91) pour une fluence supérieure à $1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$, également reportée dans d'autres études [137, 143, 144]. La fluence dite critique Φ_c pour lequel apparaît le pic à basse température déjà identifié par Markin *et al.* [143] est de l'ordre de $1,2 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$. Ce pic à basse température a été attribué à plusieurs phénomènes parmi lesquels l'éclatement de bulles de gaz et/ou encore la désorption depuis des réseaux interconnectés dans les espaces intergranulaires [143]. Le pic à haute température est habituellement attribué au piégeage du deutérium dans les lacunes puisqu'il s'élargit en fonction de la fluence. La figure 91, associée aux mesures de Reinelt *et al.* [136], ne présente pas de déplacement des pics de désorption, contrairement aux spectres obtenus par Oberkofler *et al.* [138]. Dans les mesures de Reinelt *et al.* [136], une hétérogénéité de l'irradiation de la surface de l'échantillon a été identifiée, ce qui pourrait expliquer que le déplacement des pics de désorption ne soit pas visible.

3. $\Phi < 2 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$, fluence critique pour laquelle apparaît le pic de désorption sur la figure 91.

- Pour une fluence de $1,89 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$, Reinelt *et al.* [136] présentent un autre spectre avec une description plus détaillée des pics de désorption. Le pic de désorption à basse température est toujours observé, avec en plus la présence d'un épaulement sur le côté gauche du pic de désorption à haute température (figure 92).

La spectroscopie TDS permet d'obtenir des informations sur les températures de désorption du deutérium depuis le béryllium sans toutefois pouvoir accéder aux mécanismes à l'origine des pics de désorption. C'est pourquoi, un code appelé CRDS (Coupled Reaction Diffusion System) [145] établi à partir d'un modèle couplant équations de réaction et de diffusion, a été développé afin d'essayer reproduire les spectres TDS et de comprendre les processus élémentaires à l'origine des pics de désorption qui y sont observés.

5.5 MODÈLE CRDS

Le modèle CRDS est développé à l'IEK-4 à Jülich. Les principaux résultats présentés dans cette partie découlent de l'interaction entre les travaux conduits par D. Matveev et M. Wensing [146], et ceux conduits en DFT dans cette thèse dans le cadre d'une étroite collaboration avec AMU/IRSN.

5.5.1 DESCRIPTION GÉNÉRALE

Comme dans les chapitres 3 et 4, le terme "hydrogène" (H) sera employé pour les trois isotopes (H, D, T), excepté quand la distinction sera nécessaire. Les spectres TDS sont très souvent analysés et interprétés en utilisant des modèles de réaction-diffusion qui peuvent être implémentés dans différents codes, comme par exemple TMAP7 [147] ou le code CRDS dans le cadre de cette thèse.

Un modèle de réaction-diffusion consiste à décrire l'évolution temporelle des concentrations des espèces (hydrogène et pièges) dans un matériau au moyen d'un système d'équations qui tient compte des différents processus dans lesquels ces espèces peuvent jouer un rôle. Ce système d'équations fait intervenir différents termes :

- Un terme de diffusion qui gouverne la propagation des espèces dans l'espace, exprimé suivant une loi de Fick.
- Un terme de réaction permettant la transformation des espèces, comme par exemple la désorption d'un atome de deutérium depuis un piège.

Dans un cadre unidimensionnel, l'évolution de la concentration de l'espèce i , $c_i(x, t)$, au cours du temps, s'exprime suivant une équation dit de réaction-diffusion :

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = D_i(T(t)) \frac{\partial^2 c_i(x, t)}{\partial x^2} + R_i(\{c\}, T) \quad (5.13)$$

où

- $c_i(x, t)$ représente la concentration de i (m^{-3}),
- D_i le coefficient de diffusion de i exprimé selon une loi d'Arrhenius ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- La concentration initiale de l'espèce i peut être introduite de deux manières :
 - Par calcul avec le code SDTrimSP [148] qui permet de simuler les expériences d'implantation suivant un algorithme de type Monte-Carlo dans le cadre de l'approximation des collisions binaires. La profondeur de distribution du deutérium interstitiel et des défauts créés pendant l'irradiation est alors reproduite par des processus de collision en cascade.
 - A partir d'un profil d'implantation connu, à $t = 0$.
- $R_i(\{c\}, T)$ le terme de réaction appelé aussi taux de réaction ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) impliquant toutes les réactions subies par l'espèce i ,

La réaction α impliquant l'espèce i est définie par :



Le taux de réaction $\Gamma_{i,\alpha}(\{c\}, T)$ ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) pour la réaction α s'exprime de la manière suivante :

$$\Gamma_{i,\alpha}(\{c\}, T) = -\frac{dc_i}{dt} = k_{i,\alpha} \prod_{k=2}^N \frac{c_i c_{i_k}}{c_{Be}^{N-1}} \quad (5.15)$$

La constante de vitesse $k_{i,\alpha}$ peut s'exprimer suivant une loi d'Arrhenius, en fonction de l'énergie d'activation $\Delta E_{i,\alpha}$ de la réaction :

$$k_{i,\alpha} = \nu_{i,\alpha} \exp\left(\frac{-\Delta E_{i,\alpha}}{k_B T}\right) \quad (5.16)$$

où $\nu_{i,\alpha}$ peut être assimilée à une fréquence (s^{-1}).

Le taux de réaction $\Gamma_{i,\alpha}(\{c\}, T)$ s'écrit finalement :

$$\Gamma_{i,\alpha}(\{c\}, T) = \nu_{i,\alpha} \exp\left(\frac{-\Delta E_{i,\alpha}}{k_B T}\right) \prod_{k=2}^N \frac{c_i c_{i_k}}{c_{Be}^{N-1}} \quad (5.17)$$

Pour évaluer $\Gamma_{i,\alpha}(\{c\}, T)$, il faut pouvoir calculer $\nu_{i,\alpha}$ et $\Delta E_{i,\alpha}$:

- $\nu_{i,\alpha}$ peut être évaluée, dans le cadre de la théorie de l'état de transition de Vineyard [135], comme le rapport entre le produit des $3N_a$ fréquences du cristal dans sa globalité au point initial et le produit des $3N_a - 1$ fréquences normales du cristal lorsqu'il est contraint dans une configuration de point selle⁴ :

$$\nu_{i,\alpha} = \frac{\prod_{k=1}^{3N_a} \nu_{i,\alpha,k}^0}{\prod_{k=1}^{3N_a-1} \nu_{i,\alpha,k}^{TS}} \quad (5.18)$$

L'expression (5.18) peut être simplifiée dans certaines situations. Si la masse de l'atome qui diffuse est très inférieure à celle des atomes constituant le réseau, les modes de vibration des atomes du réseau ne sont pas impactés quelle que soit la position de l'atome qui migre. Dans cette situation, les produits de l'équation (5.18) sont réduits à $N = 3$. Une seconde approximation peut être par la suite appliquée, en considérant les fréquences de l'atome égales, quelle que soit la direction de diffusion ou quelque soit le site dans lequel l'atome se trouve. Dans ce cas, $\nu_{i,j,k}^0 = \nu_{i,j,k}^{TS}$ ce qui implique que le facteur de fréquence soit égal à la fréquence de vibration de l'hydrogène orientée suivant le chemin de diffusion (de l'ordre de la fréquence de Debye) tel que : $\nu_{i,j} = \nu_{i,j,1}^0$.

- Les énergies d'activation $\Delta E_{i,\alpha}$ sont calculées par DFT.

Le taux de réaction $R_i(\{c\}, T)$ pour l'espèce i (équation (5.13)) est la somme des taux de l'ensemble des réactions $\{\alpha\}$, dans lesquelles i est impliquée, ce qui permet d'écrire :

$$R_i = \pm \sum_{\alpha} \Gamma_{i,\alpha}(\{c\}, T) \quad (5.19)$$

où les signes "+" devant les taux de réaction sont caractéristiques d'une production de l'espèce considérée i tandis que les signes "-" sont représentatifs d'une consommation de i .

4. Le dénominateur contient $3N_a - 1$ fréquences, la $3N_a$ -ième étant la fréquence imaginaire caractéristique du point selle.

Le système d'équations couplées (5.13) est résolu en appliquant des conditions aux limites de type Dirichlet qui imposent une concentration nulle aux surfaces, avec L l'épaisseur de l'échantillon :

$$c_i(x=0, t) = c_i(x=L, t) = 0 \quad (5.20)$$

Les solutions obtenues, $c_i(x, t)$, permettent alors de calculer les flux de désorption, des deux côtés de l'échantillon avec la loi de Fick :

$$j_{i,0}(t) = D_i(T(t)) \left. \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad j_{i,L}(t) = -D_i(T(t)) \left. \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} \quad (5.21)$$

où

- $j_{i,0}(t)$ correspond au flux de l'espèce i quittant l'échantillon depuis la surface qui a subi l'implantation,
- $j_L(t)$ correspond au flux de l'espèce i à la surface arrière de l'échantillon.

Les taux de désorption sont alors obtenus par multiplication par la surface considérée. En utilisant cette approche, la simulation des spectres TDS du deutérium dans le béryllium, pour de faibles fluences, a été initiée à l'IPP de Garching [137] avec le logiciel TMAP7 [147]. L'hypothèse a été faite que, dans le cas de faibles fluences, un seul type de piège était responsable des processus de rétention. Par conséquent, les spectres TDS ont été simulés en ne considérant qu'une seule énergie d'activation de dépiégeage égale à 1,9 eV et donc une seule réaction. Pour le terme de transport, le coefficient de diffusion du deutérium a été extrait des mesures réalisées par Abramov *et al.* [128] avec $D_0 = 6,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_{diff} = 0,29 \text{ eV}$. Un accord partiel avec les expériences a été obtenu, traduisant une plus grande complexité des mécanismes à l'origine des pics de désorption, d'où la nécessité de construire un nouveau modèle intégrant davantage de processus de réaction.

A la suite de ce travail initial, un modèle CRDS plus complet a été développé. Il est décrit dans l'annexe A. Le modèle présenté ci-après est une version simplifiée avec pour objectif de montrer l'influence du multi-piégeage sur la forme des spectres TDS.

5.5.2 MODÈLE CRDS AVEC PRISE EN COMPTE DU MULTI-PIÉGEAGE

Le modèle CRDS décrit ici a été développé, notamment pour évaluer l'impact de nouveaux mécanismes identifiés dans ce travail de thèse. Ceci a fait l'objet d'une étroite collaboration avec l'IEK-4 à Jülich (où est développé le code CRDS) et d'un stage de fin d'étude réalisé par M. Wensing [134] sous l'encadrement de D. Matveev.

Le but de cette collaboration a été de clarifier les principaux mécanismes à l'origine de la désorption du deutérium depuis le béryllium et de proposer une variante du modèle précédent, avec notamment la :

- prise en compte de la possibilité de piéger plusieurs atomes d'hydrogène dans une lacune (processus de multi-piégeage),
- une meilleure description du phénomène de piégeage.

5.5.2.1 Description du modèle et choix des réactions

Dans ce nouveau modèle, le mécanisme de piégeage a tout d'abord été reconsidéré. Un atome d'hydrogène ne peut être piégé dans une lacune que s'il est situé à une certaine distance de celle-ci.

La fraction du volume de l'échantillon dans lequel les lacunes peuvent exercer une influence s'écrit :

$$\frac{N_V V_{piég}}{V} = c_V V_{piég} \quad (5.22)$$

avec $V_{piég}$ le volume de la sphère d'influence d'une lacune exprimé en m^3 par lacune, V le volume de l'échantillon et N_V le nombre de lacunes.

Le nombre d'atomes d'hydrogène piégé par unité de seconde s'écrit :

$$k_{piég} N_H c_V V_{piég} \quad (5.23)$$

En divisant par V , le taux de piégeage est obtenu et s'écrit :

$$\Gamma_{piég} = \nu_{piég} c_H c_V V_{piég} \exp\left(\frac{-\Delta E_{piég}}{k_B T}\right) \quad (5.24)$$

Les calculs DFT ont montré que l'influence de la lacune sur les énergies de piégeage est négligeable au-delà du site BT' . C'est pourquoi, la sphère d'influence est ici définie comme une sphère de rayon égal à la distance entre la lacune et un site BT' : $r_{piég} = \frac{2a}{\sqrt{3}}$, ce qui implique $V_{piég} = \frac{4}{3}\pi r_{piég}^3 \sim 74 \text{ \AA}^3$ ⁽⁵⁾. Il est à noter que la valeur du volume de piégeage utilisée dans les simulations de Piechoczek *et al.* [145] correspond à $V_{piég} = 1/c_{Be}$ avec c_{Be} la concentration en atomes de béryllium dans le cristal. En utilisant les paramètres de maille calculés dans cette étude, ce volume est estimé à $7,79 \text{ \AA}^3$, ce qui est très faible.

Ensuite, l'existence d'un processus possible de piégeage multiple qui a été mise en évidence dans le chapitre 4, a été prise en compte dans le modèle. Il a été montré qu'une lacune pouvait piéger au maximum cinq atomes d'hydrogène et que les barrières énergétiques associées à chaque processus de piégeage et de dépiégeage dépendaient du nombre d'atomes d'hydrogène initialement implantés.

