HAL
open science

Démixtion et ségrégation superficielle dans les alliages fer-chrome : de la structure électronique aux modèles thermodynamiques

Maximilien Levesque

To cite this version:

Maximilien Levesque. Démixtion et ségrégation superficielle dans les alliages fer-chrome : de la structure électronique aux modèles thermodynamiques. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT : . tel-00573815

HAL Id: tel-00573815

https://theses.hal.science/tel-00573815

Submitted on 4 Mar 2011

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

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

Service de Recherches de Métallurgie Physique

Thèse

présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Sud 11, Orsay,
spécialité « Physique du Solide »

par

Maximilien Levesque

Démixtion et ségrégation superficielle dans les alliages fer–chrome

De la structure électronique aux modèles thermodynamiques

Thèse soutenue le 26 novembre 2010 devant le jury composé de :

Mme	Brigitte Beuneu	CEA	
Mme	Isabelle Demachy-Vacus	Université Paris-Sud 11	(Présidente)
Mme	Michèle Gupta	Université Paris-Sud 11	(Directrice)
M.	Lorenzo Malerba	SCK·CEN	(Rapporteur)
M.	Pär Olsson	EDF R&D	(Rapporteur)
M.	Frédéric Soisson	CEA	(Encadrant)

À mon père.

Remerciements

Je tiens d'abord à exprimer mes remerciements aux personnes sous l'autorité desquelles cette thèse a été évaluée. Merci à Isabelle Demachy-Vacus d'avoir présidé le jury ainsi qu'à Lorenzo Malerba et Pär Olsson de m'avoir fait l'honneur de rapporter ma thèse. Merci également à Brigitte Beuneu d'avoir examiné ce travail théorique et numérique par son regard d'expérimentatrice.

Je remercie François Willaime, chef du Service de Recherches de Métallurgie Physique du CEA de Saclay pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail de thèse dans un environnement de grande qualité.

Mes plus profonds remerciements vont à Frédéric Soisson, Maylise Nastar et Chu Chun Fu pour leur aide, leur soutien, leurs conseils, et leur grande compétence scientifique. Je suis conscient de leur rôle essentiel dans ce processus qui tente de faire d'un étudiant enthousiaste et susceptible un chercheur passionné et exigeant.

Merci également à Isabelle Drouelle et Clotilde Berdin-Méric pour leur précieuse introduction au passionnant métier d'enseignant-chercheur. C'est une chance que d'avoir réalisé mon monitorat sous leur tutorat. Merci à toute l'équipe pédagogique pour leur patience et leurs conseils.

Merci à Bernard Legrand pour sa grande disponibilité et son souci permanent d'excellence pédagogique. Merci également à Emmanuel Clouet pour sa présence discrète mais essentielle.

Je voudrais aussi remercier Fabrice Legendre pour son admirable bienfaisance.

Je souhaite également exprimer ici ma gratitude à l'ensemble du SRMP. J'ai beaucoup de respect pour la recherche de qualité qui y est faite. Je ne citerai pas de noms, mais merci à chacun. J'adresse un clin d'œil particulier (de ce genre ;-)) à celles et ceux avec qui un lien d'amitié sincère s'est tissé au travers de ces trois années.

Madame Gupta, tout simplement merci. Comment m'exprimer ici sur votre exemplarité en seulement quelques lignes ?

J'aimerais remercier ma famille. Très bientôt papa, je perçois maintenant cette subtile éducation, celle qui forme aux plaisirs de l'esprit mais n'oublie pas la part du cœur. De la *vitesse de la lumière* à l'*intelligence du cœur*. N'est-ce-pas Maman ?

Enfin, Lucile ... Les mots sont insuffisants pour qualifier toute ta patience, ta compréhension, ta douceur, ton écoute ... Quant au potentiel immergé, *ab initio* prend un sens nouveau !

... chose promise ... merci aussi à Ravioli, Ratila, Ratchoum et Rannibal !

L'esprit cherche, le cœur trouve.
George Sand

Table des matières

Table des matières **1**

Glossaire **6**

Introduction générale **7**

1 Les alliages fer-chrome – usages nucléaires : une modélisation nécessaire **11**
1.1 Des matériaux de structure pour les réacteurs nucléaires du futur . . . 11
1.2 Quels matériaux choisir ? . . . 12
1.2.1 La dégradation des matériaux . . . 12
1.2.2 Les aciers ferritiques . . . 13
1.3 L'alliage binaire fer–chrome, modèle des aciers ferritiques . 14
1.3.1 La fragilisation des aciers ferritiques à basse température . . . 14
1.3.2 Le diagramme de phases de référence . . . 15
1.3.3 La lacune de miscibilité α–α' . . . 16
1.3.4 L'ordre à courte distance . . . 18
1.3.5 Le magnétisme . . . 19
1.3.6 Mesures thermodynamiques et estimations du diagramme de phases à basse température . . . 21
1.3.7 Les modèles énergétiques . . . 23
1.4 Les surfaces libres de l'alliage . . . 23
1.5 Conclusion . . . 24
1.6 Notre contribution . . . 25

2 Calculs DFT et propriétés énergétiques **27**
2.1 Description succincte de la théorie de la fonctionnelle de la densité mise en œuvre . . . 28
2.1.1 La densité électronique comme unique variable : le théorème de Hohenberg et Kohn . . . 28
2.1.2 L'ansatz de Kohn-Sham . . . 29
2.1.3 Les fonctionnelles d'échange et corrélation . . . 29
2.1.4 Les codes SIESTA et PWSCF . . . 31
2.1.5 Les pseudo-potentiels . . . 31
2.1.6 Les bases . . . 34

2.1.7 Bilan sur les pseudo-potentiels et les bases 35
2.2 L'alliage Fe–Cr volumique : calculs *ab initio* antérieurs . . . 36
2.2.1 L'impureté Cr substitutionnelle dans Fe 36
2.2.2 L'alliage Fe–Cr 36
2.3 Notre étude de l'alliage Fe–Cr 39
2.3.1 Validation méthodologique : les éléments purs 39
2.3.2 Propriétés d'alliage 47
2.4 Les surfaces libres de l'alliage : état de l'art *ab initio* 60
2.4.1 Surfaces libres des éléments purs 60
2.4.2 Surfaces libres de l'alliage et ségrégation à température nulle 61
2.4.3 Les surfaces libres étudiées : (100), (110), (111) et (211) 62
2.4.4 Modèle d'empilement pour les calculs *ab initio* . . . 63
2.5 Notre étude *ab initio* des surfaces libres des éléments purs . 64
2.5.1 Énergies de surface 64
2.5.2 Magnétisme en surface 67
2.5.3 Singularités de l'orientation (100) 67
2.5.4 Relaxations de surface 70
2.5.5 Effet des relaxations sur les énergies de surface . . . 72
2.5.6 Transferts de charge en surface 73
2.6 Ségrégation du chrome dans les surfaces libres de fer 73
2.6.1 Définition de l'énergie de ségrégation 74
2.6.2 Ségrégation dans le plan (100) 74
2.6.3 Comparaison (100) / (110) 77
2.6.4 Effet du magnétisme sur la ségrégation d'impureté . 78
2.7 Interactions entre impuretés de chrome dans les surfaces de fer 79
2.7.1 Interaction Cr–Cr en surface 79
2.7.2 Trois impuretés Cr dans Fe(100) 81
2.7.3 Monocouche de Cr sur Fe (100) et (110) 82
2.7.4 Effet de la concentration en chrome 84
2.8 Conclusions 85

3 Propriétés thermodynamiques de l'alliage 87
3.1 Les modèles existants 88
3.1.1 Les modèles macroscopiques empiriques 88
3.1.2 Les potentiels inter-atomiques 91
3.1.3 Les modèles tenant compte du moment magnétique atomique 95
3.2 Développement d'un modèle d'interactions de paires dépendant de la concentration locale et de la température . 100
3.2.1 Interactions de paires sur réseau rigide 101
3.2.2 L'approximation de Bragg-Williams 101
3.2.3 Dépendance en concentration locale de l'énergie de mélange 103

3.2.4 Compositions locales ou globales en champ moyen de point 107
3.2.5 Conséquences sur le diagramme de phases de la dépendance en concentration locale de l'hamiltonien 107
3.2.6 Stratégies pour tenir compte de l'entropie non-configurationnelle 109
3.2.7 Dépendance en température 109
3.3 Comparaison avec les simulations Monte Carlo 111
3.3.1 Définition de la concentration locale 111
3.3.2 Paramètres des simulations Monte Carlo 112
3.3.3 Influence de la portée des interactions 113
3.3.4 Comparaison champ moyen – Monte Carlo pour les modèles 114
3.4 Comparaison avec l'expérience et les autres modèles énergétiques 115
3.4.1 Comparaison avec les limites de solubilité proposées par Xiong et al. et Bonny et al. 115
3.4.2 Comparaison avec les autres modèles énergétiques . 116
3.5 Conclusions 118

4 Ségrégation de surfaces 121
4.1 Bibliographie expérimentale 122
4.2 Les modèles énergétiques de ségrégation dans la littérature 122
4.3 Modèle d'interactions de paires dépendant de la concentration locale en présence de surfaces libres 128
4.3.1 Ajustement des énergies de paires homo-atomiques sur les énergies de surface *ab initio* 129
4.3.2 Ajustement des énergies de ségrégation à dilution infinie sur les résultats *ab initio* 130
4.3.3 Les dépendances en concentration locale et en température 132
4.3.4 Bilan sur le modèle 134
4.4 Isothermes de ségrégation 134
4.4.1 Effet d'énergie de surface 134
4.4.2 Effet d'alliage 135
4.4.3 Effet d'alliage au-dessus de la température critique . 136
4.4.4 Effet d'alliage en-dessous de la température critique 138
4.5 Isothermes de ségrégation dans l'alliage Fe–Cr 139
4.5.1 Au-dessus de la température critique 139
4.5.2 Descente en température 140
4.6 Conclusion 141

Conclusion générale et perspectives 145

A Paramètres d'ordre local de Warren-Cowley 149

B Les structures quasi-aléatoires (SQS) 151

C Les simulations Monte Carlo **153**
C.1 Description théorique succincte 153
C.2 Déterminer des limites de solubilité à partir de simulations Monte Carlo 154

D Notion de concentration locale dans les simulations Monte Carlo **155**
D.1 Définition de la concentration locale 155
D.2 La discrétisation suffisante de la concentration locale 156
D.3 Effet de l'étendue de la concentration locale sur le temps de calcul 157

E Répartition de l'énergie sur les différentes sphères de coordination **159**

F Algorithme de minimisation du système d'équations non-linéaires **161**

Bibliographie **163**

Glossaire

2BM Two Band Model – Modèle à deux bandes

AES Auger Electron Spectroscopy – Spectrométrie d'électron Auger

AF Antiferromagnétique

ARPES Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy – Spectroscopie de photo-électron résolue en angle

CALPHAD CALculation of PHAse Diagrams – Calcul de diagrammes de phases

CDM Concentration Dependant Model – Modèle dépendant de la concentration

CPA Coherent Potential Approximation – Approximation du potentiel cohérent

DFT Density Functional Theory – Théorie de la fonctionnelle de la densité

DLM Disordered Local Moment – Moment local désordonné

EAM Embedded Atom Model – Modèle de l'atome immergé

EMTO Exact Muffin-Tin Orbitals – Orbitales exactes de Muffin-Tin

EXAFS Extended X-Ray Absorption Fine Structure – Spectroscopie d'absorption X de structure fine

FLAPW ou FPLAPW Full Potential Linearized Augmented Plane Wave – Ondes planes augmentées avec linéarisation

FM Ferromagnétique

GGA Generalized Gradient Approximation – Approximation des gradients généralisés

ISDW Incommensurate Spin Density Wave – Onde de spin incommensurable

KKR Korringa-Kohn-Rostoker

LDA Local Density Approximation – Approximation de la densité locale

LEED Low-Energy Electron Diffraction – Diffraction d'électrons de basse énergie

LMTO Linear Muffin-Tin Orbital – Orbitales de Muffin-Tin

LSDA Local Spin Density Approximation – Approximation de la densité locale polarisée en spin

MEIS Medium Energy Ion Spectroscopy – Diffusion des ions de moyenne énergie

NC Norm-Conserved – À norme conservée

NM Non-magnétique

PAW Projector Augmented Wave – Ondes augmentées projetées

PDOS Projected Density of States – Densité d'états projetée

PEEM Photoemission electron miscroscopy – Microscopie de photo-émission d'électron

PWSCF Plane-Wave Self-Consistent Field

SDW Onde de densité de spin

SIESTA Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

SRMP Service de Recherches de Métallurgie Physique

SRO Short Range Order – Ordre à courte distance

STM Scanning Tunneling Microscopy – Microscopie à effet tunnel

US Ultra-Soft – Ultra-doux

XMCD X-ray magnetic circular dichroism – Dichroïsme magnétique de rayons X

Introduction générale

Les aciers ferritiques, probablement renforcés par dispersion d'oxydes, sont des candidats sérieux comme matériaux de structure pour les réacteurs nucléaires. Leur utilisation est aujourd'hui bornée par la limite de solubilité du chrome dans le fer aux températures basses et intermédiaires d'intérêt technologique. Dans la lacune de miscibilité a lieu une démixtion en deux solutions solides α et α' aux conséquences néfastes sur les propriétés du matériau. Peu d'observations expérimentales existent pour mesurer la solubilité limite exacte à ces températures où les durées de mise à l'équilibre sont de plusieurs années. Des mesures d'ordre à courte distance, des observations sous irradiation ainsi que des calculs *ab initio* semblent indiquer que les limites de solubilité admises par extrapolation depuis les hautes températures sont incorrectes. Afin de mieux comprendre les propriétés de cet alliage et de ses surfaces, nous avons calculé *ab initio* de nombreuses propriétés de volume et de surface de l'alliage modèle fer–chrome puis proposé un modèle énergétique pour les calculs thermodynamiques de limites de solubilité et d'isothermes de ségrégation.

Ce travail de thèse s'intègre dans le projet européen collaboratif GETMAT (Gen IV and Transmutation MATerials). L'un des objectifs de ce projet est de démontrer l'existence de matériaux suffisamment performants sous irradiation pour valider des critères de sûreté nucléaire après des dizaines d'années de service.

Cette étude a pour but de modéliser l'alliage binaire fer–chrome et ses surfaces à l'échelle atomique. C'est un projet réalisé au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Saclay, au sein du Service de Recherche de Métallurgie Physique (SRMP), du Département des Matériaux pour le Nucléaire (DMN) intégré lui-même à la Direction de l'Énergie Nucléaire (DEN). Elle s'inscrit dans un effort de recherche de long terme du SRMP concernant les propriétés d'équilibre des matériaux d'intérêt pour le nucléaire. Le système fer–chrome se révèle très singulier et se situe à la convergence des spécialités du laboratoire. Structure électronique, thermodynamique chimique et statistique ainsi que modélisation numérique ont été conjointement mises en œuvre dans cette étude multi-échelle d'un alliage très usité mais finalement mal connu aux échelles atomiques et électroniques à basse température.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous passons en revue les propriétés du système fer–chrome aux échelles électronique, atomique et macroscopique. Cela permet d'introduire dans un deuxième temps les calculs *ab initio* et

observations sous irradiation à basse température qui remettent en cause les extrapolations des limites de solubilité depuis les hautes températures. On commence par présenter succinctement la découverte historique de la fragilisation des aciers ferritiques et de son lien avec les limites de miscibilité $\alpha - \alpha'$. On présente également les propriétés magnétiques de l'alliage, dont l'importance se révélera tout au long du manuscrit. On discute ensuite les différents modèles énergétiques proposés pour tenir compte des observations les plus récentes et pour modéliser toujours plus précisément le système aux températures d'intérêt pour le nucléaire.

Dans le deuxième chapitre, nous proposons une revue détaillée des propriétés d'alliage et de surface à température nulle. Après une introduction méthodologique, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique afin d'étudier *ab initio* les propriétés énergétiques, structurales, électroniques et magnétiques du binaire fer–chrome et de ses surfaces à température nulle. Par la mise en œuvre de plusieurs approximations de pseudo-potentiels ou de bases, nous discutons de la validité des différentes méthodes de calcul. Cela nous permet d'évaluer l'effet des pseudo-potentiels à norme conservée et des bases d'orbitales localisées pour la mises en œuvre de calculs à grande dilution. Ces concentrations sont en effet difficilement accessibles aux approximations plus robustes telle que la méthode des projecteurs augmentés dans une base d'ondes planes. De plus, ces approximations numériquement plus légères autorisent des études plus systématiques des surfaces libres et de la ségrégation du chrome dans le fer.