En plus de l'espèce H et de la lacune inoccupée que l'on notera VH_0 , il faut considérer les lacunes occupées par n atomes d'hydrogène VH_n ($n = 1, 2, \dots, 5$). Les réactions associées étant considérées comme des processus thermiquement activés, les taux de réaction s'expriment de la manière suivante :

$$H + VH_n \rightarrow VH_{n+1} : \quad \Gamma_{piég}^{(n)} = \nu_{piég}^{(n)} c_H c_{VH_n} V_{piég} \exp\left(\frac{-\Delta E_{piég}^{(n)}}{k_B T}\right) \quad n = 0, 1, \dots, 4 \quad (5.25)$$

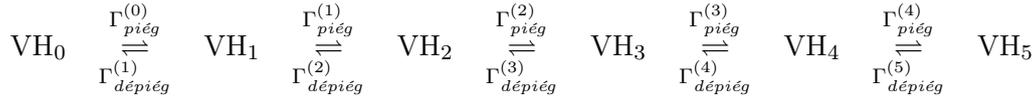
$$VH_n \rightarrow H + VH_{n-1} : \quad \Gamma_{dépiég}^{(n)} = \nu_{dépiég}^{(n)} c_{VH_n} \exp\left(\frac{-\Delta E_{dépiég}^{(n)}}{k_B T}\right) \quad n = 1, 2, \dots, 5 \quad (5.26)$$

Nous ferons l'hypothèse que seules les barrières énergétiques influencent les taux de réaction associés au multi-piégeage, ce qui conduit aux égalités :

$$\nu_{piég}^{(n)} = \nu_{piég} \quad \nu_{dépiég}^{(n)} = \nu_{dépiég} \quad (5.27)$$

5. Une valeur légèrement plus faible, 72 \AA^3 , a été utilisée dans les simulations.

Un taux de réaction est alors associé pour chaque hydrogène implanté ou libéré :



Puisque la fluence sur l'ensemble de la surface d'implantation est homogène, la résolution du problème est traitée en une dimension, qui est suivant la direction perpendiculaire à la surface d'implantation. Il a été observé que les spectres TDS ne présentaient pas de changements significatifs si les mesures étaient réalisées plusieurs heures après l'implantation. Les espèces présentes dans l'échantillon se trouvent donc dans un équilibre quasi-thermodynamique après l'irradiation ionique.

La quantité initiale de H est définie par la donnée d'un profil initial de type créneau de largeur $h = 50$ nm, correspondant à la profondeur d'implantation expérimentale, à partir duquel est déterminée une concentration constante en deutérium. Les simulations sont réalisées en considérant les hypothèses suivantes concernant le terme source :

- La quantité de lacunes est supposée augmenter en fonction de la quantité totale de deutérium implantée lors des expériences.
- Le deutérium est piégé dans les lacunes de sorte que les conditions initiales sont seulement définies par c_{VH_1} avec les concentrations des autres espèces fixées à zéro (c_{H} , c_{VH_2} , ..., c_{VH_5}).

En considérant que seule l'espèce H peut diffuser, le système d'équations couplées à résoudre s'écrit finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_{\text{H}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{H}}(T(t)) \frac{\partial^2 c_{\text{H}}(x, t)}{\partial x^2} + \sum_{n=1}^5 \Gamma_{\text{dépiég}}^{(n)} - \sum_{n=0}^4 \Gamma_{\text{piég}}^{(n)} \\ \frac{\partial c_{\text{VH}_0}(x, t)}{\partial t} = +\Gamma_{\text{dépiég}}^{(1)} - \Gamma_{\text{piég}}^{(0)} \\ \frac{\partial c_{\text{VH}_1}(x, t)}{\partial t} = +\Gamma_{\text{piég}}^{(0)} + \Gamma_{\text{dépiég}}^{(2)} - \Gamma_{\text{piég}}^{(1)} - \Gamma_{\text{dépiég}}^{(1)} \\ \frac{\partial c_{\text{VH}_2}(x, t)}{\partial t} = +\Gamma_{\text{piég}}^{(1)} + \Gamma_{\text{dépiég}}^{(3)} - \Gamma_{\text{piég}}^{(2)} - \Gamma_{\text{dépiég}}^{(2)} \\ \frac{\partial c_{\text{VH}_3}(x, t)}{\partial t} = +\Gamma_{\text{piég}}^{(2)} + \Gamma_{\text{dépiég}}^{(4)} - \Gamma_{\text{piég}}^{(3)} - \Gamma_{\text{dépiég}}^{(3)} \\ \frac{\partial c_{\text{VH}_4}(x, t)}{\partial t} = +\Gamma_{\text{piég}}^{(3)} + \Gamma_{\text{dépiég}}^{(5)} - \Gamma_{\text{piég}}^{(4)} - \Gamma_{\text{dépiég}}^{(4)} \\ \frac{\partial c_{\text{VH}_5}(x, t)}{\partial t} = +\Gamma_{\text{piég}}^{(4)} - \Gamma_{\text{dépiég}}^{(5)} \\ c_i(x = 0, t) = c_i(x = L, t) = 0 \\ c_i(x, t = 0) = c_i(x) \end{array} \right. \quad (5.28)$$

avec i qui désigne toutes les espèces présentes.

Les valeurs des paramètres utilisées dans le modèle sont reportées dans les tableaux 38 et 39.

Processus et espèces		D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ν (s^{-1})	ΔE (eV)
Diffusion	H	$1,34 \times 10^{-6}$	–	0,40
Piégeage	$\text{VH}_n \rightarrow \text{VH}_{n+1}$	–	$1,00 \times 10^{+13}$	0,20
Dépiégeage	$\text{VH}_1 \rightarrow \text{VH}_0$	–	$5,00 \times 10^{+10}$	1,30
	$\text{VH}_2 \rightarrow \text{VH}_1$	–	$5,00 \times 10^{+10}$	1,25
	$\text{VH}_3 \rightarrow \text{VH}_2$	–	$5,00 \times 10^{+10}$	1,19
	$\text{VH}_4 \rightarrow \text{VH}_3$	–	$5,00 \times 10^{+10}$	0,98
	$\text{VH}_5 \rightarrow \text{VH}_4$	–	$5,00 \times 10^{+10}$	0,86

Tableau 38 – Paramètres utilisés dans les simulations CRDS

Fluence Φ (m^{-2})	Surface d'implantation A (mm^2)	Vitesse de chauffage α (K/s)	Taille de l'échantillon L (mm)
$0,3-8,5 \times 10^{-20}$	12	0,7	0,5

Tableau 39 – Données expérimentales utilisées dans les simulations CRDS

5.5.2.2 Résultats et discussion

L'objectif du modèle tel que décrit précédemment est de mettre en évidence l'impact de la prise en compte du piégeage de plusieurs atomes de deutérium dans une lacune sur la forme des spectres. La prise en compte de ce mécanisme permet une bonne reproduction des spectres TDS expérimentaux (figure 93), du point de vue quantitatif, dans le cas de faibles fluences.

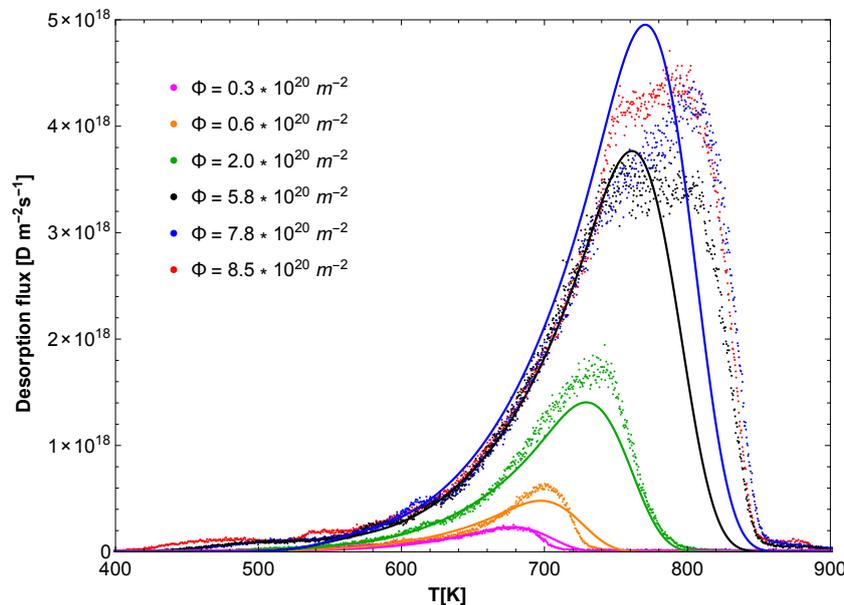


Figure 93 – Comparaison entre les spectres TDS simulés avec le modèle CRDS (en trait plein) et les spectres expérimentaux [138] (nuage de points) pour des fluences faibles ($0,3 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$) jusqu'à des fluences modérées ($8,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$)

La figure 93 montre que les pics de désorption subissent un déplacement vers les hautes températures pour de faibles fluences $0,3-8,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$, ce qui est en bon accord avec les données mesurées par Oberkofler [138]. L'analyse de la simulation montre que le déplacement vers les

hautes températures s'explique par l'augmentation du nombre de lacunes avec la fluence et que l'étalement des pics vers la gauche avec l'augmentation de la fluence est attribué au phénomène de multi-piégeage.

Néanmoins, l'introduction du phénomène de multi-piégeage n'est pas suffisant pour reproduire complètement les spectres TDS pour des fluences supérieures à $5,0 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$. D'autres mécanismes pourraient intervenir :

- Par exemple, la stabilisation et la formation de bilacunes suivant la réaction $V + VH \rightarrow V_2H$ (*cf.* chapitre 4) permettrait de piéger davantage d'hydrogène que dans le cas de deux lacunes séparées. Ce type de phénomène n'est actuellement pas implémenté dans le modèle en raison d'un grand nombre de paramètres supplémentaires à prendre en compte, comme les barrières énergétiques de piégeage et de dépiégeage pour chaque configuration bilacunaire.
- De plus, la diffusion des lacunes n'est actuellement pas considérée dans le modèle puisqu'elles sont considérées comme fixes.
- La présence d'autres mécanismes en parallèle, notamment la recombinaison des lacunes avec les auto-interstitiels, pourrait influencer l'ensemble du processus de désorption et retarder l'occupation de toutes les lacunes.

Pour mettre en évidence l'effet du multi-piégeage, un spectre TDS a été calculé en augmentant le nombre d'atomes de deutérium piégés dans les lacunes (figure 94) avec un nombre de lacune donné de 10^{21} m^{-2} . Le premier spectre (D :V=1) correspond à la situation où chaque lacune est occupée par un atome de deutérium. Le second spectre (D :V=2) correspond à la situation où chaque lacune est occupée par 2 atomes de deutérium, etc...

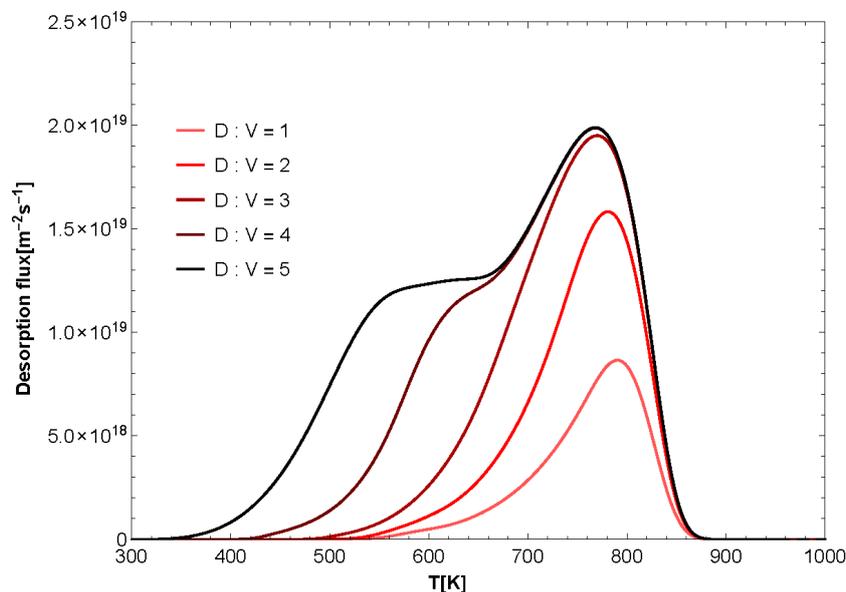


Figure 94 – Spectres TDS simulés avec le code CRDS, pour différentes proportions de deutérium dans les lacunes, allant de un à cinq atomes par lacune. L'épaule gauche visible sur les pics de désorption correspond à la désorption du quatrième et cinquième atome de deutérium piégé dans une lacune

Les calculs DFT ont montré que pour VH_1 à VH_3 , les atomes de deutérium occupent les trois sites BT_V au voisinage de la lacune. Leurs barrières de dépiégeage étant relativement proches, cela explique pourquoi les maxima des spectres correspondant à (D :V=1,2,3) sont voisins.

Les cas VH_4 et VH_5 sont décrits par une occupation des deux sites T_2 , avec des barrières de dépiégeage plus faibles. Les barrières plus faibles se traduisent par un élargissement du pic de désorption vers les basses températures (figure 94). Cela semble confirmer que l'asymétrie négative observée sur les spectres TDS est due aux mécanismes de piégeage en profondeur dans le béryllium. Au-delà de cinq atomes de deutérium par lacune, il a été montré que le système était saturé pouvant impliquer une accumulation du deutérium à la surface du matériau, dont les effets doivent être considérés pour les fortes fluences [134, 146].

5.5.3 PERSPECTIVES

La prise en compte du multi-piégeage dans le modèle actuel permet de simuler des spectres TDS en accord qualitatif avec les spectres expérimentaux obtenus par Reinelt [136] (figure 91) et met en lumière les principaux mécanismes à l'origine des pics de désorption.