Après une revue de l'ensemble des modèles énergétiques proposés pour l'alliage binaire fer–chrome cubique centré, nous proposons un hamiltonien léger et simple ajusté sur nos résultats *ab initio* et sur le diagramme de phases expérimental à haute température. Par un traitement statistique de champ moyen validé par des simulations Monte Carlo, nous déduisons de ce modèle les limites de solubilité α–α' dans tout le domaine de température et de composition. Nous terminons ce chapitre par une comparaison de nos résultats à l'ensemble des observations expérimentales et propositions théoriques de la littérature.

Afin de pouvoir prédire la concentration surfacique à partir de la composition volumique, nous adaptons dans le chapitre 4 l'hamiltonien présenté au chapitre 3 pour tenir compte de l'effet des surfaces sur les propriétés énergétiques. Pour cela, nous ajustons de nouveaux paramètres sur les calculs *ab initio* d'énergie de surface et de ségrégation à dilution infinie. Nous appliquons notre modèle à l'étude de la ségrégation de surface dans les orientations (100), (110), (111) et (211) du système fer–chrome. À partir d'un traitement statistique de champ moyen auto-cohérent permettant de décomposer l'énergie de ségrégation en deux moteurs principaux (effet d'énergie de surface et effet d'alliage), nous déduisons des isothermes de concentration reliant la concentration surfacique à la concentration volumique. Nous illustrons également l'influence du changement de signe de l'énergie de mélange sur les isothermes de ségrégation de surface.

À l'issu de ces quatre chapitres, nous aurons apporté des éléments de réponse aux questions suivantes :

Quel est le lien entre les propriétés magnétiques et thermodynamiques de cet alliage ? En particulier, quel est l'effet du magnétisme sur les limites de solubilité à basse température et sur les isothermes de ségrégation ?

Comment tenir compte de ces propriétés magnétiques dans un modèle énergétique assez léger pour permettre le calcul des limites de solubilité, des isothermes de ségrégation et envisager les calculs cinétiques ?

1 Les alliages fer-chrome – usages nucléaires : une modélisation nécessaire

Dans ce premier chapitre, on introduit le contexte nucléaire et les propriétés physiques de l'alliage binaire fer–chrome.

Nous commençons par une description succincte de la problématique des matériaux dans un contexte nucléaire. Après une discussion synthétique et non-exhaustive du cahier des charges lié au choix des matériaux pour les réacteurs nucléaires du futur, nous indiquons pourquoi les aciers ferritiques, potentiellement renforcés par exemple par dispersion d'oxydes, sont des candidats sérieux pour les réacteurs de génération IV ou de fusion.

L'alliage binaire fer–chrome est le modèle le plus simple des aciers ferritiques. C'est cet alliage que nous étudions dans la suite de l'étude. Nous discutons donc dans la suite de ce chapitre des principales propriétés physico-chimiques de ce binaire. Nous commençons par présenter son diagramme de phases d'équilibre faisant actuellement référence, avec une attention particulière aux limites de solubilité des solutions solides. Le fer et le chrome étant des éléments magnétiques, nous détaillons les propriétés magnétiques de l'alliage, puis les mesures d'ordre à courte distance liées au magnétisme. L'effet de ces propriétés reste pour une part inconnu, en particulier à basse température. C'est seulement à la lumière de ce chapitre bibliographique que nous présentons nos résultats dans les chapitres suivants.

1.1 Des matériaux de structure pour les réacteurs nucléaires du futur

La ressource nucléaire est aujourd'hui la source primaire d'environ 7 % de la consommation énergétique mondiale. Plus de 430 réacteurs nucléaires à fission sont actuellement répartis dans 31 pays et produisent 15 % de l'électricité mondiale [1]. N'émettant pas directement de gaz à

effet de serre, cette ressource aura une place importante dans le bouquet énergétique de demain. En 2001, treize pays dont la France se sont regroupés dans le Forum Génération IV [2] afin d'identifier et de développer dans un effort conjoint les systèmes nucléaires du futur.

1.2 Quels matériaux choisir ?

Les réacteurs nucléaires sont des environnements très exigeants pour leurs composants. Le choix des matériaux de structure pour les réacteurs des futures générations est un défi car la dégradation des matériaux dans ces environnements peut abaisser le niveau de performance du réacteur et, dans le pire des cas, induire des incidents potentiellement graves. Aux États-Unis, deux tiers des 47 responsables de sites nucléaires considèrent la dégradation des matériaux à long terme comme principale source d'inquiétude du fait de leur difficile anticipation [1].

Soumise à des conditions expérimentales constantes, une pièce peut être remplacée après une durée de fonctionnement prédéterminée. Les conditions de fonctionnement varient cependant au cours du temps. La chimie du milieu primaire, par exemple, est affinée durant les 40 à 60 années de vie de la centrale. Ces modifications rendent fois les retours d'expérience difficiles à transférer d'un milieu ou d'un matériau à l'autre. Une approche physique permettant de comprendre les phénomènes à l'origine de la dégradation est donc nécessaire car transférable. C'est une approche qui permet de modéliser ces phénomènes, donc de les prédire.

1.2.1 La dégradation des matériaux

De nombreux phénomènes modifient les propriétés des matériaux dans une centrale nucléaire. Nous nous penchons ici plus particulièrement sur le vieillissement thermique, qui est au cœur de notre étude, et sur les dommages d'irradiation qui sont à l'origine du choix des aciers ferritiques. Nous ne traitons cependant pas des dommages d'irradiation plus avant dans ce manuscrit.

Le vieillissement thermique

Les matériaux utilisés ne sont pas toujours à l'équilibre thermodynamique. Ce peut être volontaire du fait de propriétés d'intérêt technologique de phases métastables ou involontaire si le diagramme de phases n'est pas exactement connu ou si le procédé de fabrication est mal maîtrisé. L'exposition de ces matériaux pendant 40 à 60 ans à des températures de fonctionnement de l'ordre de quelque centaines de Kelvin peut alors induire des transformations de phases susceptibles d'altérer les propriétés de ces matériaux.

Les dommages d'irradiation

Les réactions de fission ou de fusion nucléaire ayant lieu dans le réacteur produisent des neutrons dont l'énergie cinétique est parfois suffisante pour créer des défauts dans les matériaux [3]. Après 40 ans de fonctionnement, les matériaux du cœur des réacteurs nucléaires du futur auront été exposés à des fluences de l'ordre de 10^{22} à 10^{23} neutrons par cm^2. Il est ainsi envisagé que les collisions balistiques induise un nombre de déplacement par atome (dpa) supérieur à 100 durant sa vie.

Un des verrous technologiques clés des réacteurs du futur réside en conséquence dans le développement de matériaux résistants aux dommages d'irradiation, c'est-à-dire éliminant rapidement les défauts créés par ces dommages [4, 1].

1.2.2 Les aciers ferritiques

Les aciers ferritiques, potentiellement renforcés par dispersion d'oxydes, remplissent une grande partie du cahier des charges présenté ci-dessus. Ces aciers, à base de ferrite (fer cubique centré ou fer–α) contiennent un grand nombre d'additifs (Cr, W, Mo, C, N, P, Si ...). En particulier, une teneur en chrome de 11 à 13 % leur confèrent une très bonne résistance à la corrosion. Dans les réacteurs nucléaires actuels, la composition est actuellement limitée à 9 % de chrome à cause d'une perte drastique des propriétés mécaniques au-dessus de 10 %. Une meilleure connaissance des phénomènes induisant la perte des propriétés mécaniques permettrait d'envisager d'augmenter la teneur en chrome [4, 1].

Ces aciers sont des candidats sérieux comme matériaux de structure pour les réacteurs refroidis au sodium ou au plomb, pour les chaudières sous pression des réacteurs à gaz et pour les matériaux de cœur des réacteurs à fusion [4, 5, 6]. Ils permettent des températures de fonctionnement élevées (< 875 K) qui améliorent les rendements. Comme le montre la figure 1.1, les aciers ferritiques ont l'avantage par rapport aux austénitiques et aux alliages base nickel de présenter un faible gonflement induit par irradiation. En effet, le gonflement des matériaux austénitiques croît très rapidement après un temps d'incubation, ce qui n'est pas le cas des ferritiques-martensitiques, même à fortes doses (> 150 dpa). Cette figure illustre également qu'il est nécessaire d'étudier très précisément (temps longs, fortes doses) les candidats car des effets de seuil en temps ou dose, par exemple, peuvent apparaître.

Les observations sur les matériaux industriels permettent de construire une base de données expérimentale et d'en dégager des tendances. On peut alors affiner le choix des matériaux à étudier. Notre étude se situe dans le cadre d'une recherche de base sur ces aciers ferritiques. Il s'agit de comprendre, brique après brique, les phénomènes physiques qui sous-tendent les propriétés de matériaux complexes. C'est la raison pour laquelle nous approximons les alliages ferritiques par un alliage binaire fer–chrome. Ceci permet d'étudier à l'échelle atomique les principales car-

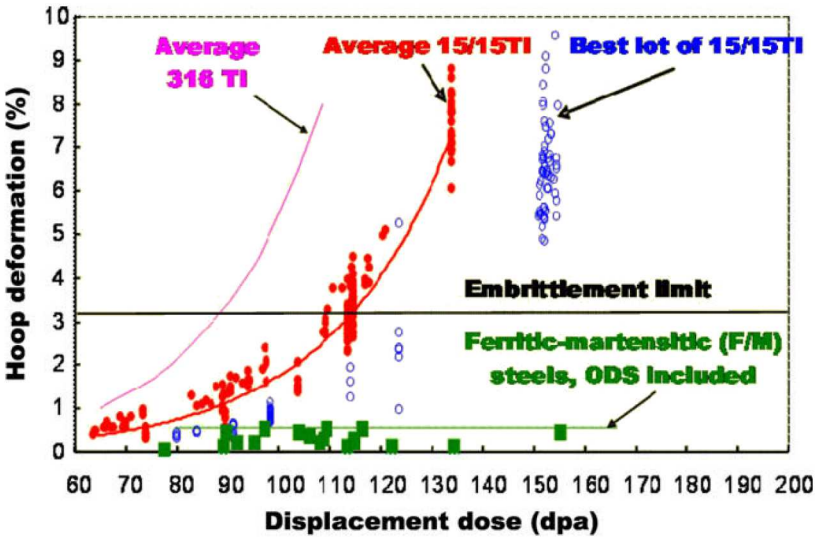


Figure 1.1 – *Gonflement des aciers austénitiques et ferritiques-martensitiques en fonction de la dose à différentes températures entre 675 et 825 K. Publié par Yvon et Carré [4].*

actéristiques électroniques, magnétiques, structurelles et énergétiques des aciers ferritiques, indépendamment des effets d'impuretés.

1.3 L'alliage binaire fer–chrome, modèle des aciers ferritiques

Les premières études sur cet alliage correspondaient à une volonté de comprendre la fragilisation observée à basse température. C'est donc ce phénomène que nous décrivons en premier. Nous discutons ensuite du diagramme de phases du système, avec une attention particulière aux limites de solubilité des solutions solides et des effets d'ordre à courte distance. C'est sur le magnétisme que nous portons ensuite notre attention, aux échelles macroscopiques et atomiques. On termine par l'effet des surfaces sur ces propriétés et sur l'introduction succincte des modèles énergétiques proposés pour l'alliage et ses surfaces.

1.3.1 La fragilisation des aciers ferritiques à basse température

La perte des propriétés mécaniques des aciers ferritiques au court du vieillissement thermique à basse température a entraîné le besoin d'étudier ces matériaux. Dès les années 1930, Becket observe une augmentation de la dureté et une diminution de la ductilité des aciers ferritiques à 15 % de chrome entre 640 et 813 °C [7]. Il nomme ce phénomène « 885 °F embrittlement » en anglais, soit littéralement « la fragilisation à 750 K ». Il montre ainsi que cette propriété générale des aciers est déjà présente dans l'alliage binaire. Il est le précurseur d'une longue série d'études sur

le système binaire Fe–Cr. Trois hypothèses sont proposées pour expliquer la fragilisation :

- la précipitation de la phase σ fragilisante déjà observée à plus haute température [8],
- l'existence dans ce domaine de température d'un intermétallique Fe_3Cr fragilisant [9, 10, 11, 12],
- une transformation de phase durcissante : la démixtion α–α' entre les solutions solides cubiques centrées α riche en fer et α' riche en chrome.

Fisher et al. [13] valident dès 1953 cette dernière hypothèse. Il cœxiste, sous la phase σ, deux phases cubiques centrées. L'une est riche en fer (solution solide α) tandis que l'autre est riche en chrome (solution solide α').

1.3.2 Le diagramme de phases de référence

De nombreux diagrammes de phases ont été proposés pour le système binaire fer–chrome. Nous reproduisons sur la figure 1.2 le diagramme de phases publié par Andersson et Sundman en 1987.

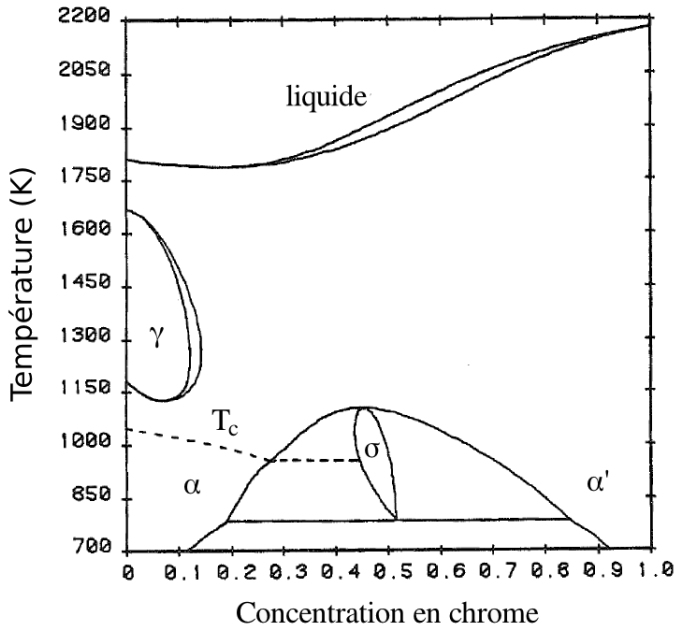


FIGURE 1.2 – *Diagramme de phases du système binaire fer–chrome publié par Andersson et Sundman en 1987 [14]. La température critique T_c est indiquée en tirets pointillés.*

Le diagramme de phases d'équilibre du système fer–chrome comporte cinq phases. La phase α est la solution solide riche en fer. La phase α' est la solution solide riche en chrome. Ces deux solutions solides ont un réseau cubique centré.

La phase γ est allotrope de la phase α. Il s'agit d'une solution solide de chrome dans le fer, mais de réseau cubique à faces centrées. La transformation α–γ, qui a lieu à 1185 K, est liée aux moments magnétiques atom-

iques des atomes de fer. La modélisation de cette transformation reste un challenge [15, 16].

Le composé intermétallique σ est une phase complexe, de groupe d'espace $P4_2/mnm$ contenant 30 atomes par maille élémentaire. C'est une phase fragilisante qui se forme très lentement, ce qui la rend technologiquement importante à éviter. Joubert a publié une revue sur la phase σ très récemment [17]. Dans l'alliage Fe–Cr, la phase σ existe entre la température eutectoïde d'environ 773–783 K et la température critique de 1093 K.

La phase liquide apparaît dès 1800 K.

1.3.3 La lacune de miscibilité α–α'

C'est à la lacune de miscibilité α–α' que l'on s'intéresse dans ce travail pour les raisons évoquées ci-dessus. De plus, la position de la limite de solubilité a un effet important sur les cinétiques de décomposition car elle contrôle la force motrice de la précipitation. Bonny et al. puis Xiong et al. ont publié très récemment une revue détaillée compilant tous les résultats expérimentaux sur la lacune de miscibilité α–α' [18, 19]. On reproduit la compilation de Xiong et al. sur la figure 1.3. On peut y lire les limites de solubilité observées expérimentalement [20, 21, 22, 23, 24, 25], et les comparer aux limites de solubilité proposées par Andersson et Sundman [14] (dont on a déduit la figure 1.2) et par Xiong et al. [19].