Au cours d'une expérience TDS, l'augmentation de la fluence induit une occupation progressive de tous les sites disponibles au voisinage de la lacune, avec un élargissement du pic de désorption caractéristique du processus de multi-piégeage.

L'état actuel de compréhension du spectre expérimental (figure 92, [136]) est synthétisé sur la figure 95. Le processus de multi-piégeage permet d'expliquer les pics de désorption à haute température et la reproduction des spectres TDS à faible fluence uniquement.

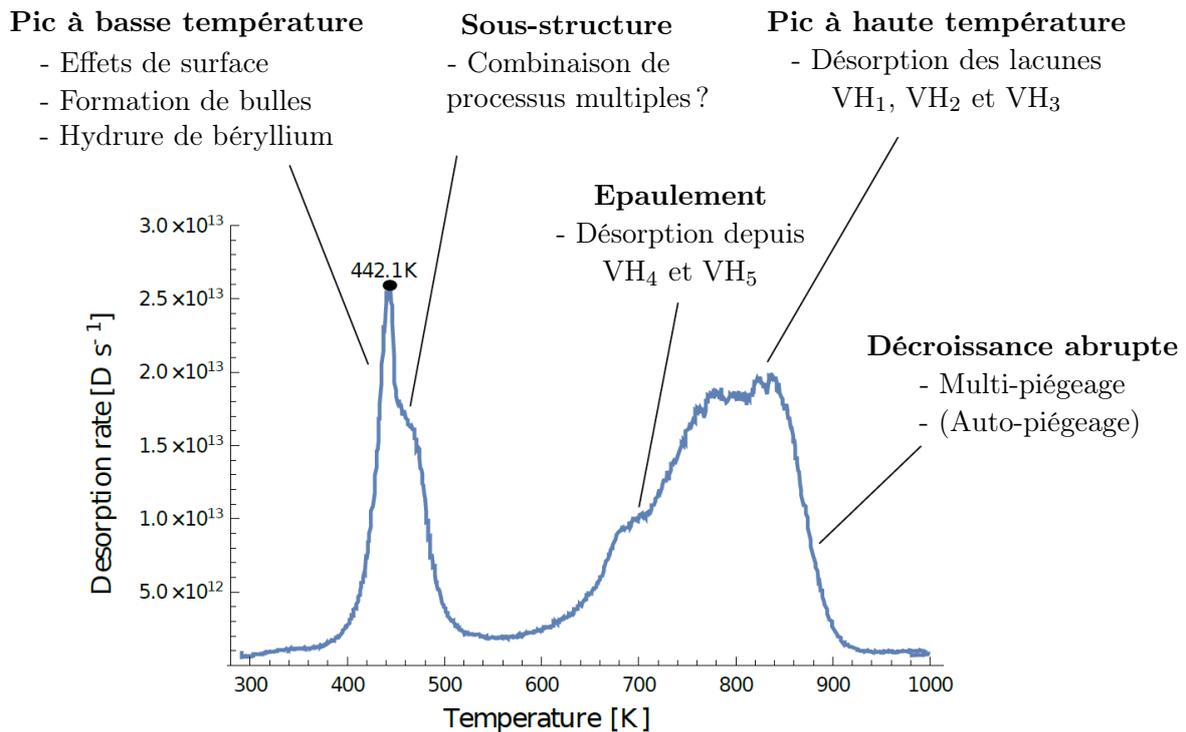


Figure 95 – Résumé de l'interprétation d'un spectre TDS

Il existe actuellement différentes hypothèses qui pourraient permettre de justifier l'émergence, à forte fluence, du pic de désorption à basse température :

- **Effets liés à la surface de l'échantillon** : Une quantité non négligeable d'hydrogène pourrait s'accumuler à la surface du béryllium pendant le processus d'implantation et donner lieu à un pic de désorption à température plus basse. De nouveaux paramètres pourraient être évalués en DFT, comme l'énergie d'activation de désorption depuis une surface.
- **Formation de bulles** : Une fois toutes les lacunes occupées et la solubilité atteinte dans le béryllium, des phénomènes de nucléation peuvent avoir lieu, conduisant à la formation de bulles. Cette hypothèse est soutenue par les expériences d'Alimov *et al.* [144] qui montrent que l'hydrogène est retenu sous forme atomique pour des fluences faibles puis sous les formes atomique et moléculaire au-delà d'une fluence dite critique. Pour des fluences faibles de l'ordre de $3,0 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$, des cavités d'un rayon d'environ 0,7 nm ont été mesurées par Chernikov *et al.* [125] à température ambiante. L'augmentation de la fluence induit une croissance de ces cavités et la formation de micro-tunnels. En considérant la faible solubilité du deutérium, Chernikov *et al.* [125] font l'hypothèse que ces cavités sont remplies de deutérium. Ces bulles formées seraient alors partiellement connectées les unes avec les autres, conduisant à de véritables réseaux remplis de deutérium dans le matériau. Pour Markin *et al.* [143], le pic à basse température (460-490 K) pourrait être interprété comme la combinaison de deux processus : l'éclatement des bulles et la désorption depuis les réseaux interconnectés, ayant pour conséquence un relâchement de $\text{H}_{2(g)}$ à basse température.
- **Formation de l'hydrure de béryllium** : L'augmentation de la fluence implique bien entendu une augmentation de la concentration en hydrogène de sorte que, compte-tenu de sa très faible solubilité, la formation de l'hydrure de béryllium, (BeH_2) n'est pas à exclure. Ce composé se décomposerait aux alentours de 540 K [149], ce qui serait cohérent avec le pic de désorption observé sur les spectres TDS à forte fluence.

Cette dernière hypothèse relative à la décomposition de l'hydrure de béryllium constitue une hypothèse plausible dans la justification du pic de désorption à basse température, d'autant plus que la formation de ce composé a été mise en évidence sous forme de dendrites par Pardanaud *et al.* [150]. à la surface d'un échantillon de béryllium polycristallin par spectroscopie Raman. Dans une perspective d'amélioration du modèle et dans le cadre d'une étude préliminaire, certaines propriétés thermodynamiques de l'hydrure de béryllium ont été évaluées puis comparées aux données expérimentales disponibles, ceci faisant l'objet de l'annexe B. L'évaluation de la température de décomposition montre que l'hydrure de béryllium pourrait être à l'origine de ce pic.

5.6 CONCLUSIONS

Les résultats concernant la diffusion de l'hydrogène dans le béryllium ont été présentés dans ce chapitre. Le coefficient de diffusion a pu être évalué au moyen de deux approches intégrant les résultats obtenus en DFT d'abord avec le développement d'un code Monte-Carlo Cinétique puis d'un modèle analytique tenant compte de la présence du site O, minimum local sur le profil énergétique sur le chemin de diffusion entre deux minima globaux (BT). Les résultats obtenus avec les deux approches montrent un accord satisfaisant sur l'énergie d'activation. Dans le cas du deutérium, la valeur obtenue pour l'énergie d'activation a été comparée avec celle déterminée dans les expériences conduites par Abramov *et al.* [128]. L'accord est satisfaisant malgré les incontournables difficultés expérimentales liées à la pureté des échantillons avec la présence de BeO.

Les processus de piégeage et de dépiégeage dans une lacune ont été étudiés avec la détermination des profils énergétiques associés. Au regard des énergies d'activation calculées, le chemin le plus probable pour la diffusion de l'hydrogène au voisinage d'une lacune implique les sites de type basal tétraédrique (BT_V) et les sites tétraédriques situés au-dessus et en-dessous de la lacune (T_2).

Le multi-piégeage a également été considéré sur la base de ces chemins les plus probables. Pour chaque atome introduit (allant jusqu'à cinq), le chemin de diffusion conduisant à la lacune a été étudié en calculant les énergies d'activation associées.

Le modèle CRDS initialement développé à Jülich a été revisité au regard des données obtenues dans cette thèse en incluant notamment les processus de multi-piégeage présentés dans les chapitres 4 et 5. La simulation des spectres TDS montre des résultats très prometteurs et un accord qualitatif avec les spectres TDS expérimentaux à faible fluence. En termes de perspectives, les effets de surface pourraient être intégrés pour simuler de manière plus précise les spectres TDS à forte fluence.

Afin de fournir des bases pour les modélisations futures et d'aider dans la compréhension du pic de désorption à basse température, une analyse approfondie a été réalisée sur l'hydrure de béryllium et particulièrement, sur ses propriétés thermodynamiques (*cf.* annexe B).

Conclusion Générale – Perspectives

Ce dernier chapitre présente les diverses conclusions auxquelles les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'aboutir.

Les perspectives de poursuite et de développement de cette étude seront abordés en mettant en lumière les points d'amélioration.

Pour des raisons de sûreté, l'inventaire en tritium dans l'installation ITER doit être maintenu à une valeur inférieure à 1 kg à tout moment, nécessitant de la part de l'exploitant de développer des dispositifs permettant de contrôler et éventuellement réduire cet inventaire. En effet, d'importantes quantités de tritium sont susceptibles d'être piégées dans les parois en béryllium de la chambre à vide.

L'objectif principal de cette thèse a été d'étudier le comportement du tritium dans le béryllium à l'échelle atomique, en termes de mécanismes de diffusion, de piégeage et de désorption. Afin de réaliser cette étude, des calculs de structure électronique ont été entrepris dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Avec les travaux conduits en parallèle à l'IEK-4 à Jülich sur le plan expérimental (mesures de spectres TDS), cette étude avait pour finalité de contribuer à l'amélioration du modèle CRDS (modèle décrit par un système d'équations couplées de réaction et diffusion), destiné à reproduire les spectres de désorption et à la compréhension des phénomènes à l'échelle atomique.

Dans un premier temps, les propriétés physiques du béryllium sans défaut ont été évaluées afin de tester le modèle et valider l'approche théorique utilisée. Les résultats obtenus présentent un accord raisonnable avec les données expérimentales en ce qui concerne les paramètres de maille, l'énergie de cohésion, les constantes élastiques et le module d'incompressibilité. L'étude des défauts ponctuels dans le béryllium a permis de clarifier les désaccords présents dans la littérature. L'énergie de formation d'une monolacune a été évaluée de manière plus précise, avec en parallèle une analyse critique des données issues de la littérature. Il a été montré que la formation de bilacunes dans le béryllium est énergétiquement défavorable par rapport à la situation de deux monolacunes isolées. L'évaluation des concentrations à l'équilibre des défauts ponctuels a confirmé le fait que la monolacune est le défaut prédominant dans le béryllium. La diffusion des monolacunes et auto-interstitiels a été clarifiée. Les résultats montrent que les processus de diffusion de ces deux types de défaut sont anisotropes.

Pour ce qui concerne les interactions de l'hydrogène avec le béryllium, dans un premier temps, tous les sites possibles d'occupation de l'hydrogène dans le béryllium ont été étudiés. Il en résulte que l'hydrogène occupe préférentiellement les sites de type basal tétraédrique puis octaédrique dans le béryllium sans défaut. L'enthalpie de solution de l'hydrogène a été calculée pour chacun des sites et montre que l'incorporation de l'hydrogène dans le béryllium est peu favorable, ce qui est en accord avec les faibles valeurs de solubilités reportées dans la littérature. La comparaison avec les données expérimentales s'avère délicate compte-tenu de la grande disparité entre les valeurs reportées car il apparaît que les mesures sont fortement influencées par la nature des échantillons et notamment les impuretés qu'ils contiennent.

Comme cela a été précisé, les lacunes constituent le défaut ponctuel prédominant dans le béryllium et seront formées dans les parois d'ITER sous l'effet des bombardements ioniques. L'intérêt d'étudier le piégeage de l'hydrogène dans celles-ci était donc grand. Au voisinage d'une lacune, les possibilités d'occupation s'avèrent plus nombreuses. Le piégeage se fait préférentiellement dans les sites de type basal tétraédrique mais aussi dans ceux de type tétraédrique, au-dessus et en dessous de la lacune. Les énergies de solution calculées sont plus faibles que dans le béryllium sans défaut, ce qui signifie que les lacunes favorisent l'incorporation du tritium dans le béryllium. De plus, il a été montré que même si la formation des bilacunes n'est pas favorable, elles peuvent être stabilisées par la présence d'hydrogène. Enfin, le processus de multi-piégeage a été étudié montrant que l'introduction de plusieurs atomes d'hydrogène dans une lacune est énergétiquement favorable jusqu'à cinq unités.

Les chemins de diffusion de l'hydrogène ont été étudiés afin de déterminer les plus favorables. Le processus le plus favorable implique un déplacement entre un site basal tétraédrique et un site octaédrique, et donc une diffusion isotrope de l'hydrogène. En utilisant les données calculées en DFT, les coefficients de diffusion des isotopes de l'hydrogène H, D et T ont été évalués, d'une part, avec un modèle analytique et, d'autre part, par des simulations en Monte-Carlo cinétique. Les résultats obtenus avec le modèle analytique sont considérés comme plus précis puisque ce modèle prend davantage en compte la physique du processus (double puits d'équilibre). Comme pour la solubilité, des écarts avec les données expérimentales sont observés même si l'énergie d'activation du processus calculée est en accord avec la valeur expérimentale. Les profils énergétiques autour d'une lacune ont été déterminés au regard de tous les processus possibles. Le mécanisme préférentiel implique les sites de type basal tétraédrique et deux sites tétraédriques. Sur la base de ce mécanisme, cette étude a été étendue aux processus de multi-piégeage, en considérant la présence de plusieurs atomes d'hydrogène au voisinage d'une lacune. Toutes les barrières énergétiques relatives aux processus de piégeage et de désorption ont pu être évaluées, ce qui a permis de clarifier les désaccords observés dans la littérature.

Les données obtenues sur les mécanismes à l'échelle atomique ont été intégrées dans le modèle macroscopique CRDS pour permettre une meilleure simulation des spectres de thermo-désorption. La prise en compte du processus de multi-piégeage et des barrières énergétiques associées permet d'obtenir un accord satisfaisant, mais uniquement pour les faibles fluences. Pour des fluences plus importantes, l'émergence d'un pic de désorption à basse température ne peut pas être reproduite par les calculs et pourrait s'expliquer par des effets de surface, la formation de bulles et la décomposition de l'hydrure de béryllium. Afin d'apporter des éléments de réponse, la piste sur l'hydrure de béryllium a été explorée en réalisant une analyse approfondie de la littérature et en calculant ses grandeurs thermodynamiques (*cf.* annexe B). L'évaluation de la température de décomposition montre que l'hydrure de béryllium pourrait être à l'origine de ce pic.

En termes de perspectives, il serait intéressant d'étudier les processus de diffusion conduisant à la formation des systèmes bilacune-hydrogène mais aussi de poursuivre les calculs de structure électroniques sur les amas de taille nanométrique de défauts ponctuels (cavités, bulles). De plus, des évaluations du coefficient de diffusion en Monte-Carlo cinétique pourraient être effectuées en incluant les lacunes afin de mettre en évidence leurs effets sur la diffusion des isotopes de l'hydrogène. Enfin, il serait souhaitable d'entreprendre l'étude des défauts étendus comme les joints de grain mais aussi les couches de co-déposition où la rétention du tritium est significativement plus élevée. A la surface de la paroi, il a été observé que l'hydrure de béryllium pouvait se former à la surface des échantillons pendant les expériences d'implantation à forte fluence. Il serait important d'explorer les phénomènes physiques de surface pouvant mener à sa formation.

L'ensemble de ces travaux constitue une première étape dans l'analyse des interactions entre le tritium et le béryllium métallique. Ces travaux devront être étendus à l'étude des surfaces de béryllium qui constitue un axe de travail pour essayer de simuler le comportement des poussières qui seront produites en grandes quantités dans la chambre à vide.

Annexes

Les annexes comportent la présentation du modèle CRDS initial et l'étude préliminaire conduite sur l'hydrure de béryllium.

Sommaire

A	Modèle CRDS initial	193
A.1	Description et choix des paramètres utilisés	193
A.2	Résultats et discussion	194
B	Hydrure de béryllium	196
B.1	Introduction	196
B.2	Conditions de synthèse	196
B.3	Propriétés structurales	197
B.4	Enthalpie standard de formation	198
B.5	Température de décomposition	201

A MODÈLE CRDS INITIAL

A.1 DESCRIPTION ET CHOIX DES PARAMÈTRES UTILISÉS

Afin de reproduire plus finement les spectres TDS et par conséquent, identifier les processus élémentaires à l'origine des pics de désorption, Piechoczek *et al.* [145] ont développé un nouveau modèle toujours dans le cadre d'une approche couplée diffusion-réaction. L'objectif de ce modèle consiste à simuler la désorption de l'hydrogène en considérant, autant que faire se peut, tous les mécanismes pouvant l'influencer, comme par exemple le piégeage de l'hydrogène dans une lacune ou sa diffusion.

Pour cela, l'évolution en fonction du temps de la concentration de l'hydrogène est calculée mais aussi celle des autres espèces présentes dans le matériau qui impactent son comportement, comme par exemple les lacunes V. Afin de prendre en considération l'anisotropie des mécanismes de diffusion, l'équation (5.13) peut être étendue à deux dimensions, notées x et z :

$$\frac{\partial c_i(x, z, t)}{\partial t} = \left[D_i^x(T(t)) \frac{\partial^2 c_i(x, z, t)}{\partial x^2} + D_i^z(T(t)) \frac{\partial^2 c_i(x, z, t)}{\partial z^2} \right] + R_i(\{c\}, T) \quad (\text{A.1})$$

où les espèces, i , considérées sont :

- L'hydrogène mobile : H.
- La lacune : V.
- L'auto-interstitiel : SIA.
- La lacune occupée par un hydrogène : VH.

Les réactions considérées sont :

- **Le piégeage** d'un hydrogène dans une lacune.
- **Le dépiégeage** d'un hydrogène depuis une lacune.
- **L'annihilation** : recombinaison entre un auto-interstitiel et une lacune appelée réaction d'annihilation.
- **L'auto-piégeage** : expulsion d'un atome de béryllium vers un site interstitiel par un hydrogène conduisant à deux lacunes remplies.

Un taux de réaction est associé à chacune de ces réactions et est exprimé comme suit (5.17) :

$$\text{V} + \text{H} \rightarrow \text{VH} : \quad \Gamma_{\text{piég}} = \nu_{\text{piég}} \frac{c_V c_H}{c_{Be}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{piég}}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.2})$$

$$\text{VH} \rightarrow \text{V} + \text{H} : \quad \Gamma_{\text{dépiég}} = \nu_{\text{dépiég}} c_{\text{VH}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{dépiég}}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$\text{V} + \text{SIA} \rightarrow (-) : \quad \Gamma_{\text{annih}} = \nu_{\text{annih}} \frac{c_V c_{\text{SIA}}}{c_{Be}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{annih}}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.4})$$

$$\text{H} + \text{VH} \rightarrow 2\text{VH} + \text{SIA} : \quad \Gamma_{\text{auto-piég}} = \nu_{\text{auto-piég}} \frac{c_H c_{\text{VH}}}{c_{Be}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{auto-piég}}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.5})$$

Les énergies d'activation sont issues de calculs DFT par Allouche *et al.* [44].

Le taux de formation de chaque espèce est obtenu en sommant tous les taux de réaction dans lesquels l'espèce considérée est impliquée :

$$R_H = +\Gamma_{d\acute{e}pi\acute{e}g} - \Gamma_{pi\acute{e}g} - \Gamma_{auto-pi\acute{e}g} \quad (\text{A.6})$$

$$R_{VH} = +\Gamma_{pi\acute{e}g} + \Gamma_{auto-pi\acute{e}g} - \Gamma_{d\acute{e}pi\acute{e}g} \quad (\text{A.7})$$

$$R_V = +\Gamma_{d\acute{e}pi\acute{e}g} - \Gamma_{pi\acute{e}g} - \Gamma_{annih} \quad (\text{A.8})$$

$$R_{SIA} = +\Gamma_{auto-pi\acute{e}g} - \Gamma_{annih} \quad (\text{A.9})$$

L'application de ce modèle requiert un terme source pour chaque espèce, qui est calculé avec le logiciel SDTrimSP [148] (les dimensions de l'échantillon modélisé sont : $L_x = 400$ nm et $L_z = 1$ nm). Les paramètres utilisés dans le modèle sont reportés dans le tableau 40.

Processus et espèces		D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ν (s^{-1})	ΔE (eV)
Diffusion suivant la direction $(11\bar{2}0)$	H	$3,1 \times 10^{-6}$	–	0,4
	V	$3,1 \times 10^{-6}$	–	0,7
	SIA	$3,1 \times 10^{-6}$	–	0,4
Diffusion suivant la direction (0001)	H	$7,7 \times 10^{-6}$	–	0,4
	V	$7,7 \times 10^{-6}$	–	0,7
	SIA	$7,7 \times 10^{-6}$	–	0,004
Piégeage	$V+H \rightarrow VH$	–	$1,0 \times 10^{+13}$	0,4
Dépiégeage	$VH \rightarrow V+H$	–	$5,0 \times 10^{+10}$	1,7
Auto-piégeage	$H + VH \rightarrow 2VH + SIA$	–	$1,0 \times 10^{+13}$	0,4
Annihilation	$V + SIA \rightarrow (-)$	–	$1,0 \times 10^{+13}$	0,004

Tableau 40 – Paramètres utilisés dans le modèle CRDS établi par Piechoczek *et al.* [145] sur la base des barrières énergétiques calculées par Allouche *et al.* [44]

A.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les spectres TDS calculés sont représentés sur la figure 96, en comparaison avec les données expérimentales. Ils présentent un accord acceptable avec les expériences, excepté pour la désorption depuis l'échantillon d'orientation (0001) qui est mal reproduite. Cependant, pour obtenir un accord satisfaisant, Piechoczek *et al.* [145] ont dû avoir recours à des hypothèses :

- La réaction d'auto-piégeage dont l'existence n'a jamais été prouvée. Selon Guterl *et al.* [141, 142], l'asymétrie négative observée sur le spectre TDS s'expliquerait par des pièges multiples qui limiteraient ainsi la désorption. Même si la réaction d'auto-piégeage (A.9) introduite par Piechoczek *et al.* [145] fournit un mécanisme de double piégeage, ce processus est peu intuitif de par sa nature physique. Il est difficile d'imaginer qu'un atome aussi léger que l'hydrogène puisse expulser un atome de béryllium, d'autant plus au regard des énergies de formation des auto-interstitiels qui sont élevées (*cf.* chapitre 3).
- La barrière énergétique de dépiégeage utilisée dans le modèle extraite de [44] vaut 1,7 eV.

Comme montré dans le chapitre 4, cette valeur est relativement élevée en comparaison à celle établie dans le cadre de cette thèse. Par ailleurs, le piégeage d'un seul atome d'hydrogène est considéré.

- La valeur du préfacteur pour le dépiégeage a été ajustée pour reproduire au mieux les spectres. Elle vaut $5,0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, ce qui est 200 fois plus faible que celles considérées couramment, c'est-à-dire $1,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, de l'ordre de grandeur de la fréquence d'Einstein.

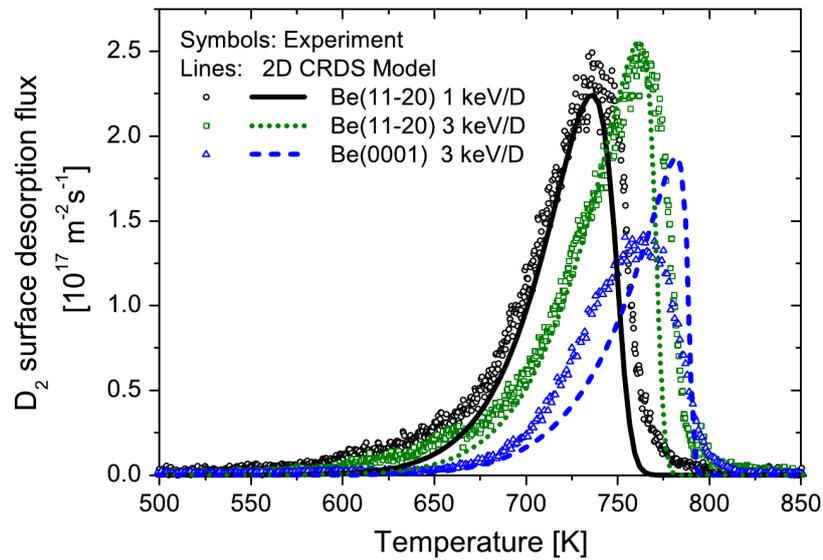


Figure 96 – Spectres TDS expérimentaux et simulés [145] pour une fluence de $3 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ et une rampe de température de $0,7 \text{ K/s}$

B HYDRURE DE BÉRYLLIUM

B.1 INTRODUCTION

La présence de BeD_2 sous forme de dendrites a été observée par spectroscopie Raman [150], à la surface d'un échantillon de béryllium polycristallin après exposition à des ions de deutérium de 2 keV. Ces dendrites sont composées de BeD_2 cristallin et pourraient être à l'origine de la formation du pic de désorption à basse température sur les spectres TDS pour une fluence supérieure à $1,2 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$.

Par ailleurs, la simulation de scénarios accidentels de perte de confinement dans l'installation ITER a mis en évidence la formation de l'hydrure de béryllium BeH_2 sous forme condensée [13]. La précipitation de ce composé dans les parois de la chambre à vide est donc possible en conditions nominales et est susceptible d'influencer les mécanismes de désorption du tritium. Cela constitue un enjeu de sûreté dans le fonctionnement normal d'ITER, durant lequel l'inventaire en tritium doit continuellement être contrôlé et réduit pour ne pas dépasser la limite autorisée.

C'est pourquoi une attention particulière a été portée à la formation et la stabilité de ce composé en évaluant son enthalpie de formation et sa température de décomposition [151], au regard d'une analyse approfondie des données présentes dans la littérature.

B.2 CONDITIONS DE SYNTHÈSE

Les études sur l'hydrure de béryllium sont complexes en raison de la difficulté de sa synthèse et de sa caractérisation, mais aussi de sa toxicité. Les résultats expérimentaux dans la littérature sont rares et issus d'anciennes études n'ayant pas toujours été confirmés, rendant les données incertaines. Toutefois, depuis quelques années, ce composé suscite un regain d'intérêt dans le domaine du stockage d'hydrogène [152, 153] et pour des applications militaires en tant que carburant pour les fusées [154].