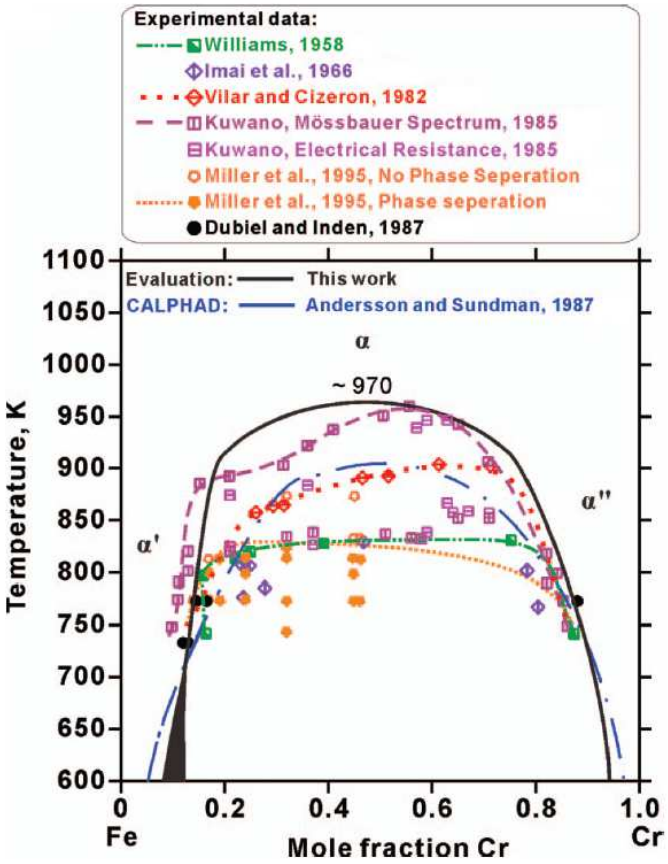


FIGURE 1.3 – *Compilation des limites de solubilité expérimentales de Williams [20], Imai et al. [21], Vilar and Cizeron [22], Kuwano [23], Miller et al. [24], et Dubiel et Inden [25]. Ces observations sont comparées aux limites de solubilité proposées par Andersson et Sundman dont on a extrait la figure 1.2 et par Xiong et al. [19]. Publié par Xiong et al. [19].*

Les limites de solubilité stables et métastables à haute température sont déterminées par des mesures chimiques, mécaniques et de diffusion de neutrons [26, 20, 27]. La transition entre les régimes de nucléation–germination–croissance et de décomposition spinodale est continue, mais certains auteurs déterminent les limites spinodales. Marcinkowski [27] et Chandra et al. [28] montrent par exemple qu'à 475 °C entre 12 et 30 % Cr, la décomposition α–α' se fait via nucléation et croissance de précipités , puis via décomposition spinodale [29].

La cinétique de formation de la phase σ est plus lente que la cinétique de formation du domaine biphasé métastable $\alpha - \alpha'$. On peut déterminer la température critique de la lacune de miscibilité. Celle-ci se situe entre 900 et 970 K pour une concentration en Cr de 40 à 45 %. Les limites de solubilité ne sont donc pas symétriques par rapport à 50 % Cr.

Le diagramme de phases n'est pas ou peu connu en-dessous de 700 K environ, car les transformations de phases demandent alors plusieurs années pour se terminer. Ces durées sont difficilement accessibles à l'expérimentateur. Les limites de solubilité sont parfois extrapolées des hautes

températures vers les basses températures. Il n'y a alors aucune prise en compte des phénomènes ayant lieu uniquement à basse température comme les interactions magnétiques. C'est la raison pour laquelle il est utile d'observer le vieillissement sous irradiation, cette dernière accélérant la diffusion en première approximation. Bonny et al. proposent ainsi une revue des résultats expérimentaux sous irradiation [18]. Cependant, l'irradiation neutronique n'est pas un phénomène linéaire. Comme on peut l'observer sur la figure 1.1, des effets de seuil peuvent apparaître. Les dommages balistiques participent au re-mélange des précipités, en plus de créer des défauts qui accélèrent le vieillissement. Il est donc difficile de déduire des limites de solubilité à basse température d'expériences d'irradiation neutronique.

Les basses températures ne sont pas les seules difficultés singulières de ce système. Aux températures hautes, où l'alliage est paramagnétique, Fultz et al. [30] étudient les modes de vibration des éléments purs et de trois alliages de compositions intermédiaires par diffusion inélastique de neutrons. Ils montrent qu'à 70 % de Cr l'entropie de vibration de l'alliage est très importante. Elle équivaut à près d'un tiers de l'entropie de mélange maximum à haute température. L'entropie de vibration qu'ils proposent est asymétrique. Elle est relativement constante quand la concentration en chrome augmente, puis varie rapidement dans la solution solide α' riche en chrome.

1.3.4 L'ordre à courte distance

L'existence d'un ordre à courte distance (SRO) (défini dans l'annexe A) dans la solution solide α de l'alliage Fe–Cr a été observée pour la première fois par Vintaykin et Loshmanov par diffusion de neutrons [31]. En 1983, par la méthode de perturbation généralisée aux alliages magnétiques, Hennion [32] déduit des potentiels d'interaction de paires aux premiers voisins fortement dépendants de la concentration d'impureté. À 0 K, le potentiel de paire hétéro-atomique serait négatif en dessous de 25 % Cr, puis positif au-delà. L'alliage passerait alors d'une tendance à l'ordre à une tendance à la démixtion avec l'augmentation de la concentration [33, 34, 35].

Ces prédictions sont confirmées qualitativement par des observations de Mirebeau et al. [36] par mesures de résistivité et de diffusion diffuse de neutrons. Ces auteurs ajustent la section efficace d'absorption neutronique sur les paramètres d'ordre des quatre premières sphères de coordination [37] (défini en annexe A) en fonction de la concentration en chrome, en faisant l'hypothèse d'une contribution égale des premiers et deuxièmes voisins. Ils déduisent ensuite des potentiels de paires à partir des paramètres d'ordre. On représente sur la figure 1.4 le paramètre d'ordre $\alpha_{1,2}$ défini en annexe A ainsi que les potentiels de paires déduits. Ces derniers sont comparés en insert de la figure 1.4 aux potentiels de paires proposés par Hennion.

Le paramètre d'ordre $\alpha_{1,2}$ change de signe aux alentours de 10 % Cr

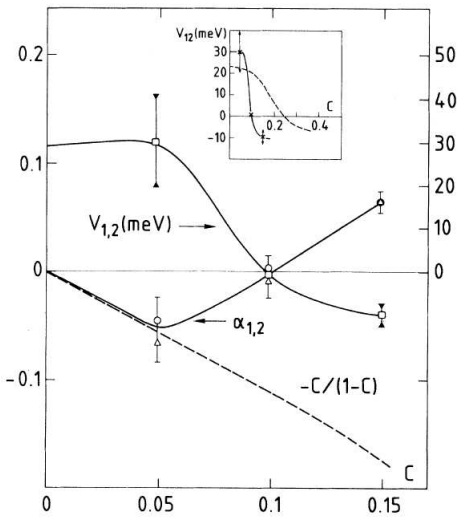


FIGURE 1.4 – *Variation du paramètre d'ordre à courte distance de Warren-Cowley aux premiers et seconds voisins $\alpha_{1,2}$ défini en annexe A et du potentiel de paire $V_{1,2}$ en meV en fonction de la concentration en chrome C à 703 K. Les triangles et les ronds correspondent au paramètre d'ordre calculé selon deux hypothèses de calcul. Dans l'insert, le potentiel de paire proposé par Hennion [32] en pointillés est comparé à celui déduit par Mirebeau et al. en traits pleins. Publié par Mirebeau et al. [36].*

à 703 K. Il y a effectivement une tendance à l'ordre puis à la démixtion dans l'alliage fer–chrome à cette température correspondant à 70 % de la température critique.

1.3.5 Le magnétisme

Nous discutons du magnétisme des éléments purs en détail dans le chapitre *ab initio*. Dès le développement de la théorie des bandes rigides, Slater et Pauling [38, 39] expriment une relation très simple entre le nombre d'électrons d par atome de l'alliage binaire et le moment magnétique atomique moyen $\langle M \rangle$. Appliquée à l'alliage $Fe_{x_{Fe}}Cr_{x_{Cr}}$, cette relation conduit à une dépendance linéaire entre $\langle M \rangle$ et la concentration en chrome x_{Cr} :

$$\langle M \rangle = (2.2 - 2.6x_{Cr})\,\mu_B \tag{1.1}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr. Nous représentons l'évolution du moment magnétique moyen de l'alliage en fonction de la concentration en chrome selon la relation 1.1 sur la figure 1.5.

Les éléments Cr et Fe ont des numéros atomiques très proches (24 et 26). Les figures de diffractions X et électronique sont en conséquence très peu contrastées, au contraire des figures de diffraction de neutrons. Cette dernière méthode expérimentale devient alors la référence pour l'étude des alliages fer–chrome dès les années 1950 [41, 40, 45, 46]. De plus, les neutrons sont des fermions : ils portent un moment magnétique. Leur diffusion possède donc une susceptibilité magnétique intéressante pour notre alliage de deux éléments magnétiques. Les mesures de diffusion de

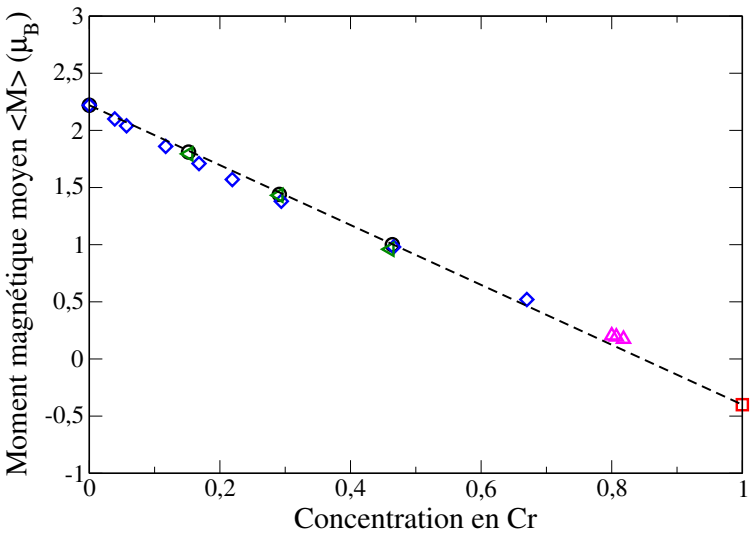


Figure 1.5 – *Variation du moment magnétique moyen avec la concentration de l'alliage selon la relation 1.1 de SlaEter-Pauling en traits pointillés, et comparaison avec les mesures expérimentales de Shull et Wilkinson [40] (ronds noirs), Shull et Wilkinson [41] (carrés rouges), Fallot [42] (losanges bleu), Aldred [43] (triangles violets) et Shull [44] (triangles verts).*

neutrons de Shull, Fallot, Aldred et al. [40, 42, 43], que nous reportons sur la figure 1.5, confirment la relation de Slater-Pauling. Dans une deuxième étude, Aldred et al. [47] montrent cependant de légères déviations à la relation 1.1 de Slater-Pauling par diffusion diffuse de neutrons aux grandes longueurs d'ondes. Cette déviation est le signe du lien très complexe entre les moments magnétiques de chacun des atomes de l'alliage et leur environnement chimique local.

Ces mesures, associées à des mesures de magnétisme global, permettent de tracer le diagramme de phases magnétiques du système riche en Cr qu'on représente sur la figure 1.6 d'après une revue des mesures expérimentales par Tsunoda [48].

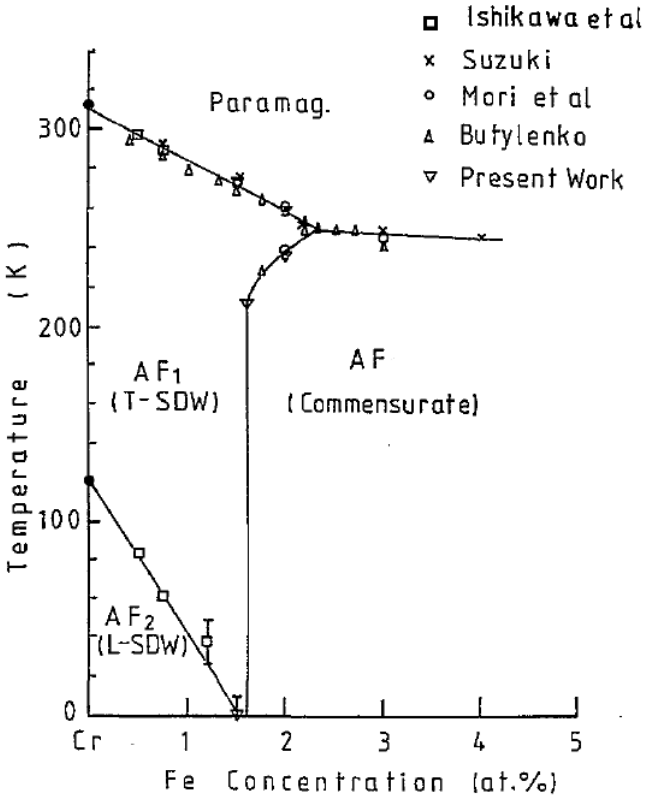


FIGURE 1.6 – *Diagramme de phases magnétiques dans le domaine riche en Cr déterminé par une revue critique des résultats expérimentaux publié par Tsunoda [48]. La température de Curie du fer est de 1043 K. Pour le détail expérimental, se référer à la publication originale.*

La température de Néel est de 311 K pour le chrome pur. Au-delà, le Cr devient paramagnétique. Pour des teneurs en fer faibles, inférieures à 1.5 %, l'alliage Fe-Cr présente une onde de spin incommensurable transversale (T-SDW) ou longitudinale (L-SDW). Au-delà, l'alliage est antiferromagnétique (AF) de période a le paramètre de la maille cubique centrée. On discute plus précisément des ondes de spin dans le chapitre 2.

Pour toutes les concentrations étudiées, le moment magnétique atomique des Cr est anti-aligné à ceux des Fe [40, 42, 43]. En particulier, cette observation est vérifiée dans les alliages ne contenant que 1 à 2 % Cr par Collins et Low [49]. Dans ces alliages, le moment magnétique du fer est augmenté sur plusieurs sphères de coordination autour de l'impureté (plus de 10 Å). Cependant, Collins et Low montrent que la portée est encore supérieure dans les alliages plus riches en chrome.

1.3.6 Mesures thermodynamiques et estimations du diagramme de phases à basse température

Les premières mesures thermodynamiques datent de la fin des années 50 [50, 51]. Dès les années 60, des mesures d'enthalpie de mélange de l'alliage sont réalisées entre 10 et 90 % Cr entre 1190 et 1570 K [52, 53].

Elles sont positives sur tout le domaine de concentration, comme dans une classique solution régulière. Ces mesures, complétées par des mesures de pression de vapeur de Cr et de coefficients d'activité, sont utilisées par Kubaschewski, Heymer et Chart [54, 55] pour proposer une première prédiction du diagramme de phases de l'alliage. La température critique de la lacune de miscibilité est raffinée [56, 57]. Jusqu'ici, toutes les mesures thermodynamiques, réalisées à hautes températures, sont en accord relatif avec le modèle classique de solution régulière. Cependant, en 1953, Masumoto et al. [10] montrent que la chaleur spécifique de l'alliage dépend de la concentration, ce qui est en désaccord avec le modèle de solution régulière. En particulier, un alliage à moins de 24 % Cr montre un comportement spécifique qu'ils attribuent à une transformation liée au magnétisme. La température critique de référence est mesurée par Kuwano et Hamaguchi [58] par spectroscopie Mössbauer à 950 K.

Bonny et al. [18] puis Xiong et al. compilent les résultats expérimentaux les plus récents et proposent de nouvelles limites de solubilité qui remettent en cause les extrapolation à partir des hautes températures. On représente la compilation de Xiong et al. sur la figure 1.7. L'évaluation de Bonny et al. est indiquée en tirets mauves.

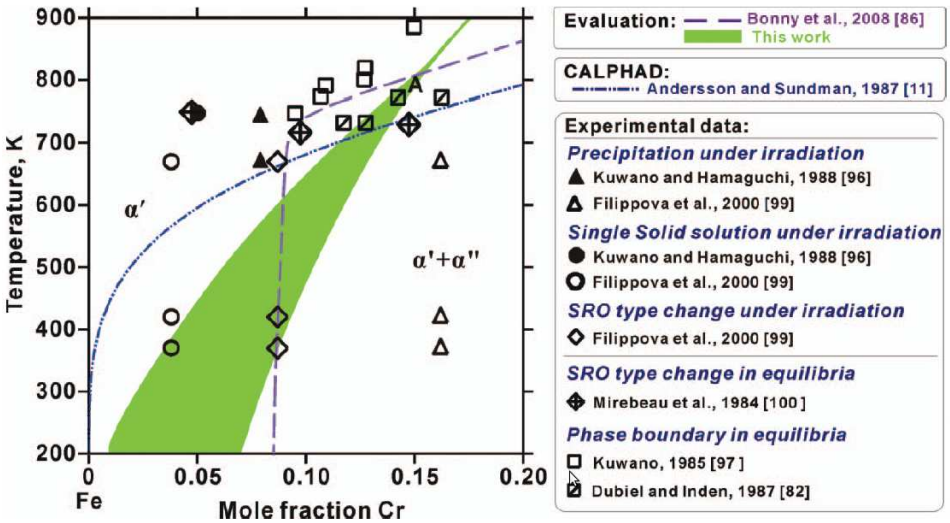


Figure 1.7 – *Comparaison des limites de solubilité α–α′ expérimentales, calculées par Andersson et Sundman [14] et estimées par Bonny et al. [18] et Xiong et al. [19]. Publié par Xiong et al. [19]. Se référer à l'article de Xiong et al. pour le détail des points expérimentaux.*

Bonny et al. et Xiong et al., malgré des interprétations expérimentales parfois divergentes, proposent des limites de solubilité très similaires. Les limites de solubilité de Andersson et Sundman faisant jusqu'ici référence tendent vers zéro à température nulle. Au contraire, Bonny et al. et Xiong et al. proposent une solubilité assez large de Cr dans Fe à basse température, de l'ordre de quelques pourcents atomiques. Alors que Xiong et al. proposent un domaine de limites possibles, Bonny et al. proposent une solubilité limitée de Cr dans Fe de 8 % Cr à 0 K. Ces hypothèses, qui ne

font pas encore consensus [19], relancent le développement de modèles de cohésion qui permettraient de calculer (et non plus extrapoler) les limites de solubilité à basse température.

1.3.7 Les modèles énergétiques

D'excellentes revues ont été publiées très récemment par Bonny, Malerba ou Xiong et al. sur les modèles énergétiques pour les calculs thermodynamiques sur le système fer–chrome [59, 60, 61, 62, 63, 19].

De nombreux modèles classiques ont tenté de reproduire les propriétés de l'alliage Fe–Cr ferritique : ajustement sur la solution régulière par Williams [26, 20], ajustements CALPHAD ou encore développements en amas par Lavrentiev et al. [64, 65]. Ces modèles classiques sont mis en défaut par les calculs *ab initio* qui montrent que le moment magnétique des atomes de Cr dépend de la composition chimique locale, induisant des propriétés de mélange singulières [66, 67, 68, 69]. De nouveaux modèles physiques ont ainsi été développés pour reproduire ces propriétés en étendant les modèles d'Ising [70, 71, 72] ou les développements en amas [73, 16, 74] à un nouveau degré de liberté : le moment magnétique atomique. Ces modèles sont discutés en détail dans le chapitre 3 dédié à la thermodynamique du système, dans une section introductive à notre modèle.

Le traitement explicite de la dépendance du moment magnétique des atomes de Cr en la composition chimique locale est une première difficulté numérique. L'autre difficulté concerne la prise en compte de l'entropie non-configurationnelle. La modélisation de ce système est une entreprise difficile mais une large communauté y travaille conjointement.

1.4 Les surfaces libres de l'alliage

Les surfaces libres des alliages ferritiques industriels ont été largement étudiées à l'échelle macroscopique du fait de leur importance technologique due à leur résistance à la corrosion pour un coût faible. Leur réactivité à l'oxygène de l'environnement rend les études expérimentales sur les surfaces libres difficiles car elles nécessitent un ultra-vide. De plus, leur magnétisme rend les observations au microscope en transmission également difficiles. Les études atomistiques des surfaces libres des éléments Fe et Cr purs et de l'alliage modèle Fe–Cr sont donc plus rares.

Lien avec l'oxydation

De façon très générale, c'est la formation d'une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 très stable, qui empêche la diffusion de l'oxygène de la surface vers le volume, qui rend les aciers à plus de 7–9 % Cr passifs face à la corrosion.

L'oxydation est un phénomène de nature principalement électrochimique, lié au potentiel de la surface. Dans cette étude, nous ne tenons pas

compte de ces phénomènes. Il ne s'agit donc pas ici de modéliser l'oxydation des matériaux. Pour une revue détaillée de l'oxydation des matériaux de transition et sur les phénomènes de corrosion, on peut se référer à l'ouvrage généraliste de Landolt [75]. On peut tout de même espérer qu'une meilleure compréhension des propriétés thermodynamiques de l'alliage Fe–Cr sera utile pour comprendre leur oxydation.

Magnétisme, surfaces libres et modèles énergétiques

Qualitativement, l'effet du magnétisme sur les surfaces libres de métaux de transition a été largement étudié [76]. Les atomes en surface ont une coordinence plus faible qu'en volume. Leur bande électronique d est plus étroite, ce qui a pour effet d'augmenter leur moment magnétique selon le critère de Stoner [77].

De tous les modèles introduits dans la sous-section 1.3.7, aucun ne permet de construire le diagramme de phases complet du système fer–chrome tout en reproduisant la dépendance en environnement chimique local du moment magnétique local. Ackland et Ropo et al. [71, 78] ont proposé les premiers modèles permettant de prédire la concentration surfacique de l'alliage en fonction de la concentration volumique. Cependant, aucun de ces deux modèles ne reproduit de façon satisfaisante l'effet des surfaces sur les propriétés magnétiques et énergétiques. Nous les discutons en détail dans le chapitre 4.

1.5 Conclusion

Les aciers ferritiques sont des candidats sérieux comme matériaux de structure pour les centrales nucléaires du futur. C'est le système binaire fer–chrome qui est le modèle d'étude de ces matériaux. Son diagramme de phases montre aux températures d'intérêt pour le nucléaire une coexistence entre les solutions solides α riche en fer et α' riche en chrome. Les limites de solubilité de ces solutions solides expérimentées seulement aux température élevées restent mal-connues à basse température. À haute température, l'entropie de vibration au moins est très importante. À des températures plus basses, l'existence d'une transition entre une tendance à l'ordre et une tendance à la démixtion aux alentours de 10 % en chrome pourrait indiquer des limites de solubilité inattendues. Cela semble confirmé par des calculs *ab initio* récents qui montrent que le moment magnétique atomique des atomes de chrome est particulièrement sensible à son environnement chimique local. Cela rend le mélange à basse température complexe, et les conséquences sur les limites de solubilité restent hypothétiques. Il semblerait que la solubilité du chrome dans le fer-α soit supérieure à la limite extrapolée depuis les hautes températures.

1.6 Notre contribution

Cette méconnaissance des limites de solubilité à basse température explique pourquoi de nombreux modèles énergétiques ont été développés ces dernières années. Il s'agit de développer un modèle énergétique qui puisse être utilisé pour le calcul de propriétés en température par des méthodes statistiques (simulations Monte Carlo, champs moyens ...). La physique de ces matériaux est de plus largement modifiée en présence de surfaces qui sont le lieu des phénomènes de corrosion. Jusqu'à aujour'hui, aucun modèle présenté n'est satifaisant à la fois en volume et en surface.

C'est ce dernier point qui a motivé notre étude. Comment construire un modèle énergétique qui se révèle juste à basse température malgré le peu d'indices expérimentaux, tout en restant valide à haute température ? Comment tenir compte de la présence des surfaces ? Peut-on prévoir la ségrégation de l'un des éléments en surface ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons choisi de compléter les connaissances des propriétés énergétiques, magnétiques et structurales de l'alliage binaire fer-chrome cubique centré à très basse température par des calculs *ab initio*. Nous utilisons dans un deuxième temps ces propriétés pour la construction d'un modèle énergétique dont nous extrayons les limites de solubilité à toutes températures par différents traitements statistiques. Enfin, en lien avec les phénomènes de corrosion, nous apportons des éléments quant à la ségrégation du chrome dans le fer en présence de surfaces :

1. On complète nos connaissances de l'alliage à très basse température par des calculs *ab initio ;*
2. On utilise ces résultats ainsi que ceux de la littérature pour construire un modèle énergétique ;
3. Par un traitement statistique de champ moyen et des simulations Monte Carlo, on déduit les limites de solubilité ;
4. On développe le modèle pour qu'il tienne compte des surfaces dont on modélise l'enrichissement en l'un des éléments par un traitement de champ moyen sur site.

Calculs DFT et propriétés énergétiques

2

Le système fer-chrome reste mal-connu à basse température. En particulier, les surfaces de l'alliage sont très difficiles à observer expérimentalement.

C'est la raison pour laquelle nous commençons cette étude par la construction d'une base de données *ab initio* des propriétés énergétiques, électroniques, magnétiques et structurales de l'alliage à 0 K à l'échelle atomique.

Dans un premier temps, nous introduisons la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique que nous avons mise en œuvre. Dans ce travail, nous avons utilisé deux codes de calculs DFT pour évaluer les approximations des fonctionnelles d'échange et corrélation, des pseudopotentiels et des bases.

Ensuite, nous présentons nos résultats à 0 K à partir d'une étude des éléments purs pour valider notre méthodologie. Nous étudions dans un deuxième temps les propriétés de mélange des deux éléments dans l'ensemble du domaine de concentration en commençant par l'introduction d'impuretés puis en étendant la concentration en éléments substitutionnels. Nous détaillons l'effet de l'évolution de la concentration en chrome sur les propriétés structurales (paramètre de maille, dilatations ou compressions locales), énergétiques (énergies de mise en solution et de mélange) et magnétiques (moment magnétique atomique local et moyen) de l'alliage, en lien avec sa structure électronique.

Dans une dernière section, nous conservons la démarche décrite précédemment pour l'étude des surfaces libres de l'alliage, que nous comparons à la littérature. Nous discutons de l'effet des surfaces sur la structure électronique de chacun des éléments, puis étudions la ségrégation de Cr dans Fe à différentes concentrations volumiques et surfaciques.

2.1 Description succincte de la théorie de la fonctionnelle de la densité mise en œuvre

Dans la première partie de notre travail, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (« density functionnal theory » ou DFT en anglais) comme un outil pour le calcul de propriétés à l'échelle atomique du système fer-chrome. Dans ce sous-chapitre, nous rappelons succinctement les fondements de cette théorie, ses approximations et ses limites.

La résolution des équations issues de la DFT nécessite des hypothèses physiques et des approximations que nous rappelons. Nous comparons alors les deux codes de calcul que nous utilisons en mettant en lumière les approximations différentes implémentées dans chacun de ces codes.

Pour en savoir plus sur la DFT et ses implémentations, nous recommandons le livre de revue de Martin [79] et les ouvrages particulièrement pédagogiques de Springborg [80] et Koch [81].

2.1.1 La densité électronique comme unique variable : le théorème de Hohenberg et Kohn

L'objet de la DFT est de remplacer le problème insoluble des interactions à N corps (ici des électrons) par un problème à une unique variable d'intégration : la densité électronique $n(\mathbf{r})$ [82, 83]. En 1964, Hohenberg et Kohn établissent [84] *ad absurdo* que toutes les propriétés à l'état fondamental (souvent appelées « observables ») d'un système à N électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$ sont des fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Connaissant $n_0(\mathbf{r})$, toutes les propriétés de l'état fondamental sont déterminées. Ainsi, en vertu du principe variationnel, l'énergie totale de l'état fondamental d'un système à N électrons en interaction dans un potentiel extérieur peut être obtenue par minimisation de l'énergie de Hohenberg et Kohn, $E_{HK}[n]$.

Nos systèmes sont composés de noyaux et d'électrons. L'énergie totale du système {électrons + noyaux} est donc la somme de E_{HK} (due aux électrons uniquement) et de l'énergie coulombienne classique entre électrons et noyaux $E_{é-N}$ et entre noyaux E_{N-N}.

$$E_{tot} = E_{HK} + E_{é-N} + E_{N-N} \tag{2.1}$$

Dans l'approximation adiabatique, les noyaux sont des charges fixes. $E_{é-N}$ et E_{N-N} ont donc la forme classique d'une énergie d'interaction électrostatique. L'énergie de Hohenberg et Kohn E_{HK} s'exprime :

$$E_{HK}[n] = E_H[n] + E_{ext}[n] + T[n] + E_{xc}[n] \tag{2.2}$$

où l'énergie de Hartree $E_H[n]$ est la part électrostatique (non-quantique) de l'énergie d'interaction électronique :

$$E_H = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{2.3}$$

$E_{ext}[n]$ est l'énergie coulombienne (non-quantique) d'interaction des électrons avec un potentiel électrostatique extérieur v_{ext} :

$$E_{ext} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r})$$

$E_{xc}[n]$ est l'énergie d'échange et corrélation, part non-électrostatique de l'énergie totale due aux interactions entre électrons, et $T[n]$ est l'énergie cinétique des électrons. Nous savons *ad absurdo* que $T[n]$ et $E_{xc}[n]$ existent, sans avoir de forme analytique. Ce problème est l'objet de l'ansatz de Kohn et Sham.

2.1.2 L'ansatz de Kohn-Sham

Kohn et Sham utilisent le théorème de Fermi sur le gaz d'électrons libres pour minimiser la partie inconnue de E_{HK} [85]. Ils dissocient l'énergie cinétique T des électrons en interaction en :

- une partie correspondant à l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons libres soumis à un potentiel. Ce potentiel, dit de Kohn et Sham, v_{KS}, est choisi de sorte que les électrons libres aient la même densité à l'état fondamental que les électrons en interaction.
- le reste, correspondant à la partie corrélation de l'énergie cinétique. Cette dernière partie est dans la suite des écritures intégrée à E_{xc}.

Cet ansatz est un jeu de réécriture du problème. La nouvelle expression de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} doit être approximée : c'est le rôle des fonctionnelles d'échange et corrélation.

2.1.3 Les fonctionnelles d'échange et corrélation

De l'énergie totale, seule l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} n'est pas précisément définie et doit être approximée. Kohn et Sham [85] proposent à cette fin l'approximation de la densité locale (« Local Density Approximation », la LDA).

L'approximation de la densité locale

Kohn et Sham réécrivent l'énergie d'échange et corrélation comme l'intégrale d'une densité d'énergie d'échange et corrélation $\epsilon_{xc}[n]$

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n](\mathbf{r}) \tag{2.4}$$

en faisant l'hypothèse qu'en chaque point de l'espace $\mathbf{r}$, la densité d'énergie d'échange et corrélation $\epsilon_{xc}[n](\mathbf{r})$ est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène de même densité $n(\mathbf{r})$. La densité d'énergie d'échange et corrélation ϵ_{xc} d'un gaz d'électrons homogène a été estimée par simulations Monte Carlo quantiques à haute et basse densité électronique [86, 87]. L'interpolation analytique entre ces deux limites est l'expression de la densité d'énergie d'échange et corrélation ϵ_{xc} comme fonction

de la densité électronique n. Le choix de la fonction d'interpolation est un paramètre des calculs LDA.

Au delà de la LDA : la GGA et les développements en gradients

La LDA peut se révéler imprécise (voir tableau 2.1). Des développements en gradient permettent de mieux tenir compte des inhomogénéités de la densité électronique des systèmes réels. Le développement en gradient le plus simple de ϵ_{xc} est appelé « approximation des gradients généralisée » (GGA). ϵ_{xc} est alors une fonction de la densité locale $n(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$. Contrairement à la LDA, et bien que des approches systématiques existent [88], plusieurs paramètres ajustables sont nécessaires au développement d'une fonctionnelle GGA. Celle-ci améliore cependant souvent la qualité des résultats par rapport à la LDA, même si elle surcorrige parfois cette dernière [79]. Les informations compilées dans le tableau 2.1, limitées car très génériques, permettent toutefois de comparer les effets des fonctionnelles d'échange et corrélation LDA et GGA sur les propriétés calculées des éléments.

	LDA	GGA
paramètre de maille	sous-estime	surestime
module de compressibilité	surestime	pas de tendance
énergie de cohésion	surestime	pas de tendance
énergie de formation des lacunes	raisonnable	parfois imprécise

Table 2.1 – *Comparaison des tendances générales de l'effet des fonctionnelles d'échange et corrélation LDA et GGA sur les propriétés physiques calculées dans les métaux de transition.*

Le tableau 2.1 est indicatif mais trop général pour justifier le choix du type de fonctionnelle d'échange et corrélation pour l'étude d'un système précis. Nous verrons au paragraphe 2.3.1 que ce choix a des conséquences importantes sur les propriétés calculées, comme l'état structural et magnétique de plus basse énergie ... Le choix de la fonctionnelle LDA ou GGA se fait donc en fonction du ou des éléments que l'on veut étudier.

Notons qu'il existe des développements en gradients de plus haut degré. Par exemple, la méta-GGA de Perdew et al. [89] propose de tenir compte du laplacien de la densité locale. Plus lourde numériquement, la méta-GGA n'améliore pas toujours la qualité des résultats.

Dans cette étude, nous utilisons des fonctionnelles d'échange et corrélation LDA et GGA.

La polarisation en spin

Les premiers calculs polarisés en spin datent des années 1970 [90]. Dans ces calculs, la variable de densité électronique est subdivisée en deux densités scalaires ($\uparrow$ et $\downarrow$) dont la somme est la densité électronique dont

nous discutions jusqu'alors :

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \tag{2.5}$$

La somme de leurs intégrales :

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r} n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n_{\downarrow}(\mathbf{r}) && (2.6) \\ &= N_{\uparrow} + N_{\downarrow} && (2.7) \\ &= N && (2.8) \end{aligned}$$

où N est le nombre total d'électrons du système. $N_{\uparrow}$ ($N_{\downarrow}$) est le nombre total d'électrons de moment $\uparrow$ ($\downarrow$).