La possibilité de synthèse de BeH_2 a longtemps été remise en question et source de nombreuses discussions :

- Ce composé a d'abord été synthétisé par une réaction entre le diméthyl béryllium ($\text{Be}(\text{CH}_3)_2$) et le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4) [155]. Il s'agit de la première voie de synthèse probante mais le produit obtenu n'est pas entièrement pur et réagit violemment avec l'eau.
- Une autre voie de synthèse, à partir d'halogénure de béryllium, a ensuite été proposée par réaction de BeBr_2 et LiAlH_4 [156].
- Une forme encore plus pure a été obtenue par pyrolyse du ditertiobutylbéryllium ($\text{Be}(\text{CH}_3)_3)_2$ à 210°C par Coates *et al.* [157]. Cette voie a été par la suite la plus explorée et améliorée. Une forme plus pure a notamment été obtenue par ajout d'une quantité catalytique de LiH lors de la décomposition thermique [158].
- La pyrolyse d'autres composés organobéryllés autre que le ditertiobutylbéryllium a été étudiée mais sans aboutir à l'obtention de BeH_2 ou avec un rendement et une pureté plus faibles.
- L'analyse aux rayons X montre que la plupart des synthèses précédemment décrites produisent de l'hydrure de béryllium amorphe. Il a été prouvé que le BeH_2 amorphe peut cristalliser en le comprimant et en le chauffant [158–160].

- Une étude par diffraction de neutron sur BeD_2 a été réalisée [161], concluant à un ordre à courte distance, similaire à la phase cristalline.
- Dans l'étude la plus récente, Pépin *et al.* [162] produisent de l'hydrure de béryllium en chauffant du béryllium en présence d'hydrogène jusqu'à des températures atteignant 1500 K et des pressions au-delà de 10 GPa. Pour appliquer de telles pressions tout en empêchant la décomposition de BeH_2 qui est de nature instable, une cellule à enclumes de diamant est usuellement utilisée afin d'étudier son comportement [162].

Les travaux de Contreras [163] reportent les résultats de Konovalov *et al.* sur l'obtention de phases cristallisées de l'hydrure de béryllium avec ou sans catalyseur (LiH) en comparaison avec les mesures de Brendel *et al.* [164]. Ces deux auteurs sont en accord sur la présence de trois phases (α - BeH_2 , β - BeH_2 et BeH_2 amorphe) mais également sur le fait que la phase amorphe serait la plus stable dans les conditions de pression nulle, de température ambiante et sans catalyseur. Néanmoins, il y a un désaccord sur la nature de la phase cristalline stable suivant les conditions de pression et température. Proche de la température de décomposition, Brendel *et al.* [164] suggèrent que la phase α serait la plus stable alors que Konovalov *et al.* observent la phase β . Inversement, pour des températures plus basses, la phase β est la phase la plus stable selon Brendel *et al.* [164] alors que pour Konovalov *et al.*, il s'agit de la phase α . Il est difficile d'extraire une interprétation de ces deux études puisque le nombre de points de mesures dans l'intervalle en pression (2-10 kbar) commun aux deux travaux est réduit.

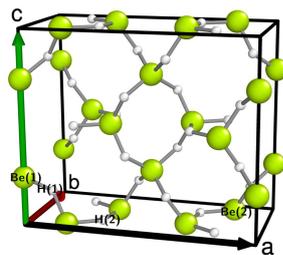
A l'inverse des autres hydrures, la liaison Be-H est covalente au lieu d'être ionique.

B.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Smith *et al.* [165] ont mis en évidence que l'hydrure de béryllium, dans sa forme la plus stable, cristallise dans une structure orthorhombique à base centrée et appartient au groupe d'espace *Ibam*. Une autre structure stable de type tétragonale est effectivement reportée dans la littérature mais son existence reste controversée [160,162,166] tandis que la structure *Ibam* a été formellement déterminée (tableaux 41 et 42) par des mesures de diffraction à haute résolution réalisées avec un synchrotron [165].

Cette structure contient 12 motifs de BeH_2 et se caractérise par un réseau de BeH_4 tétraédriques, reliés les uns aux autres par les sommets, avec comme paramètres de maille $a = 9,082$, $b = 4,261$ et $c = 7,771$ Å.

La densité calculée par Smith de $0,755 \text{ g.cm}^{-3}$ est en bon accord avec la valeur obtenue par Brendel [164] de $0,78 \text{ g.cm}^{-3}$.



Atome	x	y	z
Be(1)	0,000	0,000	0,250
Be(2)	0,170	0,125	0,000
H(1)	0,089	0,195	0,151
H(2)	0,305	0,282	0,000

Tableau 41 – Positions des atomes qui constituent la maille unité de la structure BeH_2 – *Ibam* [165]

$a = 9,082, b = 4,261$ et $c = 7,771 \text{ \AA}$	
Longueur de liaison Be–H	1,38 et 1,43
Angle de liaison H–Be–H	110°
Angle de liaison Be–H–Be	130°
Densité calculée	0,755 g.cm ⁻³

Tableau 42 – Paramètres structuraux de BeH₂ – *Ibam* [165]

B.4 ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION

Les résultats expérimentaux sur l'enthalpie standard de formation sont issus d'un faible nombre de mesures. Une valeur comprise entre -18 et -20 kJ.mol⁻¹ peut être avancée. Les études disponibles sont les suivantes :

- Des valeurs comprises entre -18 et -20 kJ.mol⁻¹ ont été obtenues par calorimétrie de dissolution (technique indirecte) dans deux études [167, 168], en mesurant l'enthalpie de dissolution de Be et BeH₂ dans de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré à 1,5 M HCl [167] puis 7,26 M HCl [168].
- Cet intervalle a été confirmé par la suite puisqu'une valeur de -18,9 kJ.mol⁻¹ a été mesurée par Ivanov *et al.* [169] avec une bombe calorimétrique (technique directe), qui permet de mesurer la chaleur dégagée pendant une réaction de combustion avec du kérosène.
- En utilisant ces deux techniques expérimentales, mesure directe par combustion et mesure indirecte par calorimétrie de dissolution dans HCl, Senin *et al.* [159] obtiennent des valeurs d'enthalpie standard de formation de -19,41 et -19,25 kJ.mol⁻¹ pour de l'hydrure de béryllium amorphe.

Même si les valeurs de l'enthalpie standard de formation de BeH₂ obtenues dans ces différentes études sont du même ordre de grandeur, il est possible d'affiner l'analyse pour réduire l'intervalle de valeurs.

Akhachinskii *et al.* [167] ont dissous les échantillons de Be et BeH₂ dans de l'acide chlorhydrique de concentration 1,50 M HCl. Ils mesurent une chaleur de dissolution pour Be de -378,74 kJ.mol⁻¹, proche de la valeur obtenue par [168] (-374,93 kJ.mol⁻¹) en utilisant une solution d'acide plus concentrée de 7,26 M HCl. Les chaleurs mesurées dans ces deux études sont inférieures à la valeur recommandée par Parker *et al.* [170] qui est -382,67 kJ.mol⁻¹ avec une solution d'acide de 7,00 M HCl. Les valeurs respectives 19,25 kJ.mol⁻¹ [167] et 20,92 kJ.mol⁻¹ [168] sont donc obtenues avec une incertitude d'au moins 4 kJ.mol⁻¹, correspondant à l'écart entre la chaleur de dissolution du béryllium mesurée et celle estimée par Parker *et al.* [170]. De plus, l'analyse sur la composition de BeH₂ dans l'étude [168] montre un taux de pureté faible (88,7%) pouvant fausser les données, malgré certaines corrections effectuées par les auteurs.

La valeur reportée par Ivanov *et al.* [169] constituera, dans cette étude, la valeur de référence, également sélectionnée par Grochala [171] suite à une analyse détaillée sur la stabilité et la décomposition de nombreux hydrures.

L'enthalpie standard de formation de BeH₂ peut être calculée en considérant la réaction suivante :



L'enthalpie standard de formation associée s'écrit :

$$\Delta_f H_{298K}^\ominus = \Delta E_{el} + \Delta E_{ZPE} + \Delta(H_{298K} - H_0) \quad (\text{B.11})$$

où E_{el} est l'énergie électronique calculée en DFT à 0 K, E_{ZPE} la correction au point zéro et $H_{298K} - H_0$ l'incrément enthalpique entre 298 et 0 K.

En conservant une méthodologie similaire à celle mise au point pour le béryllium métallique, des problèmes de convergence ont été rencontrés dans l'étude de BeH_2 , nécessitant l'utilisation de pseudo-potentiels inadaptés au béryllium métallique. Sachant que les pseudo-potentiels du béryllium et de l'hydrogène doivent être identiques pour calculer l'énergie électronique de chaque espèce de la réaction (B.10), une autre approche a donc été mise en œuvre [151].

Les énergies électroniques ont été calculées avec le code tous électrons FPLO (full potential local orbital approximation) [172], dans lequel les bases sont développées avec la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) [173]. De cette manière, la problématique liée au choix des pseudo-potentiels avec Quantum Espresso est supprimée tout en augmentant potentiellement la précision des calculs grâce à une approche de type "tous électrons". Par ailleurs, les contributions vibrationnelles à l'enthalpie et l'entropie ont été évaluées à partir des densités d'états de phonons $g(\omega)$ obtenues en DFPT avec Quantum Espresso.

Le tableau 43 présente E_{ZPE} , l'entropie à 298 K, et l'incrément enthalpique à 298 K, à partir du calcul des contributions vibrationnelles de chaque espèce de la réaction (B.10). Elles sont en bon accord avec l'analyse critique faite les tables thermodynamiques de référence de Gurvich [36].

En utilisant les valeurs du tableau 43 et l'équation (B.11), l'enthalpie standard de formation de l'hydruure de béryllium vaut $-8,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cependant, cette valeur doit être considérée avec précaution car la réaction utilisée fait intervenir des espèces ayant des natures de liaison chimique très différentes, c'est-à-dire, un métal, un isolant et un gaz. Dans ce cas, il est possible que les erreurs inhérentes à la DFT soient très mal compensées dans le calcul de l'enthalpie de formation de l'hydruure de béryllium. C'est pourquoi l'erreur engendrée pour chacune des espèces doit être évaluée en s'appuyant sur des données expérimentales pertinentes, puis doit être prise en compte dans l'évaluation de $\Delta_f H_{298K}^\ominus$.

Espèce considérée	E_{ZPE} (kJ.mol ⁻¹)	$H_{298} - H_0$ (kJ.mol ⁻¹)	S_{298} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Be _(s)	8,924	1,889 (1,950)	9,224 (9,500)
H _{2(g)}	26,331	6,197	130,225
D _{2(g)}	18,644	6,197	144,633
T _{2(g)}	15,227	6,197	153,060
BeH _{2(g)}	51,316	4,243 (4,2)	23,428 (24,100)
BeD _{2(g)}	38,743	5,227	29,103
BeT _{2(g)}	33,425	5,978	33,752

Tableau 43 – Grandeurs thermodynamiques calculées [151]. Les valeurs indiquées entre parenthèses sont issues des tables thermodynamiques de Gurvich [36]

L'énergie de cohésion du béryllium issue des calculs DFT avec FPLO vaut 3,55 eV/atome à 0 K, en incluant la ZPE. Elle est plus élevée que la donnée expérimentale de 3,32 eV, avec une différence de 0,23 eV/atome, soit 22,18 kJ.mol⁻¹. A 298,15 K, en incluant l'incrément enthalpique $H_{298} - H_0$ dans le calcul de l'énergie de cohésion, cette différence augmente et vaut 26,9 kJ.mol⁻¹. Afin de corriger l'erreur engendrée par les calculs DFT, cette valeur est retirée de la valeur de $\Delta_f H_{298K}^\ominus$ qui diminue jusqu'à -35,8 kJ.mol⁻¹. De la même manière, l'énergie associée à la réaction $H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)}$ sous-estime la valeur expérimentale de 21,9 kJ.mol⁻¹. Cette différence agit dans le sens opposé en comparaison à l'énergie de cohésion et est alors ajoutée à $\Delta_f H_{298K}^\ominus$.

L'enthalpie de formation standard est alors évaluée à -13,9 kJ.mol⁻¹ et est considérée comme étant la valeur la plus précise pouvant être proposée. Cette procédure est aussi appliquée sur la valeur reportée par Hector *et al.* [87] (-14,8 kJ.mol⁻¹) calculée avec une méthode associant ondes planes et pseudo-potentiels. Elle conduit à la valeur de -25,4 kJ.mol⁻¹.

L'écart entre ces deux valeurs pourrait s'expliquer par un traitement différent des liaisons chimiques de l'hydruure entre les deux approches.

L'effet isotopique sur l'enthalpie standard de formation a été évalué (tableau 44) en calculant les enthalpies standard de formation de BeD₂ et BeT₂ :

- En comparaison à BeH₂, l'enthalpie standard de formation diminue de 4,1 kJ.mol⁻¹ pour BeD₂, diminution en bon accord avec l'étude antérieure de Hector *et al.* [87]. Néanmoins, la diminution entre les données expérimentales est plus importante puisqu'elle s'élève à 11,6 kJ.mol⁻¹. Le deutérium étant deux fois plus lourd que l'hydrogène, cette différence pourrait s'expliquer par une modification structurale induite par le changement d'isotope. Ce point a été mis en avant par Sampath *et al.* [174] qui a réalisé des mesures de diffraction des rayons X et de neutrons avec un synchrotron sur des échantillons de BeH₂ et BeD₂ amorphes. Les résultats montrent une augmentation substantielle de la hauteur du premier pic de diffraction par rayon X pour BeD₂ par rapport à BeH₂. Selon les auteurs, cette augmentation marquée est interprétée par une tendance à former un réseau plus étendu en comparaison à BeH₂.
- Pour l'hydruure tritié BeT₂, l'enthalpie standard de formation calculée diminue de 5,4 kJ.mol⁻¹ par rapport à BeH₂. Il est à noter qu'il n'existe aucune donnée expérimentale à ce sujet.

Hydruure	$\Delta_f H_{298K}^\ominus$ (kJ.mol ⁻¹)	
	Calc.	Exp.
BeH ₂	-13,9	-18,9 ¹
BeD ₂	-18,0	-30,5 ²
BeT ₂	-19,3	–

Données expérimentales extraites de :¹ [169],² [149].

Tableau 44 – Enthalpie standard de formation des hydruures de béryllium [151].

B.5 TEMPÉRATURE DE DÉCOMPOSITION

La stabilité de l'hydrure de béryllium à température ambiante peut être évaluée à partir du signe de l'enthalpie libre standard associée à la réaction (B.10) qui s'écrit :

$$\Delta_f G_{298K}^\ominus = \Delta_f H_{298K}^\ominus - T \Delta_f S_{298K}^\ominus \quad (\text{B.12})$$

où $T=298$ K.

En utilisant la valeur de $\Delta_f H_{298K}^\ominus$ déterminée précédemment et les entropies reportées dans le tableau 43, $\Delta_f G_{298K}^\ominus = 34,58 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$. Ce signe positif traduit une instabilité du composé dans les conditions standards de température et de pression, ce qui signifie qu'il ne se formera pas de manière spontanée à partir de $\text{Be}_{(s)}$ et $\text{H}_{2(g)}$, dans ces conditions. Ceci est cohérent avec le fait qu'il s'agisse d'un composé très difficile à synthétiser à partir des éléments purs. Comme le montre l'étude de Pépin *et al.* [162, 164], la formation de BeH_2 à partir de Be et H_2 nécessite des conditions extrêmes de pression et température.

Une donnée intéressante pour l'interprétation des spectres TDS est la température de décomposition.

La réaction de décomposition de l'hydrure de béryllium est la suivante :



où l'enthalpie libre de réaction associée s'écrit :

$$\Delta_{dec} G^\ominus = \Delta_{dec} H^\ominus - T \Delta_{dec} S^\ominus \quad (\text{B.14})$$

La température de décomposition, T_{dec} de l'hydrure de béryllium est obtenue en posant l'enthalpie libre de la réaction de décomposition égale à 0.

Au regard du signe positif de $\Delta_f G_{298K}^\ominus$ (calculée précédemment), il est attendu que la température de décomposition soit inférieure de la température ambiante. Il est donc possible de négliger la variation de l'enthalpie de décomposition, $\Delta_{dec} H^\ominus$ et ainsi la considérer égale à $-\Delta_f H_{298K}^\ominus$. Par ailleurs, la variation de l'entropie de décomposition est principalement gouvernée par l'évolution de l'entropie de l'espèce gazeuse et peut également être considérée comme constante. Il en résulte que $\Delta_{dec} S^\ominus \approx S(\text{H}_2)^\ominus = 130,225 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Sur la base des considérations précédentes, la température de décomposition est donc égale à :

$$T_{dec} \approx -\frac{\Delta_f H_{298K}^\ominus}{S(\text{H}_2)^\ominus} \quad (\text{B.15})$$

En utilisant la valeur expérimentale $\Delta_f H_{298K}^\ominus = -18,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la température de décomposition vaut 145 K.

Cette température peut être comparée aux observations expérimentales :

- par Baker *et al.* [158] pour deux échantillons de BeH_2 préparés différemment : le premier obtenu par pyrolyse de $t\text{-Bu}_2\text{Be.Et}_2\text{O}$ se décompose à partir de 548 K (pic à 573 K), tandis que le second, issu d'une réaction chimique entre Et_2AlH et $\text{BeCl}_2.\text{Et}_2\text{O}$, est caractérisé par une température de décomposition plus faible (508 K). La méthode basée sur la pyrolyse permet d'obtenir une meilleure pureté de l'ordre de 95-98 %m, expliquant ainsi l'écart sur la température de décomposition.

- Barry *et al.* [166] qui ont identifié une décomposition de BeH₂, qu'il soit cristallin ou amorphe, pour une température légèrement supérieure à 500 K.
- par Maienschein *et al.* [160] ont mesuré une température de décomposition de 585 K, identique quelque soit la nature de l'échantillon (amorphe ou cristallin, d'un taux de pureté d'environ 94 %m).

Toutes ces études expérimentales mettent en évidence une température de décomposition comprise dans l'intervalle 500-600K et donc fortement en désaccord avec l'estimation faite à partir de l'équation (B.15).

Pour obtenir les mêmes ordres de grandeurs que les températures de décomposition observées [158,160,166], il faudrait une enthalpie standard de formation trois fois supérieure à la valeur de référence [169], même s'il est vrai que la stabilité de BeH₂ dépend sensiblement de sa préparation, comme le mentionnent Senin *et al.* [159].

Grochala *et al.* [171] montrent que l'équation (B.15) sous-estime la température de décomposition de plusieurs hydrures, notamment BeH₂. En partant de ce constat, ils ont établi une corrélation reliant les enthalpies standard de formation expérimentales de plusieurs hydrures et leur température de décomposition :

$$T_{dec} = -0,0106 \left(\frac{\Delta_f H_{298K}^\ominus}{n} \right)^2 - 6,8129 \left(\frac{\Delta_f H_{298K}^\ominus}{n} \right) + 71,81 \quad (\text{B.16})$$

où T est exprimée ici en °C et $\Delta_f H_{298K}^\ominus/n$ représente l'enthalpie standard de formation de l'hydrure considéré par atome d'hydrogène (BeH_n).

A partir de cette expression, la température de décomposition est égale à 408 K [171] qui reste nettement inférieure aux données expérimentales.

Grochala *et al.* [171] suggèrent que cette déviation peut être due à un phénomène de passivation conduisant à la formation d'une couche d'oxyde à la surface des échantillons de béryllium qui pourrait significativement influencer les mesures [158,160,166].

Une autre explication plausible serait liée aux expériences en elles-mêmes qui sont réalisées dans des conditions non isothermes. Il peut être remarqué que la température de décomposition la plus élevée, 584 K, est obtenue avec la plus grande vitesse de chauffage (0,33 K/s) [160] en comparaison avec 500 K pour 0,1 K/s [166]. L'analyse de la cinétique de décomposition isotherme à 500 K [175] montre qu'une longue période d'incubation est nécessaire avant que la désorption de l'hydrogène ne puisse être détectée. Il est donc possible que la température de décomposition soit inférieure à 500 K. Pour appuyer cette hypothèse, Barbaras *et al.* [155] montrent une évolution rapide du relâchement de gaz à partir de 398 K, ce qui est en bon accord avec la valeur calculée avec la corrélation de Grochala [171].

Concernant les autres isotopes, au regard des enthalpies standard de formation de BeD₂ et BeT₂, les températures de décomposition devraient être plus élevées en comparaison à BeH₂. Cela semble être cohérent avec l'étude de Doerner *et al.* [149] qui reportent une valeur de 540 K pour BeD₂. En utilisant la corrélation établie par Grochala [171] (équation B.16) et $\Delta_f H_{298K}^\ominus/n = 15,25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [149], la température de décomposition est évaluée à 446 K. Comme attendu, elle est supérieure à celle de BeH₂ mais surtout elle est très proche de la température correspondant au pic de désorption "basse température" (442 K) qui apparaît sur les spectres TDS à forte fluence. Cet accord suggère que la décomposition de l'hydrure de béryllium pourrait expliquer le pic de désorption à basse température, observé sur les spectres TDS.

Bibliographie

- [1] F. Viot, M. Barrachin, S. Souvi, and L. Cantrel, "Theoretical prediction of thermodynamic properties of tritiated beryllium molecules and application to ITER source term," *Fusion Engineering and Design*, vol. 89, no. 7, p. 1544, 2014.
- [2] <https://www.euro-fusion.org/tokamaks/>.
- [3] <http://www.ideen2020.de/en/51/energy/>.
- [4] <https://www.iter.org/>.
- [5] J. Li, M. Shimada, Y. Zhao, J. Hu, X. Gong, Y. Yu, and G. Zhuo, "Wall conditioning towards the utilization in ITER," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, no. 1, p. S35, 2011.
- [6] V. Philipps, A. Lysoivan, G. Sergienko, C. Schulz, H. Esser, M. Freisinger, and U. Samm, "Development of wall conditioning and tritium removal techniques in TEXTOR for ITER and future fusion devices," in *22nd IAEA Fusion Energy Conference, Geneva*, 2008.
- [7] M. Shimada and R. A. Pitts, "Wall conditioning on ITER," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, no. 1, p. S1013, 2011.
- [8] 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," *Journal of nuclear materials*, vol. 337, p. 590, 2005.
- [9] K. Sugiyama, J. Roth, A. Anghel, C. Porosnicu, M. Baldwin, R. Doerner, K. Krieger, and C. P. Lungu, "Consequences of deuterium retention and release from Be-containing mixed materials for ITER Tritium Inventory Control," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, no. 1, p. S731, 2011.
- [10] M. Shimada, R. A. Pitts, S. Ciattaglia, S. Carpentier, C. H. Choi, G. D. Orco, T. Hirai, A. Kuku-shkin, S. Lisgo, J. Palmer, *et al.*, "In-vessel dust and tritium control strategy in ITER," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 438, p. S996, 2013.
- [11] G. De Temmerman, M. J. Baldwin, D. Anthoine, K. Heinola, A. Jan, I. Jepu, J. Likonen, C. P. Lungu, C. Porosnicu, and R. A. Pitts, "Efficiency of thermal outgassing for tritium retention measurement and removal in ITER," *Nuclear Materials and Energy*, 2016.
- [12] C. Séropian, M. Barrachin, J. P. Van Dorsselaere, and D. Vola, "Adaptation of the ASTEC code system to accident scenarios in fusion installations," *Fusion Engineering and Design*, vol. 88, no. 9, p. 2698, 2013.
- [13] F. Viot, M. Barrachin, and D. Vola, "Progress on source term evaluation of accidental events in the experimental fusion installation ITER," *Fusion Engineering and Design*, vol. 98, p. 2219, 2015.
- [14] F. Viot, M. Barrachin, and F. Cousin, "Source term evaluation for accident transients in the experimental fusion facility ITER," *Fusion Science and Technology*, vol. 67, no. 3, p. 627, 2015.
- [15] H. Krimmel and M. Fähnle, "Properties of hydrogen isotopes in the tokamak plasma-facing material beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 231, no. 1-2, p. 159, 1996.
- [16] H. Krimmel and M. Fähnle, "Hydrogen and vacancies in the tokamak plasma-facing material beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 255, no. 1, p. 72, 1998.
- [17] M. G. Ganchenkova, P. V. Vladimirov, and V. A. Borodin, "Vacancies, interstitials and gas atoms in beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 386, p. 79, 2009.

- [18] M. G. Ganchenkova, V. A. Borodin, and R. M. Nieminen, "Hydrogen in beryllium : Solubility, transport, and trapping," *Physical Review B*, vol. 79, no. 13, p. 134101, 2009.
- [19] S. C. Middleburgh and R. W. Grimes, "Defects and transport processes in beryllium," *Acta Materialia*, vol. 59, no. 18, p. 7095, 2011.
- [20] P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen, "Retention and diffusion of H, He, O, C impurities in Be," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 423, no. 1, p. 164, 2012.
- [21] P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen, "Vacancy trapping mechanism for multiple hydrogen and helium in beryllium : a first-principles study," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, no. 9, p. 095004, 2012.
- [22] P. Zhang and J. Zhao, "Interactions of extrinsic interstitial atoms (H, He, O, C) with vacancies in beryllium from first-principles," *Computational Materials Science*, vol. 90, p. 116, 2014.
- [23] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [24] L. H. Thomas, "The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of α -particles," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, p. 713, Cambridge University Press, 1927.
- [25] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1-2, p. 73, 1928.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [27] R. M. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [29] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [30] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, p. 1200, 1980.
- [31] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [32] J. P. Perdew, "Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 16, p. 1665, 1985.
- [33] J. P. Perdew, "Generalized gradient approximations for exchange and correlation : A look backward and forward," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 172, no. 1-2, p. 1, 1991.
- [34] K. J. H. Mackay and N. A. Hill, "Lattice parameter and hardness measurements on high purity beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 8, p. 263, mar 1963.
- [35] A. Migliori, H. Ledbetter, D. Thoma, and T. Darling, "Beryllium's monocrystal and polycrystal elastic constants," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 2436, 2004.
- [36] L. V. Gurvich, I. V. Veits, and C. B. Alcock, *Thermodynamics properties of individual substances, volume 1, fourth edition*. Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.
- [37] M. W. Chase, C. A. Davies, J. J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, p. 354, 1985.