Le moment magnétique M de chaque atome (le spin atomique) est la différence entre les deux densités électroniques :

$$M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \tag{2.9}$$

Dans cette approximation de polarisation en spin scalaire, l'énergie d'échange et corrélation s'écrit :

$$E_{xc}\left[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}\right] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}\left[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}\right](\mathbf{r}) \tag{2.10}$$

À la fin des années 1980, la DFT est étendue aux systèmes de spins non-colinéaires [91] : le moment magnétique atomique M devient vectoriel.

Dans cette étude, nous utilisons :

- la DFT non-polarisée en spin
- la DFT polarisée en spin, exclusivement dans l'approximation des spins colinéaires.

2.1.4 Les codes SIESTA et PWSCF

Deux codes ont été utilisés pour cette étude : SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [92, 93, 94, 95, 96, 97, 98] et PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) [99, 100]. Ces deux codes utilisent l'approximation des pseudo-potentiels et résolvent les équations de Kohn et Sham dans des bases différentes. Le tableau 2.2 compare les propriétés principales de SIESTA et PWSCF ainsi que leurs avantages et inconvénients. Le détail de cette comparaison fait l'objet de la suite de cette section.

2.1.5 Les pseudo-potentiels

Les électrons d'un atome peuvent être divisés en deux groupes : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les électrons de cœur sont les électrons des couches électroniques les plus basses en énergie. Très localisés, ils sont fortement liés au noyau de l'atome. Ils sont en conséquence peu affectés par l'environnement chimique de l'atome et ne participent

	SIESTA	PWSCF
pseudo-potentiels	NC	PAW / NC / US
base	orbitales localisées	ondes planes
résultats	moins robuste	très robuste
calculs en volume	très efficace	efficace(1)
calculs en surface	très efficace	moins efficace

Table 2.2 – *Comparaison des propriétés principales des codes SIESTA et PWSCF et de leurs points faibles et forts. Les pseudo-potentiels NC sont à norme conservée quand les PAW et US sont des Projector Augmented Wave et Ultra-Soft*
(1) *en fonction des symétries.*

pas ou peu aux liaisons chimiques ou à la cohésion du solide. Ils sont par contre responsables de la plus grande partie du coût de calcul. Dans l'approximation des pseudo-potentiels, le potentiel coulombien du noyau et des électrons de cœur est fixé (c'est l'approximation des cœurs gelés) et remplacé par un potentiel effectif qui agit sur les électrons de valence. La figure 2.1 illustre schématiquement l'intérêt de remplacer un potentiel « tous électrons » par un pseudo-potentiel : les oscillations, coûteuses en temps de calcul, sont atténuées. Un pseudo-potentiel qui oscille peu (beaucoup) est dit doux (dur).

Nous avons utilisé et comparé trois types de pseudo-potentiels dans ce travail.

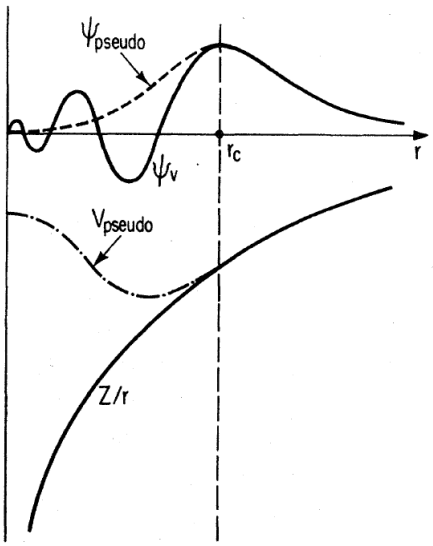


Figure 2.1 – *Comparaison schématique d'un potentiel « tous électrons » (trait continu) avec un pseudo-potentiel (trait pointillé), d'une part, et des fonctions d'ondes correspondantes d'autre part. À partir du rayon de coupure r_c, le potentiel « tous électrons » et le pseudo-potentiel sont indiscernables. Publié par Payne et al. [101].*

Les pseudo-potentiels à norme conservée

L'approche des pseudo-potentiels à norme conservée a été développée par Hamann, Schlüter et Chiang [102]. Elle consiste à construire une pseudo-fonction d'onde qui répond à une liste de critères :

- les énergies propres obtenues par un calcul tous-électrons (ϵ^{TE}) et les pseudo-énergies (ϵ^{PS}) sont identiques :

$$\epsilon^{PS} = \epsilon^{TE} \tag{2.11}$$

- les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde tous-électrons sont identiques au-delà d'un rayon de cœur r_c choisi arbitrairement :

$$\Phi^{PS}(r) = \Phi^{TE}(r) \ \forall r > r_c \tag{2.12}$$

- l'intégrale de 0 à r_c de la densité de probabilité de présence associée aux pseudo-fonctions d'onde et à la fonction d'onde tous électrons est identique (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} \left|\Phi^{PS}(r)\right|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} \left|\Phi^{TE}(r)\right|^2 r^2 dr. \tag{2.13}$$

Bien que l'implémentation de la méthode PAW soit en cours [103], l'approche à norme conservée est la seule implémentée dans SIESTA. Il existe des critères normalisés de validation de ce type de pseudo-potentiels qui permettent une transférabilité satisfaisante [104].

Les pseudo-potentiels ultra-softs

L'objectif des pseudo-potentiels est de créer des pseudo-fonctions aussi douces que possible [105]. Afin de lisser davantage les pseudo-potentiels, la condition 2.13 de conservation de la norme peut être relâchée : les densités électroniques sont encore plus douces et un gain substantiel en temps de calcul est réalisé. Des problèmes de transférabilité et de charge électronique totale peuvent résulter. Le calcul peut alors converger vers un mauvais état fondamental [79].

La méthode PAW

La méthode « Projector Augmented Wave » (PAW), proposée par Blöchl en 1994 [106, 107], est une méthode « tous-électrons » qui s'appuie sur l'idée de base des pseudo-potentiels. Elle consiste à décomposer la vraie fonction d'onde Ψ en plusieurs parties. Chaque partie est transformée, avec tous ses nœuds, en une fonction d'onde Ψ_{PAW} qui se développe aisément dans la base choisie.

Dans l'approximation du cœur gelé, et uniquement dans ce cas, une correspondance exacte peut être faite entre les pseudo-potentiels ultra-softs et le formalisme PAW. Proche des calculs tous-électrons, la méthode PAW est plus robuste que l'approximation des pseudo-potentiels ultra-softs ou à norme conservée.

2.1.6 Les bases

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham à un électron, les fonctions d'onde Ψ_i sont développées linéairement dans une base d'orbitales $|\alpha_i\rangle$:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{p=1}^{n} c_{i,p} |\alpha_i\rangle \tag{2.14}$$

Les orbitales $|\alpha_i\rangle$ de la base peuvent être localisées (gaussiennes, orbitales pseudo-atomiques, ...), délocalisées (ondes planes ou sphériques, ...) ou mixtes.

Les bases localisées

SIESTA [92, 96, 94, 95, 97, 93, 98] utilise des bases localisées. Ce sont des orbitales numériques pseudo-atomiques qui s'annulent au-delà d'un rayon de coupure R. La fonction d'onde Ψ de i atomes à q orbitales pseudo-atomiques ψ_i de rayon de coupure $\mathbf{R}_i$.

$$\Psi = \sum_{i} \sum_{p=1}^{q} c_{i,p} \psi_{i,p} \left(\mathbf{r}_{i,p} - \mathbf{R}_i\right) \tag{2.15}$$

Les bases d'orbitales pseudo-atomiques sont efficaces, mais plus dépendantes du système, contrairement par exemple aux ondes planes. Mathématiquement, ce n'est pas un ensemble complet, contrairement aux bases d'ondes planes. La convergence n'est donc pas systématique quand on augmente la taille de la base. Elles sont particulièrement adaptées aux systèmes moléculaires ou aux solides présentant des défauts comme par exemple des surfaces. Il faut cependant prendre soin de bien décrire l'évanescence de la densité électronique à la surface.

Les bases d'ondes planes

PWSCF utilise une base d'ondes planes. À chaque énergie est associée l'énergie cinétique d'une onde plane. C'est une base mathématiquement complète : théoriquement, une infinité d'ondes planes reproduit l'état fondamental de n'importe quel système. Une énergie de coupure E_{cutoff} est définie. Elle correspond à l'énergie cinétique maximum des ondes planes à considérer.

Projections de la densité électronique sur les bases (localisées et d'ondes planes)

Dans cette étude, nous faisons souvent appel à la notion de moment magnétique atomique, qui est une grandeur calculée à partir des densités électroniques de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ résultant de la boucle d'auto-cohérence électronique. La densité est projetée sur les bases puis la charge totale et le moment magnétique atomique sont calculés. Dans une base localisée, le calcul du moment magnétique sur chaque atome se fait directement

(à quelques éléments non-diagonaux de la matrice de densité électronique près) par une projection de la densité électronique sur chacune des orbitales pseudo-atomiques. C'est l'analyse classique de Mulliken [108]. Dans les bases d'ondes planes, la densité électronique est projetée sur des sphères centrées sur les noyaux atomiques. Le rayon des sphères reste au choix de l'utilisateur. Des recouvrements ou au contraire des zones de l'espace qui n'appartiennent à aucune sphère et ne sont pas projetées peuvent exister. On peut également choisir de diviser l'espace en cellules de Voronoï [109] ou projeter sur des orbitales pseudo-atomiques. La méthode de projection en ondes planes est plus arbitraire qu'en bases localisées.

Avantages et inconvénients des bases localisées et des bases d'ondes planes

Les avantages et inconvénients des bases d'orbitales pseudo-atomiques et des bases d'ondes planes sont comparés dans le tableau 2.3.

	bases localisées	ondes planes
taille de la base	faible	importante
convergence systématique	non	oui
précision	moins précis	plus précis
description du vide	très adaptées	peu efficace
représentation	intuitives	peu intuitives
projections (charge, M)	directes	indirectes

TABLE 2.3 – *Comparaison qualitative des bases d'orbitales localisées pseudo-atomiques utilisées par SIESTA et des bases d'ondes planes utilisées par PWSCF.*

La taille de la base à manipuler par exemple lors de la diagonalisation de la matrice hamiltonien est beaucoup plus faible dans le cas des bases localisées qui ne contiennent au plus que quelques dizaines d'orbitales par atome.

Comme nous l'indiquions au chapitre précédent, les bases localisées ne forment pas une base complète au sens mathématique. Il n'y a donc pas de convergence systématique en augmentant la taille de la base, contrairement aux bases d'ondes planes.

Les bases localisées ont cependant l'avantage de l'efficience de calcul.

2.1.7 Bilan sur les pseudo-potentiels et les bases

Pour des raisons d'efficacité numérique de calcul développées dans la suite du manuscrit, nous utilisons dans cette étude majoritairement le code SIESTA utilisant des pseudo-potentiels à norme conservée et des bases d'orbitales pseudo-atomiques. Cela permet la réalisation de calculs systématiques dans des super-cellules contenant plusieurs centaines d'atomes et des défauts étendus, par exemple pour l'étude de systèmes dilués et des surfaces libres de l'alliage. Ponctuellement, nous confrontons ces résultats aux calculs PWSCF utilisant la méthode PAW et US pour qualifier

et, dans la mesure du possible, évaluer l'influence de l'approximation des pseudo-potentiels et/ou de la base.

Dans un effort de clarté, dans la suite de ce manuscrit, les calculs réalisés avec SIESTA ou PWSCF seront notés SIESTA-NC, PWSCF-PAW et PWSCF-US, selon le type de pseudo-potentiel mis en œuvre.

2.2 L'alliage Fe–Cr volumique : calculs *ab initio* antérieurs

De nombreux calculs DFT ont déjà été réalisés pour l'alliage Fe–Cr. L'objet de cette deuxième section est d'en faire une revue afin d'éclairer les résultats présentés dans la section suivante.

2.2.1 L'impureté Cr substitutionnelle dans Fe

Le lien entre structure électronique et stabilité des impuretés substitutionnelles $3d$ et $4d$ dans les métaux de transition est étudié par Drittler et al. [110]. Ces auteurs calculent en KKR-LDA par la méthode des fonctions de Green la structure électronique des impuretés de métaux de transition dans le fer.

- la bande de spin $\downarrow$ (qu'on appellera parfois minoritaire) de l'impureté V, Cr, Mn, Co dépend peu de la nature de l'élément chimique : elle est divisée en deux pics séparés par un minimum (décrit Drittler et al. [110] comme un pseudo-gap) dans lequel se situe le niveau de Fermi E_F qui sépare les états liants ($E < E_F$) des états antiliants ($E > E_F$).
- selon la nature de l'impureté, la bande de spin $\uparrow$ (qu'on appellera parfois majoritaire) se déplace autour du niveau de Fermi. Cette bande est le principal contributeur à la (dé)stabilisation de l'élément substitutionnel : l'énergie du système est directement liée à la position des extrema de densité électronique par rapport au niveau de Fermi.

Dans le fer pur, l'énergie de Fermi se situe dans le pic antiliant de la densité d'états du canal majoritaire, il contient 0.2 à 0.3 états vides. Cela fait du fer un ferromagnétique faible.

L'énergie de Fermi de l'impureté Cr dans Fe est dans le pseudo-gap du canal majoritaire. La bande $\uparrow$ est décalée vers les plus hautes énergies, le pic antiliant est essentiellement vide. Cela induit un moment magnétique faible.

2.2.2 L'alliage Fe–Cr

L'alliage non-magnétique

Les premiers calculs de structure électronique sont non-polarisés, puis polarisés uniquement pour Fe [111, 112], dans l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [113, 114, 115]. L'idée développée par Soven [113] puis

par Velicky, Kirkpatrick et Ehrenreich [114, 115] est de remplacer l'environnement ordonné d'un site par un potentiel effectif moyen. Cela permet de simuler les propriétés électroniques de l'alliage. La solution solide Fe–Cr cubique centrée se comporte comme une solution solide régulière. Les interactions de paires effectives déduites de ces premiers résultats permettent de calculer en Monte Carlo des limites de solubilité $\alpha - \alpha'$ et des limites spinodales quasi-symétriques. Elles ressemblent à celles proposées plusieurs années plus tôt par minimisation de l'enthalpie libre déduite des mesures à haute température [116].

L'alliage magnétique

Vers une prise en compte du magnétisme La méthode DLM (Disordered Local Moment) permet de reproduire le désordre magnétique de la phase paramagnétique. Le système binaire $\mathrm{Fe}_{x_{\mathrm{Fe}}}\mathrm{Cr}_{x_{\mathrm{Cr}}}$ est décrit comme un quaternaire $\left(\mathrm{Fe}_{\downarrow}\mathrm{Fe}_{\uparrow}\right)_{x_{\mathrm{Fe}}}\left(\mathrm{Cr}_{\downarrow}\mathrm{Cr}_{\uparrow}\right)_{x_{\mathrm{Cr}}}$. Cette approximation a l'avantage de mieux simuler l'état paramagnétique de l'alliage au-dessus de T_{Curie} que la suppression artificielle des moments magnétiques atomiques par des calculs non-polarisés en spin, car elle tient compte des couplages magnétiques. Cette prise en compte du magnétisme stabilise la phase paramagnétique de plusieurs dixièmes d'eV [117], ce qui remet en cause les conclusions basées sur les calculs non-magnétiques présentés ci-dessus : en phase diluée, les moments magnétiques des atomes de chrome sont anti-alignés aux moments des atomes de fer [118].

La densité d'états électroniques projetée (PDOS) moyenne de l'alliage Fe–Cr Lorsque la proportion de Fe augmente, le canal majoritaire se remplit alors que la bande minoritaire ne bouge pas [119]. Le moment magnétique moyen $\langle M \rangle = M_{\uparrow} - M_{\downarrow}$ augmente ainsi, et de manière quasi linéaire, en accord avec Slater et Pauling [38, 39]. Ce remplissage d'états hauts en énergie, passant par un maximum de densité d'état pour $x_{Cr} \approx 0.5$, est corrélé à un mélange énergétiquement défavorable des éléments Fe et Cr [69].

L'énergie de mélange négative du côté riche en Fe En calculant *ab initio* l'énergie de mélange de l'alliage désordonné dans tout le domaine de concentration, Olsson et al. [67, 120, 69, 121, 66] observent une énergie de mélange négative pour $x_{Cr} \lessapprox 6\,\%$. Les auteurs émettent l'hypothèse d'une transition topologique de la surface de Fermi, dont on peut trouver une description par Smirnova et al. dans Al–Zn [122], qui relie la dérivée seconde de la contribution enthalpique de la structure de bande H_{BS} à l'inverse du nombre d'états au niveau de Fermi de l'alliage $n\left(E_F\right)$ et aux numéros atomiques de Fe (Cr) $Z_{Fe(Cr)}$:

$$\frac{\partial^2 H_{BS}}{\partial x^2} \propto \frac{\left(Z_{Cr} - Z_{Fe}\right)^2}{n\left(E_F\right)} \tag{2.16}$$

$n(E_F)$ varie rapidement avec la concentration, ce qui influe directement sur la stabilité de l'alliage. On peut concevoir cette relation comme un écart à la théorie de la solution solide régulière dans laquelle la dérivée seconde de l'énergie de mélange par rapport à x est constante.