- [38] E. Wachowicz and A. Kiejna, "Bulk and surface properties of hexagonal-close-packed Be and Mg," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, no. 48, p. 10767, 2001.
- [39] F. Luo, L. C. Cai, X. R. Chen, F. Q. Jing, and D. Alfe, "Ab initio calculation of lattice dynamics and thermodynamic properties of beryllium," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 5, p. 053503, 2012.
- [40] P. Dal Corso, "Elastic constants of beryllium : a first-principles investigation," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 28, p. 075401, 2016.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [42] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 22, p. 9982, 1996.
- [43] M. G. Ganchenkova and V. A. Borodin, "Ab initio study of small vacancy complexes in beryllium," *Physical Review B*, vol. 75, no. 5, p. 054108, 2007.
- [44] A. Allouche, M. Oberkofler, M. Reinelt, and C. Linsmeier, "Quantum modeling of hydrogen retention in beryllium bulk and vacancies," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 8, p. 3588, 2010.
- [45] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review*, vol. 57, no. 12, p. 1169, 1940.
- [46] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.
- [47] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
- [48] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [49] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [50] M. Methfessel and A. Paxton, "High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals," *Physical Review B*, vol. 40, no. 6, p. 3616, 1989.
- [51] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne, "Thermal contraction and disordering of the Al (110) surface," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 16, p. 3296, 1999.
- [52] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory," *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, no. 2, p. 515, 2001.
- [53] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, "Methods for finding saddle points and minimum energy paths," in *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*, p. 269, Springer, 2002.
- [54] <http://umet.univ-lille1.fr/Projets/RheoMan/fr/pour-en-savoir-plus/nudged-elastic-band-2.php>.
- [55] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, "Chapter 16 : Methods for finding saddle points and minimum energy paths," in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, p. 269, Berne, B J and Ciccotti, G and Coker, D F, 1998.
- [56] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, p. 9901, 2000.
- [57] H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3, no. 2, p. 107, 1935.
- [58] P. Gasca, *Zirconium-modélisation ab initio de la diffusion des défauts ponctuels*. PhD thesis, Lille 1, 2010.

- [59] D. Keffer, "The Working Mans Guide to Obtaining Self Diffusion Coefficients from Molecular Dynamics Simulations," *Department of Chemical Engineering, University of Tennessee, Knoxville*, 2001.
- [60] H. A. Wriedt *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 6, no. 6, p. 553, 1985.
- [61] G. Federici, R. Doerner, P. Lorenzetto, and V. Barabash, *Beryllium as a plasma facing material for near term fusion devices*. Elsevier, 2012.
- [62] U. Hausermann and S. I. Simak, "Origin of the c/a variation in hexagonal close-packed divalent metals," *Physical Review B*, vol. 64, p. 245114, 2001.
- [63] K. A. Walsh, *Beryllium chemistry and processing*. ASM International, 2009.
- [64] R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, and C. Roetti, "Ab initio study of metallic beryllium," *Physical Review B*, vol. 25, no. 6, p. 3731, 1982.
- [65] M. Y. Chou, P. K. Lam, and M. L. Cohen, "Ab initio study of structural and electronic properties of beryllium," *Physical Review B*, vol. 28, no. 8, p. 4179, 1983.
- [66] P. Blaha and K. Schwarz, "A full-potential LAPW study of structural and electronic properties of beryllium," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 17, no. 4, p. 899, 1987.
- [67] P. J. Feibelman, "First-principles calculation of the geometric and electronic structure of the Be (0001) surface," *Physical Review B*, vol. 46, no. 4, p. 2532, 1992.
- [68] N. Holzwarth and Y. Zeng, "Density-functional calculation of the bulk and surface geometry of beryllium," *Physical Review B*, vol. 51, no. 19, p. 13653, 1995.
- [69] G. Pari, V. Kumar, A. Mookerjee, and A. Bhattacharyya, "Electronic structure of the bulk and layers of the alkaline earths (Be-Ba)," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 11, no. 22, p. 4291, 1999.
- [70] G. V. Sin'ko and N. A. Smirnov, "Relative stability and elastic properties of hcp, bcc, and fcc beryllium under pressure," *Physical Review B*, vol. 71, no. 21, p. 214108, 2005.
- [71] H. F. Song and H. F. Liu, "Modified mean-field potential approach to thermodynamic properties of a low-symmetry crystal : Beryllium as a prototype," *Physical Review B*, vol. 75, no. 24, p. 245126, 2007.
- [72] S. L. Shang, A. Saengdeejing, Z. G. Mei, D. E. Kim, H. Zhang, S. Ganeshan, Y. Wang, and Z. Liu, "First-principles calculations of pure elements : Equations of state and elastic stiffness constants," *Computational Materials Science*, vol. 48, no. 4, p. 813, 2010.
- [73] V. M. Amonenko, V. Y. Ivanov, G. F. Tikhinskij, and V. A. Finkel *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 14, p. 47, 1962.
- [74] P. Gordon, "A High Temperature Precision XRay Camera : Some Measurements of the Thermal Coefficients of Expansion of Beryllium," *Journal of Applied Physics*, vol. 20, p. 908, 1949.
- [75] B. S. de Bas, H. E. Dorsett, and M. J. Ford, "The electronic structure of Be and BeO : benchmark EMS measurements and LCAO calculations," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, no. 3, p. 495, 2003.
- [76] Y. Ferro, N. Fernandez, A. Allouche, and Ch. Linsmeier, "Adsorption of beryllium atoms and clusters both on graphene and in a bilayer of graphite investigated by DFT," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 1, p. 015002, 2012.
- [77] Y. Ferro, A. Allouche, and Ch. Linsmeier, "Absorption and diffusion of beryllium in graphite, beryllium carbide formation investigated by density functional theory," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 21, p. 213514, 2013.
- [78] N. Fernandez, Y. Ferro, Y. Carissan, J. Marchois, and A. Allouche, "The interaction of beryllium with benzene and graphene : a comparative investigation based on DFT, MP2, CCSD (T), CAS-SCF and CAS-PT2," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 5, p. 1957, 2014.

- [79] I. Hinz, K. Koeber, and I. Kreuzbichler, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry : Beryllium*, vol. Supplement Volume A1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1987, 1986.
- [80] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Mott, N F and Bullard, E C and Wilkinson, D H, 1954.
- [81] J. M. J. Den Toonder, J. A. W. Van Dommelen, and F. P. T. Baaijens, "The relation between single crystal elasticity and the effective elastic behaviour of polycrystalline materials : theory, measurement and computation," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 7, no. 6, p. 909, 1999.
- [82] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, no. 5, p. 349, 1952.
- [83] P. Nilsson, G. Arbman, and T. Gustafsson, "The energy band structure and spectroscopic properties of beryllium," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 4, p. 1937, 1974.
- [84] V. Sashin, M. Bolorizadeh, A. Kheifets, and M. Ford, "Conduction band electronic structure of metallic beryllium," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, p. 4203, 2001.
- [85] J. H. Terrell, "Band structure of beryllium by the Augmented plane wave method," *Physical Review*, vol. 149, p. 526, 1966.
- [86] E. Jensen, R. Bartynski, T. Gustafsson, E. Plummer, M. Chou, L. Cohen, and G. Hoflund, "Angle resolved photoemission study of the electronic structure of beryllium : bulk band dispersions and many electron effects," *Physical Review B*, vol. 30, p. 5500, 1984.
- [87] L. G. Hector, J. F. Herbst, W. Wolf, P. Saxe, and G. Kresse, "Ab initio thermodynamic and elastic properties of alkaline-earth metals and their hydrides," *Physical Review B*, vol. 76, p. 014121, oct 2007.
- [88] F. Willaime, "Atomistic simulations in physical metallurgy : the role of ab initio electronic structure calculations."
- [89] D. Connétable, J. Huez, E. Andrieu, and C. Mijoule, "First-principles study of diffusion and interactions of vacancies and hydrogen in hcp-titanium," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 23, no. 40, p. 405401, 2011.
- [90] G. Vérité, *Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels dans le zirconium hexagonal compact : étude ab initio*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [91] A. De Vita and M. J. Gillan *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 3, p. 6225, 1991.
- [92] J. C. Nicoud, J. Delaplace, J. Hillairet, D. Schumacher, and Y. Adda, "Etude des défauts créés dans le béryllium par irradiation à basse température," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 27, p. 147, jan 1968.
- [93] Y. Chabre and P. Segransan, "Effect of Self-Diffusion on NMR Linewidth in Beryllium," *Solid State Communications*, vol. 12, p. 815, 1973.
- [94] Y. Chabre, "Nuclear spin lattice relaxation and translational diffusion in beryllium," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 4, p. 626, oct 1974.
- [95] J. M. Dupouy, J. Mathie, and Y. Adda, "Autodiffusion du Béryllium," *Mémoires Scientifiques Revue Metallurgie*, vol. LXIII, no. 5, p. 481, 1966.
- [96] Y. Quéré, *Défauts ponctuels dans les métaux*. No. 5, Masson et Cie, 1967.
- [97] A. Mattsson, P. Schultz, M. Desjarlais, T. Mattsson, and K. Leung, "Designing meaningful density functional theory calculations in materials science a primer," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 13, p. R1, 2005.
- [98] J. C. Nicoud, *Contribution à l'Etude des Défauts Créés dans le Beryllium et Le Magnésium par Irradiation à Basse Température*. PhD thesis, Université d'Orsay, 1970.
- [99] G. Neumann and C. Tuijn, *Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals*. Elsevier, 2009.

- [100] R. Vianden, E. N. Kaufmann, and J. W. Rodgers, "Impurity lattice location in ion-implanted beryllium : Measurements and systematics," *Physical Review B*, vol. 22, no. 1, p. 63, 1980.
- [101] G. Solt, C. Baines, V. S. Egorov, D. Herlach, E. P. Krasnoperov, and U. Zimmermann, "Direct evidence for dia-and paramagnetic domains in beryllium," *Hyperfine Interactions*, vol. 104, no. 1-4, p. 257, 1997.
- [102] K. Lee, M. Yuan, and J. Wilcox, "Understanding Deviations in Hydrogen Solubility Predictions in Transition Metals through First-Principles Calculations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 34, p. 19642, 2015.
- [103] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system : basic bulk properties*, vol. 21. Springer Science & Business Media, 2006.
- [104] C. E. Ells and W. Evans, "The Behaviour of Hydrogen in Beryllium," tech. rep., Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ont., 1961.
- [105] F. F. Bentley, "Solubility and Diffusion of Gases in Beryllium," Tech. Rep. ASD-TDR-62-1018, Wright-Patterson Air Force Base, 1963.
- [106] J. P. Pemsler and E. J. Rapperport, "Hydrogen in Proton-Bombarded Beryllium : Agglomeration and Diffusion," *Transactions of the Metallurgical Society AIME*, vol. 230, p. 90, 1964.
- [107] M. B. Liu, I. Sheft, and D. M. Gruen, "Deuterium trapping in ion-bombarded beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 79, p. 267, 1979.
- [108] E. Gulbransen and K. Andrew, "The Kinetics of the Reactions of Beryllium with Oxygen and Nitrogen and the Effect of Oxide and Nitride Films on its Vapor Pressure," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 97, no. 11, p. 383, 1950.
- [109] R. Blanchard and L. Bochirol, "Absorption d'Hydrogène par le Béryllium," in *5ème Colloque de Métallurgie*, p. 157, 1961.
- [110] P. Cotterill, R. E. Goosey, and A. J. Martin, "An Evaluation of the Hydrogen Content of Commercially Pure Beryllium and Its Effect upon the Ductile-to-Brittle Transition Temperature," in *Conference on the Metallurgy of Beryllium, London England, October 16-18*, no. Paper n°38, 1961.
- [111] E. Fromm and H. Jehn, "Solubility of Hydrogen in the Elements," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 3, p. 324, 1984.
- [112] P. M. S. Jones and E. J. Gibson, "Hydrogen in beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 21, p. 353, 1967.
- [113] V. I. Shapovalov and Y. M. Dukel'skii, "The hydrogen-beryllium phase diagram," *Russian Metallurgy*, vol. 5, p. 201, 1988.
- [114] W. A. Swansiger, "Summary Abstract : Tritium Solubility in High Purity Beryllium," *Journal of the Vacuum Science Technology*, vol. A4, no. 3, p. 1216, 1986.
- [115] R. G. Macaulay-Newcombe, D. A. Thompson, and W. W. Smeltzer, "Thermal absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 191, p. 263, 1992.
- [116] R. G. Macaulay-Newcombe and D. A. Thompson, "The effects of surface contamination on absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 212, p. 942, 1994.
- [117] K. Kizu and T. Tanabe, "Hydrogen Diffusion and Permeation in Beryllium," in *Proceedings of 2nd International Workshop on Tritium Effects in Plasma Facing Components*, p. 76, 1994.
- [118] K. Kizu, K. Miyazaki, and T. Tanabe, "Hydrogen permeation and diffusion in beryllium," *Fusion Technology*, vol. 28, p. 1205, 1995.
- [119] A. Pisarev, "Tritium solubility and diffusivity in beryllium," *Fusion Technology*, vol. 28, p. 1262, 1995.

- [120] F. Scaffidi-Argentina, G. R. Longhurst, V. Shestakov, and H. Kawamura, "Beryllium R&D for fusion applications," *Fusion Engineering and Design*, vol. 51, p. 23, 2000.
- [121] *Hand Book of Chemistry and Physics*. édition 85.
- [122] A. Balakrishnan, V. Smith, and B. P. Stoicheff, "Dissociation energies of the hydrogen and deuterium molecules," *Physical Review A*, vol. 49, p. 2460, 1994.
- [123] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," *Scr. Mater.*, vol. 108, p. 1, Nov 2015.
- [124] A. V. Khotkevich and I. K. Yanson, *Atlas of point contact spectra of electron phonon interactions in metals*. Springer Science+Business media, 1995.
- [125] V. N. Chernikov, V. K. Alimov, A. V. Markin, A. E. Gorodetsky, S. L. Kanashenko, A. P. Zakharov, and I. B. Kupriyanov, "Gas-induced swelling of beryllium implanted with deuterium ions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 233, p. 860, 1996.
- [126] D. Connétable, Y. Wang, and D. Tanguy, "Segregation of hydrogen to defects in nickel using first-principles calculations : The case of self-interstitials and cavities," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 614, p. 211, 2014.
- [127] M. C. Billone, C. C. Lin, and D. L. Baldwin, "Tritium and Helium Behavior in Irradiated Beryllium," in *Proceedings of the 9th Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, Oak Ridge, Illinois*, 1990.
- [128] E. Abramov, M. P. Riehm, D. A. Thompson, and W. W. Smeltzer, "Deuterium permeation and diffusion in high-purity beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 175, no. 1-2, p. 90, 1990.
- [129] D. L. Baldwin and M. C. Billone, "Diffusion/desorption of tritium from irradiated beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 212, p. 948, 1994.
- [130] R. Boivin and B. Terreault, "Laser desorption study of beryllium's hydrogen recycling properties at high temperature," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 187, no. 2, p. 117, 1992.
- [131] D. Kéroack and B. Terreault, "Laser desorption study of deuterium implanted in beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 212, p. 1443, 1994.
- [132] I. L. Tazhibaeva, V. P. Shestakov, E. V. Chikhray, O. G. Romanenko, and A. K. Klepikov, "Deuterium permeation through beryllium with surface element composition control," in *Proceedings of the 18th symposium on Fusion technology*, p. 427, 1994.
- [133] J. D. Fowler, D. Chandra, T. S. Elleman, A. W. Payne, and K. Verghese, "Tritium diffusion in Al₂O₃ and BeO," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, no. 3-4, p. 155, 1977.
- [134] M. Wensing, "Reaction-diffusion modelling of hydrogen retention and release mechanisms in beryllium," Master's thesis, RWTH Aachen University, Jülich, 2016.
- [135] G. H. Vineyard, "Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 3, no. 1, p. 121, 1957.
- [136] M. Reinelt, A. Allouche, M. Oberkofler, and Ch. Linsmeier, "Retention mechanisms and binding states of deuterium implanted into beryllium," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 4, p. 043023, 2009.
- [137] M. Oberkofler, M. Reinelt, A. Allouche, S. Lindig, and Ch. Linsmeier, "Towards a detailed understanding of the mechanisms of hydrogen retention in beryllium," *Physica Scripta*, vol. 2009, no. T138, p. 014036, 2009.
- [138] M. Oberkofler, "Rückhaltmechanismen für Wasserstoff in metallischem Beryllium und Berylliumoxid sowie Eigenschaften von ioneninduziertem Berylliumnitrid," 2012.
- [139] Ch. Linsmeier, P. Goldstraße, and K. U. Klages, "ARTOSS—A new surface science experiment to study the hydrogen inventory in multi-component materials," *Physica Scripta*, vol. 2001, no. T94, p. 28, 2001.

- [140] M. Eichler, T. Dittmar, D. Matveev, and Ch. Linsmeier, "Investigation of hydrogen isotope retention mechanisms in beryllium and tungsten materials," in *16th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, May 16-19, 2017*.
- [141] J. Guterl, R. D. Smirnov, S. I. Krasheninnikov, M. Zibrov, and A. A. Pisarev, "Theoretical analysis of deuterium retention in tungsten plasma-facing components induced by various traps via thermal desorption spectroscopy," *Nuclear Fusion*, vol. 55, no. 9, p. 093017, 2015.
- [142] J. Guterl, R. D. Smirnov, and S. I. Krasheninnikov, "Revisited reaction-diffusion model of thermal desorption spectroscopy experiments on hydrogen retention in material," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 4, p. 043302, 2015.
- [143] A. V. Markin, V. N. Chernikov, S. Y. Rybakov, and A. P. Zakharov, "Thermal desorption of deuterium implanted into beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 233, p. 865, 1996.
- [144] V. K. Alimov, V. N. Chernikov, and A. P. Zakharov, "Depth distribution of deuterium atoms and molecules in beryllium implanted with D ions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 241, p. 1047, 1997.
- [145] R. Piechoczek, M. Reinelt, M. Oberkofler, A. Allouche, and Ch. Linsmeier, "Deuterium trapping and release in Be (0001), Be (11-20) and polycrystalline beryllium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 438, p. S1072, 2013.
- [146] M. Wensing, D. Matveev, Ch. Linsmeier, L. Ferry, F. Viot, M. Barrachin, and Y. Ferro, "Reaction-diffusion modeling of hydrogen transport and surface effects in application to single-crystalline Be," *en cours de soumission*, 2017.
- [147] J. Ambrosek and L. G. R., "Verification and Validation of TMAP7," Tech. Rep. INEEL/EXT-04-01657, Idaho National Laboratory (INL), 2008.
- [148] W. Eckstein, R. Dohmen, A. Mutzke, and R. Schneider, "SDTrimSP : A Monte-Carlo code for calculating collision phenomena in randomized targets," *IPP report*, vol. 12, no. 3, p. 40, 2007.
- [149] R. Doerner, M. Baldwin, D. Buchenauer, G. De Temmerman, and D. Nishijima, "The role of beryllium deuteride in plasma-beryllium interactions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 390, p. 681, 2009.
- [150] C. Pardanaud, M. Rusu, C. Martin, G. Giacometti, P. Roubin, Y. Ferro, A. Allouche, M. Oberkofler, M. Köppen, T. Dittmar, *et al.*, "Hydrogen retention in beryllium : concentration effect and nanocrystalline growth," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, no. 47, p. 475401, 2015.
- [151] F. Viot, L. Ferry, Y. Ferro, C. Pardanaud, and M. Barrachin, "Contribution to a better evaluation of the dust speciation in case of an accident in ITER," *Fusion Engineering and Design*, 2017.
- [152] A. D. Zdetsis, M. M. Sigalas, and E. N. Koukaras, "Ab initio theoretical investigation of beryllium and beryllium hydride nanoparticles and nanocrystals with implications for the corresponding infinite systems," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 27, p. 14172, 2014.
- [153] E. N. Koukaras, A. P. Sgouros, and M. M. Sigalas, "Fully hydrogenated beryllium nanoclusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 9, p. 3218, 2016.
- [154] A. A. Semenov, "Beryllium Technology at Bochvar All-Russia Research Institute for Inorganic Materials : Past, Present, Future," *Atomic Energy*, vol. 119, no. 5, p. 313, 2016.
- [155] G. D. Barbaras, C. Dillard, A. E. Finholt, T. Wartik, K. E. Wilzbach, and H. I. Schlesinger, "The Preparation of the Hydrides of Zinc, Cadmium, Beryllium, Magnesium and Lithium by the Use of Lithium Aluminum Hydride¹," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 10, p. 4585, 1951.
- [156] E. C. Ashby and H. S. Prasad, "Alkali metal ate complexes and complex metal hydrides of beryllium," *Inorganic Chemistry*, vol. 14, no. 12, p. 2869, 1975.
- [157] G. E. Coates and F. Glockling, "Di-tert.-butylberyllium and beryllium hydride," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 2526, 1954.

- [158] R. W. Baker, G. J. Brendel, B. R. Lowrance, J. R. Mangham, E. M. Marlett, and L. H. Shepherd, "Preparation of beryllium hydride by an improved pyrolysis technique," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 159, no. 2, p. 123, 1978.
- [159] M. D. Senin, V. V. Akhachinskii, Y. E. Markushkin, N. A. Chirin, L. M. Kopytin, I. P. Mikhaleiko, N. M. Ermolaev, and A. V. Zabrodin, "The production, structure, and properties of beryllium hydride," *Inorganic Materials*, vol. 29, no. 12, p. 1416, 1993.
- [160] J. L. Maienschein, J. S. Bowers, J. S. Cantrell, and T. A. Beiter, "Thermal crystalline-to-amorphous transition of beryllium hydride," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 179, no. 1-2, p. 157, 1992.
- [161] S. V. Marchenko, V. F. Petrunin, Y. E. Markushin, M. D. Senin, and N. A. Chirin, "Neutron diffraction study of amorphous beryllium hydride," 1982.
- [162] C. M. Pépin and P. Loubeyre, "Layered structure and re-entrant disproportionation observed in crystalline BeH₂ under pressure," *Physical Review B*, vol. 93, no. 22, p. 224104, 2016.
- [163] S. Contreras, *Chimie de l'hydrure de beryllium BeH₂ et des hydruroberyllates de lithium*. PhD thesis, Villeurbanne, INSA, 1996.
- [164] G. J. Brendel, E. M. Marlett, and L. M. Niebylski, "Crystalline beryllium hydride," *Inorganic Chemistry*, vol. 17, no. 12, p. 3589, 1978.
- [165] G. S. Smith, Q. C. Johnson, D. K. Smith, D. E. Cox, R. L. Snyder, R. S. Zhou, and A. Zalkin, "The crystal and molecular structure of beryllium hydride," *Solid State Communications*, vol. 67, no. 5, p. 491, 1988.
- [166] P. E. Barry, J. S. Bowers, R. G. Garza, P. C. Souers, J. S. Cantrell, and T. Beiter, "Reaction of LiH and BeH₂," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 173, no. 2, p. 142, 1990.
- [167] V. V. Akhachinskii, L. M. Kopytin, and M. D. Senin, "Enthalpy of BeH₂ formation," *Soviet Atomic Energy*, vol. 28, no. 3, p. 314, 1970.
- [168] R. W. Anderson, R. V. Petrella, G. C. Sinke, A. C. Swanson, and L. C. Walker, "Investigation of the thermodynamic properties of propellant ingredients and the burning mechanisms of propellants," Tech. Rep. AD387396, Air Force Rocket Propulsion Laboratory, 1968.
- [169] M. I. Ivanov and T. F. Karpova, "Enthalpy of formation of beryllium hydride," 1971.
- [170] V. B. Parker, "The Enthalpies of Formation of BeO(c) and BeF₂(c)," *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry*, no. 2, p. 227, 1973.
- [171] W. Grochala and P. P. Edwards, "Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 3, p. 1283, 2004.
- [172] K. Koepnik and H. Eschrig, "Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme," *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1743, 1999.
- [173] H. Eschrig, "Optimized LCAO method and the electronic structure of extended systems," *Springer Berlin Heidelberg*, 1989.
- [174] S. Sampath, K. M. Lantzky, C. J. Benmore, J. Neufeind, J. E. Siewenie, P. A. Egelstaff, and J. L. Yarger, "Structural quantum isotope effects in amorphous beryllium hydride," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, no. 23, p. 12499, 2003.
- [175] G. R. Schneider and W. G. Nigh, "Kinetics of the pyrolysis of beryllium hydride," *Combustion and Flame*, vol. 15, no. 3, p. 223, 1970.

Titre : Contribution à l'étude du comportement du tritium dans le béryllium (contexte ITER)

Résumé : Le béryllium, utilisé comme matériau de première paroi dans la chambre à vide d'ITER, peut piéger une fraction significative de tritium provenant du plasma. Du point de vue de l'analyse de sûreté, il s'agit d'évaluer l'efficacité des dispositifs mis en place par l'exploitant pour maîtriser l'inventaire en tritium durant le fonctionnement nominal d'ITER et de prédire le comportement du tritium en situation accidentelle. L'objectif de ces travaux de thèse est de déterminer, par le biais de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, le comportement du tritium dans le béryllium en termes de mécanismes de rétention et de désorption. La stabilité des défauts ponctuels dans le béryllium a d'abord été évaluée et analysée au regard des données expérimentales, mettant en évidence la prédominance du défaut lacunaire dans le béryllium. Ensuite, tous les sites d'occupation stables du tritium et les chemins de diffusion les plus favorables ont été déterminés. Cette analyse a été étendue au processus de multi-piégeage, mettant en évidence que cinq atomes de tritium peuvent être piégés dans une lacune. Enfin, les données obtenues ont été introduites dans un code Monte-Carlo Cinétique permettant d'évaluer le coefficient de diffusion du tritium et un modèle couplant mécanismes de réaction et de diffusion pour l'interprétation de spectres expérimentaux de thermo-désorption (TDS) obtenus à l'IEK-4 (Jülich – Allemagne). Les spectres modélisés reproduisent de manière satisfaisante les spectres expérimentaux pour les faibles fluences. A forte fluence, la mise en évidence expérimentale d'un pic à basse température pourrait s'expliquer par la formation d'hydrure de béryllium.

Mots clé : Sûreté – ITER – DFT – Béryllium – Tritium – Rétention

Title : Contribution to the study of tritium behaviour in beryllium (ITER context)

Abstract : Beryllium will be used as a plasma-facing material for the ITER vacuum vessel. Due to high plasma fluxes, significant amounts of hydrogen isotopes could be retained in the beryllium walls. From the safety point of view, it is important to assess the capability of devices which will be used to limit the tritium inventory in the tokamak in nominal conditions and secondly, to predict the behaviour of tritium in case of accident. The objective of this work is to evaluate within the framework of the Density Functional Theory the behaviour of tritium in beryllium in terms of retention and desorption mechanisms. Firstly, the stability of point defects in beryllium has been evaluated and compared to experiments. Vacancies are shown to be the dominant defect in beryllium. Then, the most stable interstitial sites for tritium atoms and the most favorable migration pathways have been determined. This study has been extended to multiple-trapping phenomenon in monovacancy, in which up to five atoms can be trapped. These data have been used in a kinetic Monte-Carlo code to calculate the diffusion coefficient of tritium and a reaction-diffusion based model, which provides a good agreement with experimental thermal desorption spectra made at IEK-4 (Jülich – Germany). The emergence of desorption peak at low temperature under high fluence could be explained by the hydride formation.

Key words : Safety – ITER – DFT – Beryllium – Tritium – Retention

Laboratoires :

IRSN : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

Cadarache, Bât 702 BP 3, 13115 St-Paul-Lez-Durance

PIIM : Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires

Aix-Marseille Université – CNRS, PIIM UMR 7345, 13397, Marseille