Les mêmes calculs réalisés dans un système sans magnétisme macroscopique (DLM ou NM) [120] reproduisent les résultats expérimentaux à haute température [52] dans la phase paramagnétique. L'alliage s'y comporte comme une solution régulière. C'est bien le magnétisme qui est responsable du changement de signe de l'énergie de mélange du côté riche en Fe.

Olsson et al. [69] lient ce changement de signe à la position du niveau de Fermi. Ce qui se passe cependant entre 0 et 10 % Cr est très particulier. Contrairement à la tendance globale de dépeuplement du pic antiliant du canal majoritaire quand x_{Cr} augmente (décrite ci-dessus), on observe le phénomène inverse de 0 à 10 % Cr, causé par des variations très locales de la densité d'état projetée. Dans ce même domaine de concentration, E_F se rapproche encore du minimum du pseudo-gap du canal minoritaire. Ces deux effets stabilisent l'alliage jusqu'à 10 % Cr : $\Delta H_{mix} < 0$. Par des arguments de population de la densité d'états au niveau de Fermi, Olsson et al. parviennent également à estimer la limite entre les régimes de germination–nucléation–croissance et de décomposition spinodale à 17 % Cr à 0 K. Les PDOS de l'alliage « paramagnétique » ne montrent pas ces variations locales à basse concentration en Cr.

Du point de vue atomistique : énergie, structure et magnétisme Des arguments atomistiques sont mis en avant par Klaver et al. [66] pour expliquer le changement de signe de l'énergie de mélange. Les énergies de liaison Cr–Cr calculées avec des méthodes de référence (PAW) sont répulsives.

À faible concentration, les atomes de Cr sont trop éloignés pour interagir : la mise en solution favorable de l'impureté stabilise le système. Quand x_{Cr} augmente, des interactions Cr–Cr répulsives apparaissent et augmentent l'énergie totale du système.

De la microscopie électronique de photo-émission (PEEM), de l'XMCD et de l'EXAFS couplés à des calculs DFT « tous-électrons » sont utilisés pour décrire la structure locale d'un atome de Cr dans le fer à 6.2 et 12.5 % Cr [123]. À 6.2 % Cr, l'atome de Cr a un effet structural négligeable. À 12.5 % Cr, l'atome de chrome induit une légère contraction des deux premières sphères de voisinage.

Magnétisme et ordre local Le lien entre changement de signe de l'énergie de mélange, magnétisme et tendance à l'ordre local est proposé par Paxton et Finnis en 2008 [124]. Ces auteurs introduisent un paramètre de Stoner dans un potentiel liaisons-fortes qui leur permet de contrôler le moment magnétique des atomes et d'en déduire son rôle dans la physique de l'alliage. Le moment magnétique des atomes de Fe est très stable, même en

présence de Cr. Au contraire, le moment magnétique d'une impureté Cr dans le fer est très dépendante de l'environnement chimique local. Dans la phase diluée, le moment de l'impureté Cr s'anti-aligne avec les moments des atomes de la matrice Fe. Leur structure électronique est alors très différente de celle de l'élément pur. Quand deux Cr sont premiers voisins, la répulsion entre impuretés Cr modifie leur structure électronique.

Pour que les Cr ne se repoussent plus, il faut qu'ils soient assez nombreux et proches voisins pour retrouver la structure électronique de la phase cubique centrée antiferromagnétique. La coopération entre Cr de plusieurs mailles est nécessaire. Si le nombre de Cr voisins n'est pas suffisant, la structure électronique la plus stable correspond à l'atome isolé dans Fe. Quand la concentration augmente, les Cr précipitent donc pour retrouver la structure électronique de l'élément pur. À faible concentration, ils préfèrent s'isoler les uns des autres : c'est la naissance d'une forme d'ordre local discutée au paragraphe 1.3.4.

2.3 Notre étude de l'alliage Fe–Cr

À la lumière de cet état de l'art, cette section présente l'ensemble des résultats *ab initio* sur le volume de l'alliage fer-chrome. L'objectif est dans un premier temps de valider la méthodologie sur des paramètres structuraux connus, puis de comprendre les phénomènes structuraux, magnétiques et énergétiques clés conférant à l'alliage ses propriétés singulières.

2.3.1 Validation méthodologique : les éléments purs

Les éléments Fe et Cr ont déjà été très largement étudiés par le passé. Dans cette sous-section, nous commençons par présenter chacun des deux éléments du point de vue structural, énergétique et magnétique. En comparant nos résultats ou ceux de la littérature aux observations expérimentales, on choisit une fonctionnelle d'échange et corrélation. On réalise ensuite une étude des deux éléments en utilisant les logiciels SIESTA et PWSCF dans les approximations des pseudo-potentiels à norme conservée (SIESTA-NC), ultra-softs (PWSCF-US) et PWSCF-PAW. Cela permet d'évaluer l'effet des approximations des pseudo-potentiels et des bases sur chacun des deux éléments, et de définir des références structurales et énergétiques. Rappelons que cette étude se limite aux alliages sans défauts.

Le fer

Propriétés énergétiques et structurales À basses pression et température, le fer est expérimentalement ferromagnétique de moment magnétique atomique $M_{Fe} = 2.22\,\mu_B$. Il a un réseau cristallin cubique centré de paramètre de maille $a_{Fe} = 2.86\,\text{Å}$. Sa température de Curie T_{Curie} est 1043 K [125]. Une revue détaillée des propriétés magnétiques a été écrite par Autès et al. [126].

Wang et al. ont montré que la LDA polarisée en spin (LSDA) décrit intrinsèquement mal le magnétisme dans les métaux de transition 3*d* [127]. En LDA, Fe est non-magnétique ($M_{Fe} = 0\,\mu_B$), de structure hexagonale. En GGA, Fe est ferromagnétique ($2.2 < M_{Fe} < 2.8\,\mu_B$), de structure cubique centrée de paramètre de maille a_{Fe} compris entre 2.83 et 2.88 Å. Le choix d'une fonctionnelle d'échange et corrélation de type GGA semble donc s'imposer pour l'étude d'un alliage à base de fer.

Les figures 2.2 et 2.5 présentent les énergies totales calculée avec SIESTA-NC des phases cubique centrée (cc) et cubique à faces centrées (cfc) ferromagnétiques (FM), antiferromagnétique (AF) et non-magnétiques (NM) en fonction du volume atomique. Le paramètre de maille d'équilibre ainsi que le module de compressibilité de l'élément sont déduits d'une régression des couples paramètre de maille – énergie totale par l'équation d'état de Murnaghan [128].

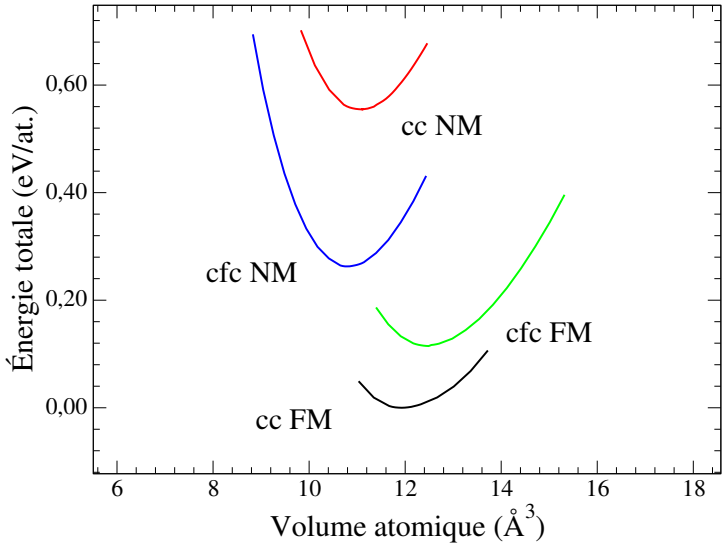


Figure 2.2 – *Énergies relatives calculées avec SIESTA-NC des phases cubique centrée (cc) et cubique faces-centrées (cfc) ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM) du fer en fonction du volume atomique. La phase cubique centrée de volume atomique 11.93 Å^3 sert de référence en énergie.*

Le paramètre de maille d'équilibre calculé avec SIESTA-NC est 2.879 Å (5.44 Bohr). Fe NM est plus énergétique que Fe cc de 0.555 eV, c'est-à-dire 6641 K plus énergétique. Cette température est très différente de la température de Curie T_C (1043 K) car nous rappelons qu'un calcul non-polarisé en spin n'est pas un calcul dans la phase paramagnétique. Dans le premier cas, le moment magnétique atomique est nul. Dans le deuxième cas, le moment est non-nul, mais la moyenne des moments sur tous les atomes du système est nulle. Cette différence d'énergie interne entre structures magnétiques et non-magnétiques est en accord avec les résultats de Klaver et al. (0.546 eV/atome) [66] et de Jiang et al. (0.56 eV/atome) [129]. La différence d'énergie entre les phases magnétiques cubique centrée et cubique à faces centrées correspond à une température de 1320 K.

C'est une première approximation, mais on retrouve l'ordre de grandeur de la température de transition de phases ferritique–austénitique du fer (expérimentalement 1185 K).

Le moment magnétique du fer Le moment magnétique de chaque atome a été calculé avec SIESTA-NC. Nous présentons ces résultats ainsi que ceux issus d'autres méthodes *ab initio* dans les tableaux 2.4 et 2.5.

Avec SIESTA-NC le moment magnétique atomique du fer M_{Fe} est $2.32\,\mu_B$, en accord avec les $2.22\,\mu_B$ expérimentaux. Comme le proposaient Wang et al. [127], les calculs LDA ne sont pas en accord avec l'expérience. Tous les calculs GGA sont globalement équivalents : seuls les calculs VASP-US surestiment nettement M_{Fe} de 13 %. On ne peut cependant associer cette surestimation à un effet du pseudo-potentiel ou de la base car le même type de calcul (ondes planes et pseudo-potentiels US) donne un résultat satisfaisant (PWSCF-US : $2.23\,\mu_B$). Il s'agit peut-être d'un problème lié au pseudo-potentiel ultrasoft fourni avec le code VASP et qu'on ne peut modifier.

Référence	Méthodologie	M_{Fe} (μ_B)
Ce travail	SIESTA-NC GGA	2.32
Ce travail	PWSCF-US GGA	2.23
[68]	VASP-US GGA	2.52
Ce travail	PWSCF-PAW GGA	2.20
[68]	VASP-PAW GGA	2.21
[66]	VASP-PAW GGA	2.2
[127]	LAPW LDA	2.08
[125]	Exp.	2.22

TABLE 2.4 – *Comparaison du moment magnétique atomique M_{Fe} (μ_B) du fer cubique centré ferromagnétique calculé avec SIESTA-NC et PWSCF-PAW avec des calculs ab initio antérieurs.*

Une première conclusion pour Fe : les résultats SIESTA-NC sont en accord satisfaisant à la fois avec les calculs réputés plus robustes PWSCF-PAW et avec l'expérience.

Le chrome

Propriétés énergétiques et structurales Le chrome est un élément complexe. Fawcett a écrit une revue très détaillée de ses propriétés énergétiques et structurales expérimentales [130]. On trouvera plus d'informations quant à ses propriétés magnétiques dans la revue de Zabel [131]. À l'état fondamental, il a un réseau cubique centré de paramètre de maille $a_{Cr} = 2.884$ Å. C'est un élément antiferromagnétique très singulier, car il présente une onde de spin [132], ce qui signifie que l'amplitude de son moment magnétique local est modulée de façon sinusoïdale. Le schéma d'une onde de spin est proposé dans la figure 2.3. En l'absence de défauts (lacunes, impuretés, surfaces, dislocations, ...), cette onde de spin

est incommensurable (ISDW), c'est-à-dire que le rapport de la période du cristal sur celle de l'onde de spin n'est pas entier. Le vecteur de propagation de l'onde de spin $\vec{Q}$ est dans la direction [100] du cristal [131]. Sa periode varie de 60 Å à température nulle jusqu'à environ 78 Å à la température de Néel $T_{Néel}$ de 311 K. C'est à cette température relativement élevée en comparaison des températures de Néel des autres éléments antiferromagnétiques que le chrome devient paramagnétique (pour rappel, $T_{Curie}(Fe) = 1043\,\mathrm{K}$).

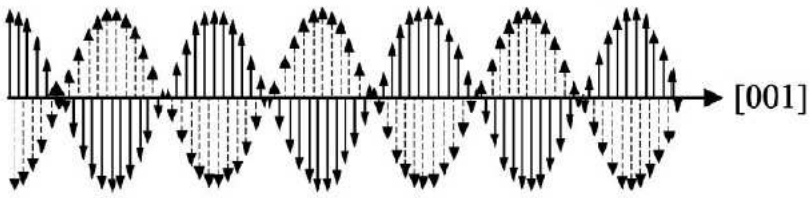


Figure 2.3 – *Représentation schématique d'une onde de densité de spin (SDW) de vecteur d'onde dans la direction* [100]. *L'amplitude des moments magnétiques atomiques représentés par les flèches varie de façon sinusoïdale dans la direction de propagation. Figure de Zabel [131].*

Cette onde de densité de spin incommensurable (ISDW) n'est pas l'état magnétique fondamental calculé par les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA et GGA [133, 134, 135]. Hafner, Cottenier ou Marcus et al., par exemple, montrent que ces fonctionnelles d'échange et corrélation conduisent pour Cr à un état fondamental antiferromagnétique commensurable (AF) représente sur la figure 2.4. Dans cette phase magnétique, une maille cubique centrée contient un Cr de spin « + » et un Cr de spin « − ». Les états ISDW et AF sont en fait quasi-dégénérés. C'est la raison pour laquelle l'ensemble des calculs *ab initio* de la littérature se font dans l'approximation AF.

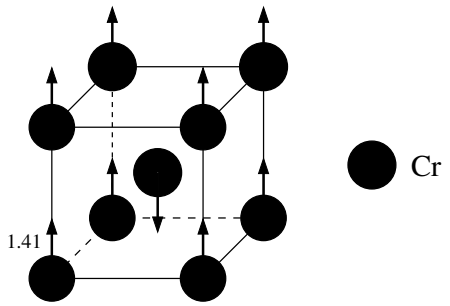


Figure 2.4 – *Maille élémentaire de Cr dans la phase antiferromagnétique AF. Les moments magnétiques atomiques sont représentés par des vecteurs anti-parallèles entre plus proches voisins. Cette phase est une approximation de la phase ISDW présentée dans la figure 2.3.*

Comme pour Fe, nous avons calculé l'énergie totale de Cr dans les

réseaux cubique centré et cubique à faces centrées pour différents volumes atomiques, que nous présentons dans la figure 2.5. Le chrome magnétique est instable dans la phase cubique à faces centrées.

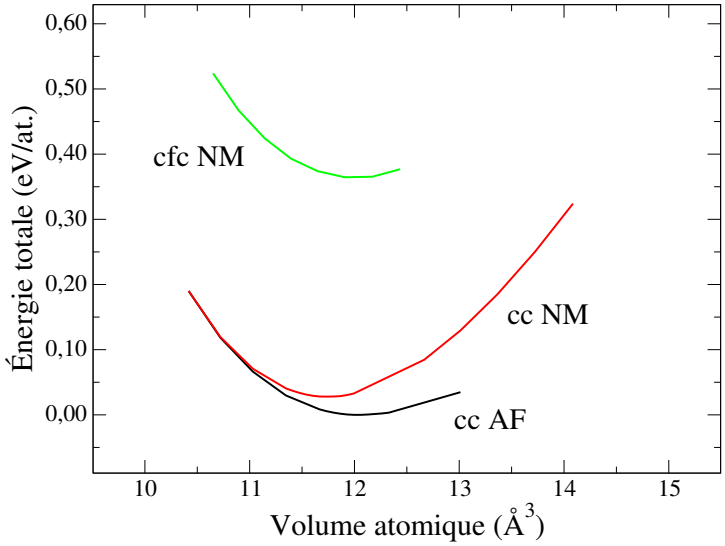


FIGURE 2.5 – *Énergies relatives calculées avec SIESTA-NC des phases cubique centrée (cc) et cubique faces-centrées (cfc) antiferromagnétique (AF) et non-magnétique (NM) du chrome en fonction du volume atomique. La référence en énergie est la phase cc AF de paramètre de maille* $a_{Cr} = 2.88$. *Les calculs polarisés en spin dans la structure cfc tombent dans un minimum d'énergie qui correspond à un état non-magnétique.*

Le paramètre de maille d'équilibre avec SIESTA-NC est $a_{Cr} = 2.89$ Å (5.445 Bohr). La structure non-magnétique (NM) est 0.028 eV, c'est-à-dire 324 K plus énergétique que l'état fondamental cc antiferromagnétique, en accord relatif avec Klaver et al. (0.014 eV/atome) [66]. Rappelons que la température de Néel de Cr est $T_N = 311$ K. Pour Marcus et al. [135], cette faible différence d'énergie entre les phases AF et NM est responsable de l'inversion de stabilité ISDW–AF en GGA.

Le moment magnétique du chrome Comme le montre le tableau 2.5, le moment magnétique local M_{Cr} du chrome antiferromagnétique AF dépend beaucoup de la méthode de calcul.

Toutes les valeurs calculées avec une fonctionnelle d'échange et corrélation GGA sont supérieures aux valeurs expérimentales d'un facteur deux ou plus. Chen et al. montrent que cette propriétés de Cr dépend fortement de la paramétrisation LDA choisie [140]. Les calculs LSDA sont généralement plus proches des résultats expérimentaux que les calculs GGA. Le moment magnétique de Cr est en effet très sensible à la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée [134]. Le moment calculé avec SIESTA-NC est dans la moyenne supérieure des résultats *ab initio*. Les résultats PAW sont inférieurs aux résultats NC, eux-même inférieurs aux résultats US. En particulier, le pseudo-potentiel US fourni avec le code VASP très largement répandu surestime très largement le moment magnétique des atomes de Cr. Les résultats NC sont surestimés par rap-

Référence	Technique	M_{Cr} (μ_B)
Ce travail	SIESTA-NC GGA	1.41
Ce travail	PWSCF-US GGA	1.30
[68]	VASP-US GGA	1.97
Ce travail	PWSCF-PAW GGA	1.20
[68]	VASP-PAW GGA	0.92
[66]	VASP-PAW GGA	1.1
[133]	VASP-PAW GGA	1.19
[136]	FLAPW GGA	1.19
[137]	FLAPW GGA	1.00
[134]	FLAPW GGA	1.08
[138]	FLAPW GGA	1.40
[139]	FLAPW GGA	0.99
[133]	LMTO GGA	0.99
[139]	FLAPW LDA	0.44
[140]	FLAPW LDA	0.67, 0.70, 1.39[a]
[40]	diffraction de neutrons	0.40
[46]	diffusion de neutrons	0.43[b], 0.62[c]

Table 2.5 – *Moment magnétique calculé avec différentes méthodes* ab initio *et résultats expérimentaux pour le chrome cubique centré .*
[a] *selon la fonctionnelle d'échange et corrélation LSDA utilisée*
[b] *valeur moyenne de l'onde de spin à 4.2 K*
[c] *valeur maximum de l'onde de spin à 4.2 K.*

port aux PAW. On n'observe pas d'effet des bases. Une fonctionnelle d'échange et corrélation GGA surestime le moment magnétique de Cr, mais la LDA n'est pas capable de trouver le bon état fondamental cubique centré [140, 135, 133, 141, 134].

Nos calculs sont faits dans l'approximation des spins colinéaires : les moments magnétiques atomiques sont des scalaires. Ce travail est, de fait, plus particulièrement orienté vers l'alliage riche en fer. Or, le diagramme de phases magnétiques du système montre que dès 1.5 à 1.75 % Fe, l'alliage à 0 K est AF [48, 46, 45]. La non-prise en compte de l'ISDW dans notre étude est donc raisonnable.

Lien entre volume atomique et moment magnétique

Nous récapitulons les paramètres de maille calculés pour Fe et Cr cubiques centrés dans les états magnétiques et non-magnétiques dans le tableau 2.6. Tous les résultats présentés sont issus de calculs GGA dans l'approximation des pseudo-potentiels NC, US ou PAW. Seule la dernière ligne correspond à un calcul tous électrons en LDA, pour indication. Les paramètres de maille de Fe et de Cr calculés en PAW et GGA sont légèrement sous-estimés (d'environ 1 %). Au contraire, les calculs SIESTA et US surestiment de moins de 1 % le paramètre de maille.

		a_{Fe} (Å)		a_{Cr} (Å)	
Référence	Méthodologie	FM	NM	AF	NM
Ce travail	SIESTA NC GGA	2.879	2.81	2.886	2.86
[68]	VASP US GGA	2.879	-	2.918	2.851
Ce travail	PWSCF PAW GGA	2.836	2.82	2.87	2.85
[68]	VASP PAW GGA	2.831	-	2.850	2.836
[66]	VASP PAW GGA	2.829	-	2.863	-
[127]	LAPW LDA	2.758	2.70	-	-
[125]	Exp.	2.87	-	2.88	-
Pearson selon [69]	Exp.	2.86	-	-	-
[127]	Exp.	2.861	-	-	-

TABLE 2.6 – *Paramètres de maille calculés et expérimentaux en Ångströms (Å).*

L'approximation des pseudo-potentiels n'a pas d'effet notable sur le paramètre de maille.

Nous avons calculé le moment magnétique du fer et du chrome en imposant différents paramètres de maille. Nous représentons sur la figure 2.6 l'écart relatif du moment magnétique local en fonction de l'écart relatif du volume atomique. Les calculs sont ici réalisés en SIESTA-NC.

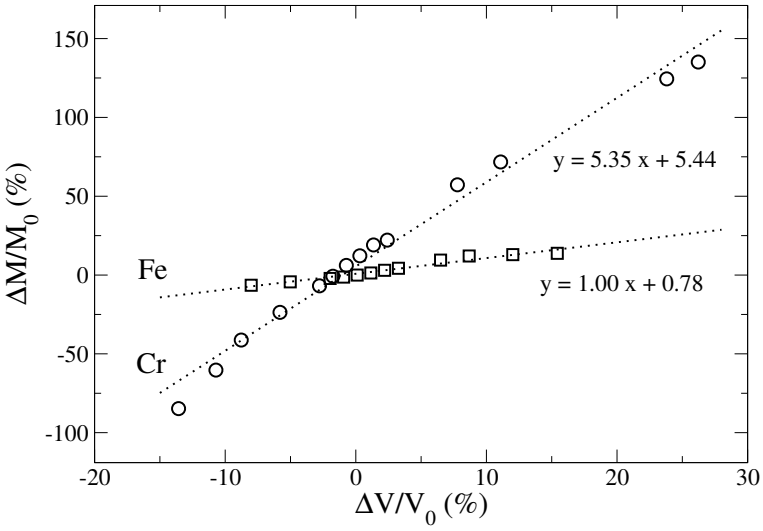


FIGURE 2.6 – *Évolution relative du moment magnétique des atomes de Fe et Cr cc avec le volume atomique dans l'approximation des pseudo-potentiels à norme conservée (calculs SIESTA-NC).*

On observe sur la figure 2.6 que l'augmentation relative de moment magnétique est quasi-linéaire avec l'augmentation relative de volume atomique. Ces calculs montrent que la sensibilité du moment magnétique au volume atomique est environ 5.3 fois supérieure dans le chrome que dans le fer. Pour des variations de volume de l'ordre de 2 % par rapport au volume d'équilibre, le moment magnétique local du fer varie de moins de 5 %. C'est une variation de 25 % que subit le moment magnétique du chrome pour une même dilatation de la maille. On peut alors expli-

quer pourquoi le moment magnétique atomique de Cr est sensible à l'approximation des pseudo-potentiels. De faibles variations de paramètres de maille, qui ne remettent pas en cause l'approximation des pseudo-potentiels, ont de grandes conséquence sur le moment magnétique calculé.

Densités électroniques du fer et du chrome non-polarisés en spin

Nous représentons dans la figure 2.7 les densités d'états électroniques projetées des éléments Fe (en haut) et Cr (en bas) magnétiques et non-magnétiques. Les PDOS non-magnétiques permettent de mieux appréhender les conséquences du magnétisme sur les éléments.

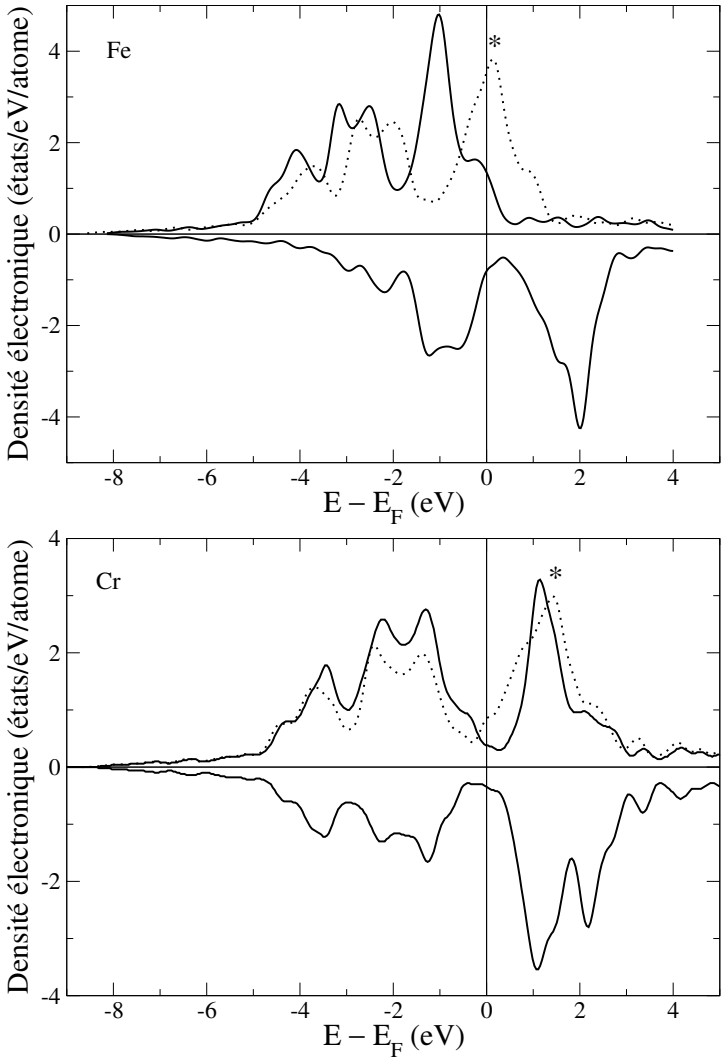


Figure 2.7 – *Densité électronique projetée des éléments purs Fe et Cr cubiques centrés magnétiques (trait plein) et non-magnétiques (trait pointillé) calculés en SIESTA-NC. Le pic antiliant des éléments non-magnétiques est repéré par une étoile.*

Pour les deux éléments, nous voyons sur la figure 2.7 que la structure électronique non-magnétique est très classique : on retrouve la structure

typique à 3 bandes (liante et non-liante difficilement discernables puis anti-liante) d'un métal cubique centré.

Dans Fe, le niveau de Fermi tombe dans un maximum de densité d'états. C'est une position peu stable.

Dans Cr, le niveau de Fermi tombe dans le deuxième pseudo-gap (un minimum) de la densité d'états. C'est une position beaucoup plus stable.

Densités électroniques du fer et du chrome magnétiques

Les densités électroniques du fer et du chrome magnétiques calculées avec SIESTA-NC sont également représentées sur la figure 2.7.

La densité électronique projetée de Cr magnétique est similaire au Cr non-magnétique : le niveau de Fermi se situe entre les pics des états liants et antiliants, dans la bande majoritaire (↑) ou minoritaire (↓).

Pour le fer, la densité électronique est très différente. On peut la lire dans le cadre théorique de Stoner, dans lequel les bandes ↑ et ↓ sont décalées par rapport au niveau de Fermi à l'état magnétique dans des sens différents. Le canal majoritaire (↑) est décalé vers les basses énergies, tandis que le canal minoritaire est décalé vers les hautes énergies. On peuple ainsi un pic de plus basse énergie dans le canal majoritaire, la densité d'état au niveau de Fermi est plus faible. La bande (↓) est décalée vers les énergies plus hautes. Le pic antiliant est ainsi complètement vidé, de sorte que le niveau de Fermi tombe dans un pseudo-gap.

Bilan sur les éléments purs

Cette première partie d'étude *ab initio* nous permet cependant les conclusions suivantes :

- méthodologiquement d'abord : nos résultats sont cohérents avec les résultats antérieurs, ce qui valide nos choix. Nous utilisons une fonctionnelle d'échange et corrélation de type GGA. Après plusieurs tests, nous choisissons le paramétrage de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [88].
- L'influence la plus notable entre les différentes approximations mises en œuvre concerne le lien entre pseudo-potentiels et moment magnétique atomique de Cr. Celui-ci est surestimé dans les calculs utilisant des pseudo-potentiels à norme conservée.

2.3.2 Propriétés d'alliage

L'objet de ce paragraphe est de comprendre les phénomènes liés au mélange du fer et du chrome à température nulle, dans l'objectif de pouvoir extrapoler ces résultats à température finie par la suite. Les matériaux d'intérêt pour le nucléaire étant constitués d'une matrice riche en fer, c'est la dissolution du chrome dans le fer qui retient plus particulièrement notre attention. Nous étudions dans un premier temps la mise en solution de l'un des éléments dans l'autre. Dans un deuxième temps, nous étudions l'interaction de deux impuretés. Enfin, nous étudions les propriétés

de mélange dans l'ensemble du domaine de définition. Nous portons une attention particulière aux propriétés structurales, magnétiques et énergétiques de ce mélange.

Dissolution d'une impureté de chrome dans une matrice de fer

Propriétés structurales Lors de la dissolution d'une impureté de chrome dans le fer, nous n'observons pas de variation notable des paramètres structuraux. Les deux éléments ayant des paramètres de maille similaires ($\Delta r/r = 0.28\,\%$), la distance entre l'impureté Cr et l'atome de Fe 1er voisin est augmentée de seulement 0.28 %.

Propriétés énergétiques La variation énergétique due à la substitution d'un atome de matrice par une impureté est donnée par l'énergie de mise en solution $\Delta E_{sol}^{Cr\,dans\,Fe}$ que nous calculons *ab initio* :

$$\Delta E_{sol}^{Cr\,dans\,Fe} = E\left(Fe_N Cr_1\right) - \left(NE\left(Fe\right) + E\left(Cr\right)\right) \tag{2.17}$$

où $E\left(Fe_N Cr_1\right)$ est l'énergie totale d'une super-cellule contenant un maximum d'atomes de Fe et un seul Cr. $E\left(Fe\right)$ ($E\left(Cr\right)$) est l'énergie d'un atome de Fe (Cr) dans la structure cubique centrée FM (AF) fondamentale. Le paramètre de maille de la super-cellule $Fe_N Cr_1$ est celui de Fe pur, Cr étant très dilué. Pour tous les résultats présentés, N est testé jusqu'à 249 (super-cellule $5 \times 5 \times 5$ à 2 atomes par maille), où toutes les propriétés sont convergées.

Une énergie de mise en solution négative signifie que la réaction est exothermique, c'est-à-dire que la substitution est favorable.

L'énergie de mise en solution d'une impureté Cr dans Fe calculée avec SIESTA-NC est de $\Delta E_{sol}^{Cr\,dans\,Fe} = -0.466\,\text{eV}$ et $-0.20\,\text{eV}$ en PWSCF-PAW. Ces énergies de mise en solution sont en accord relatif avec les calculs précédents récapitulés dans le tableau 2.7. L'énergie de mise se calcule à la limite infiniment diluée, ce qui est impossible pour des calculs DFT périodiques. Nous indiquons les concentrations des super-cellules de calcul pour référence. La différence entre les méthodes est à relier aux propriétés magnétiques du mélange.

Propriétés magnétiques Nos calculs montrent que M_{Cr} est anti-aligné à M_{Fe}. La figure 2.8 illustre la configuration magnétique de Cr (en noir) et de sa première sphère de coordination (en blanc). Les sphères suivantes ne sont pas modifiées par la mise en solution.

Le moment du fer reste ainsi quasiment inchangé, alors que celui de Cr augmente de 95 % et s'anti-aligne aux Fe. Les moments magnétiques des Fe 2èmes et 3èmes voisins sont 2.32 et 2.34 μ_B. On observe un transfert de charge de Cr vers la matrice de Fe. L'impureté perd 0.36 électron redistribué de façon homogène sur l'ensemble des Fe de la super-cellule.

Olsson et al. [68] calculent une énergie de mise en solution similaire en US et 0.3 eV plus faible en PAW. Le moment porté par l'impureté calculée

Référence	Méthode	M (μ_B)	$\Delta E_{sol}^{Cr\,dans\,Fe}$ (eV)	x_{Cr} (%)
Ce travail	SIESTA NC	-2.55	-0.47	0.4
Ce travail	PWSCF PAW	-2.20	-0.20	0.4
[68]	VASP US	-2.40	-0.46	1.85[a]
[68]	VASP PAW	-1.59	-0.12	1.85[a]
[66]	VASP PAW	-1.8	-	1.85
[49]	Exp. à 300 K	-0.7	-	
[47]	Exp. à 4.2 K	-1.16	-	

TABLE 2.7 – *Moment magnétique porté par un atome de Cr en impureté (concentration x_{Cr}) dans une matrice de Fe et énergie de dissolution de Cr dans Fe. Les expériences sont de diffusion de neutrons.*
[a] *Ce chiffre n'est pas explicite dans l'article de Olsson et al. [68]*

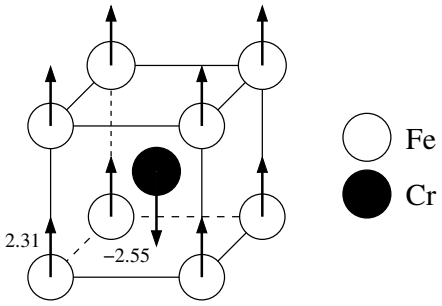


FIGURE 2.8 – *Impureté Cr (en noir) et sa première sphère de coordination dans une matrice Fe (en blanc). Les flèches indiquent le moment magnétique de chacun des atomes : $+2.31\,\mu_B$ pour les Fe de la première sphère de coordination, au lieu de $+2.32\,\mu_B$ sans impureté, et $-2.55\,\mu_B$ pour l'impureté Cr, antiferromagnétique au lieu de $\pm 1.31\,\mu_B$ dans l'élément pur.*

en PAW est plus faible ($-1.59\,\mu_B$). Le tableau 2.7 reprend les différentes mesures du moment porté par un Cr en impureté dans une matrice de Fe issues dans la littérature. Collins et Low [49] mesuraient un moment antiparallèle de $-0.7\,\mu_B$ par diffraction de neutron, mais à température ambiante, température correspondant au tiers de la température de Curie. Le moment est donc déjà fortement diminué par rapport à 0 K. Un peu plus tard, Aldred et al. mesurent par diffraction de neutrons $-1.16\,\mu_B$ pour Cr et $+2.174\,\mu_B$ pour les premières sphères de coordination de nature Fe à 5 K [43, 47]. Les résultats DFT sont en accord raisonnable avec ces mesures expérimentales.

Propriétés électroniques Pour comprendre le lien entre le moment anti-aligné du chrome et l'énergie de mise en solution négative, nous représentons sur la figure 2.9 la densité électronique projetée d'un atome de Cr dans une matrice de Fe (en noir) et dans une matrice de Cr (en rouge, correspondant à la figure 2.7 présentant la PDOS du chrome pur).

La bande ↑ au-dessous du niveau de Fermi de l'impureté Cr dans Fe se dépeuple au profit de la bande ↓ : le moment magnétique atomique de Cr augmente. De plus, le pic liant de la bande ↓ entre 0 et -3 eV est déplacé

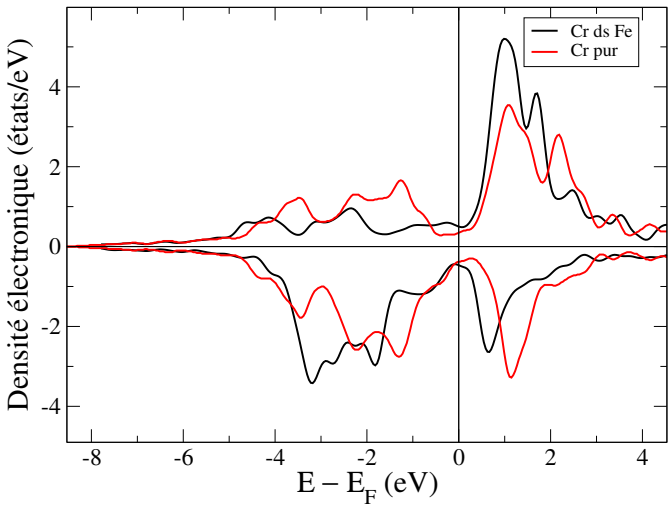


Figure 2.9 – *Densité électronique projetée d'un atome de Cr dans une matrice de Fe (noir) ou dans un matrice de Cr (rouge). La courbe rouge correspond à la figure 2.7.*

vers des énergies plus basses, entre -1 et -4 eV, ce qui minimise l'énergie de bande de Cr et diminue ainsi l'énergie totale du système.

On représente sur la figure 2.10 la PDOS de Fe dans Fe (en rouge, correspondant à la figure 2.7 présentant la PDOS du fer pur), et de Fe premier voisin de l'impureté Cr dans une matrice de fer.

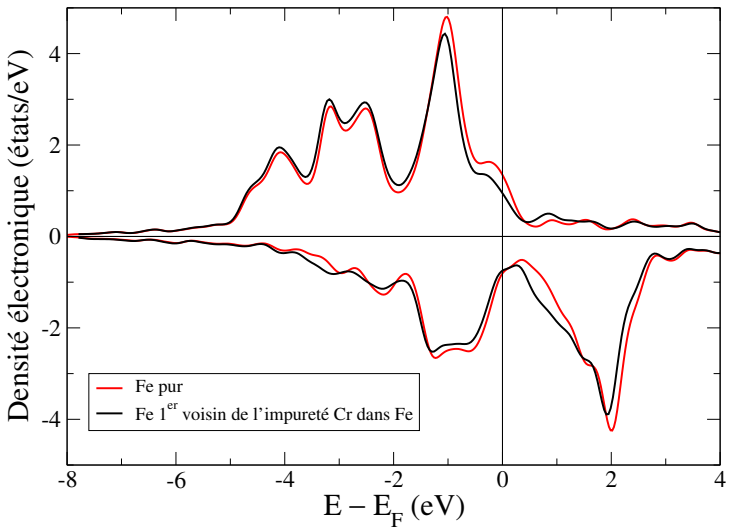


Figure 2.10 – *Densité électronique projetée sur l'atome de Fe premier voisin de l'impureté de Cr (noir) et comparaison avec celle de Fe pur (rouge). Ces résultats sont issus de calculs en SIESTA-NC.*

On observe sur cette figure 2.10 que la PDOS de Fe est très faiblement modifiée par la présence de l'impureté Cr. L'énergie de mise en solution de Cr dans Fe est donc une conséquence de l'effet des atomes Fe sur Cr et non de Cr sur la matrice Fe.

On peut alors expliquer la surestimation de l'énergie de mise en solution de Cr dans Fe par les méthodes et approximations qui surestiment le

moment magnétique de Cr. Que les pseudo-potentiels soient US, NC ou PAW, la diminution de l'énergie du système lors de la mise en solution de Cr dans Fe est due à la diminution de l'énergie de bande de Cr, c'est-à-dire à l'augmentation du moment magnétique de Cr. Les approximations US et NC, qui surestiment le moment magnétique de Cr, surestiment en conséquence la diminution de l'énergie de bande et donc l'énergie de mise en solution.

En résumé : plus le moment magnétique de Cr dans Fe est fort, plus la mise en solution est favorable. Les pseudo-potentiels US et NC surestiment le moment magnétique de Cr, ils surestiment donc la stabilisation de Cr en solution dans Fe.

Dissolution d'un atome de fer dans une matrice de chrome

À l'autre extrémité du diagramme de phases, Fe est en solution dans Cr. À seulement 2.8 % Fe, Moze et al. [142] montrent par diffusion diffuse de neutrons en faisceau polarisé que l'impureté Fe possède un moment antiferromagnétique $M_{imp} = -2.13\,\mu_B$ couplé à la phase antiferromagnétique commensurable AF de Cr (représentée sur la figure 2.4). L'impureté ne perturbe pas le moment magnétique des atomes de matrice voisins d'amplitude $0.72\,\mu_B$.

La mise en solution d'un Fe dans une super-cellule de taille $5 \times 5 \times 5$, c'est-à-dire de 250 atomes, correspond à une concentration de 0.4 % en Fe inférieure aux 2.8 % délimitant la transition de phases ISDW–AF. À cette concentration, c'est donc une phase ISDW (représentée sur la figure 2.3) qui est observée expérimentalement [142, 130, 131]. Les calculs présentés ici, qui sont dans l'approximation AF, sont donc moins justifiés que pour des concentrations plus fortes en Fe. Nous présentons donc ici des résultats succincts.

L'énergie de mise en solution $\Delta H_{sol}^{Fe\,dans\,Cr}$ calculée avec SIESTA est de $+0.288$ eV. Il est donc défavorable de substituer un atome de Cr par un atome de Fe. La structure magnétique de l'impureté et de ses trois premières sphères de coordinations est représentée sur la figure 2.11. Le moment magnétique de l'impureté Fe est $-0.14\,\mu_B$. Il est anti-aligné au moment magnétique local de ses premiers voisins Cr de moment $1.45\,\mu_B$, et aligné aux moments des deuxièmes voisins d'amplitude $-1.49\,\mu_B$. La matrice, qui reste dans une phase magnétique AF, est très faiblement perturbée par la présence de Fe : Le moment des troisièmes voisins est d'amplitude $-1.47\,\mu_B$, pour converger ensuite à l'amplitude de Cr pur : $\pm 1.41\,\mu_B$.

Ces résultats sont en désaccord avec les récents calculs de Mishra [136]. Cet auteur mesure l'effet d'un atome d'impureté Fe dans une matrice de Cr AF en FLAPW. Fe y a un moment faible ($0.22\,\mu_B$) aligné avec ses permiers voisins. Les moments magnétiques atomiques des premiers, deuxièmes et troisièmes voisins sont différents de ceux des atomes de volume de moins de 5 %.

Pour trouver l'état fondamental magnétique d'une structure, il faut tester un grand ensemble de configurations magnétiques initiales, chacune

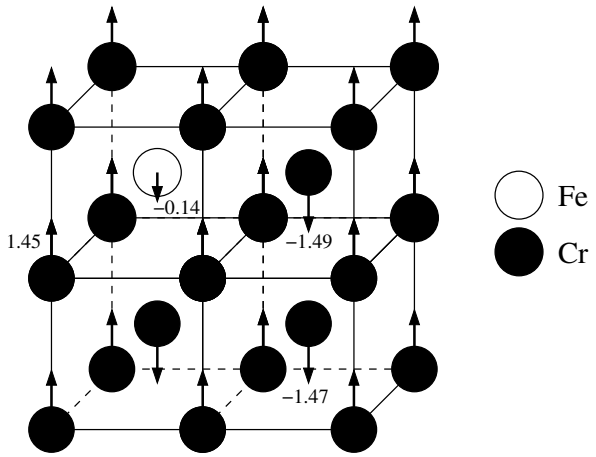


Figure 2.11 – *Structure magnétique calculée en SIESTA-NC d'une impureté Fe (en blanc) dans une matrice Cr (en noir). Les moments magnétiques atomiques des 1er, 2e et 3e voisins de l'impureté sont indiqués.*

convergeant vers un minimum local de la surface de potentiel. Nous avons en effet trouvé une structure très comparable à celle de Mishra, mais il ne s'agit que d'un minimum local. La structure la plus basse en énergie est celle présentée ci-dessus et représentée sur la figure 2.11. D'autres calculs *ab initio* sont en désaccord relatif, mais les super-cellules sont alors de concentrations supérieures à 6 % [137].

Interactions entre impuretés

La dissolution d'une impureté chrome dans le fer est exothermique. Cette propriété est liée au moment magnétique des atomes de Cr. Nous voulons maintenant comprendre comment interagissent deux impuretés dans une matrice de fer.

Nous pouvons, pour comprendre si les impuretés s'attirent ou se repoussent, calculer l'énergie de liaison $E_{liaison}^{Cr-Cr}(i)$ entre atomes de Cr $i^{\text{èmes}}$ voisins dans une matrice de Fe :

$$E_{liaison}^{Cr-Cr}(i) = E_{tot}^{(i)}(Fe_{N-2}Cr_2) + NE(Fe) - 2E_{tot}(Fe_{N-1}Cr_1), \qquad (2.18)$$

où $E_{tot}^{(i)}(Fe_{N-2}Cr_2)$ est l'énergie totale d'une super-cellule de N atomes dans laquelle deux des atomes sont des Cr $i^{\text{èmes}}$ voisins.

La figure 2.12 présente l'évolution de l'énergie de liaison Cr–Cr (Fe–Fe) dans une matrice de Fe (Cr) pour une distance entre impuretés allant jusqu'aux 13e voisins. Ces calculs sont réalisés dans une super-cellule $5 \times 5 \times 5$ (250 atomes) en SIESTA-NC. Les données brutes sont indiquées dans le tableau 2.8. L'énergie de liaison Cr–Cr croît rapidement lorsque les impuretés se rapprochent. Elle diminue de moitié entre 1ers et 2e voisins, puis est divisée par quatre entre 2e et 3e voisins.

Lien avec le magnétisme Le moment d'un atome de Cr en impureté est anti-aligné aux moments des atomes de Fe de la matrice. Quand deux

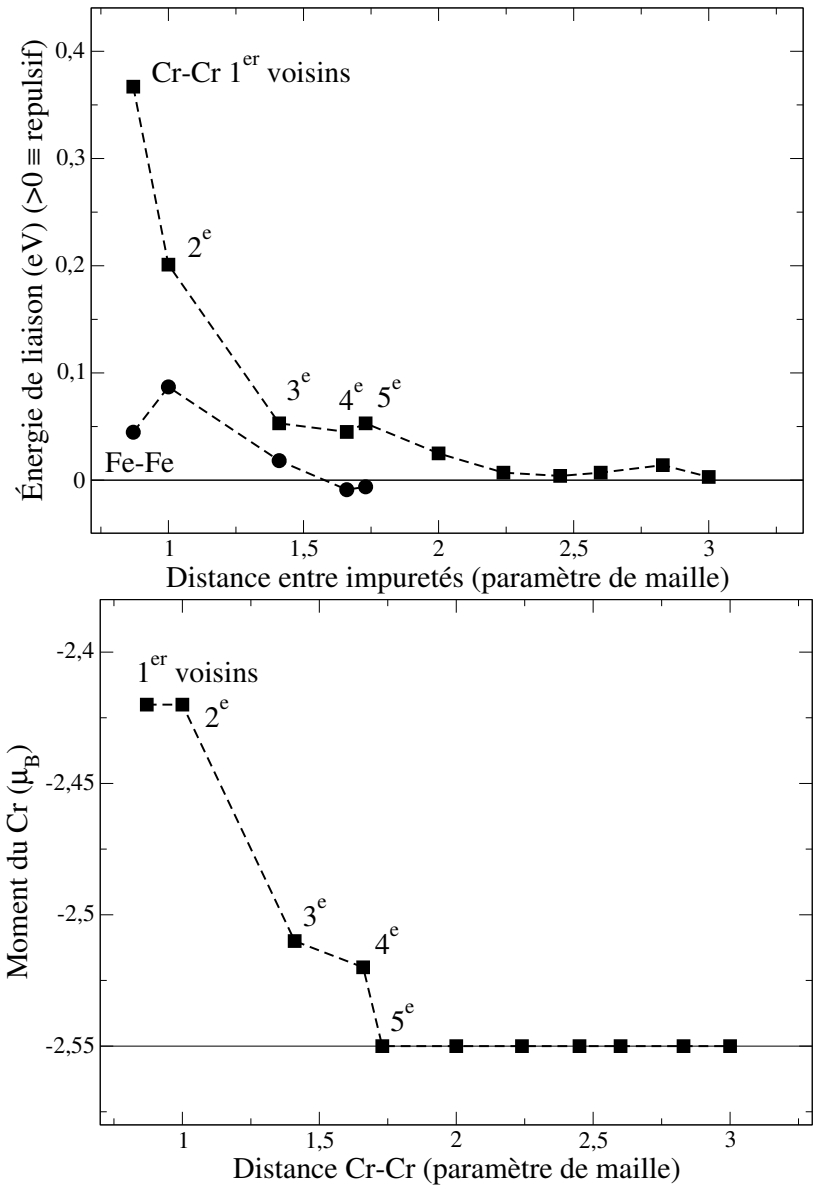


FIGURE 2.12 – *(en haut) énergies de liaison Cr–Cr dans Fe (carrés) et Fe–Fe dans Cr (cercles) calculées avec SIESTA-NC. Les distances sont indiquées en unités réduites et en voisinage.*
(en bas) moment magnétique des deux impuretés Cr dans Fe en fonction de la distance Cr–Cr. Les moments des Fe ne sont pas indiqués car de nombreuses configurations magnétiques dégénérées existent pour Fe dans Cr.

atomes de Cr se rapprochent l'un de l'autre, un phénomène de frustration a lieu . Quelle que soit la distance entre Cr, leurs moments sont anti-alignés aux Fe. Les moments des Cr sont donc frustrés. Les moments frustrés portés par les Cr diminuent lorsqu'ils se rapprochent. L'énergie de liaison est en conséquence positive (i.e. répulsive).

La convergence n'est atteinte que pour des distances entre impuretés Cr de 7 sphères de coordinations ou plus. C'est une très longue portée.

d_{Cr-Cr} (voisins)	d_{Cr-Cr} (unités réduites)	M_{Cr} (μ_B)	$E_{liaison}^{Cr-Cr}$ (eV)
1	0.87	−2.42	0.37
2	1.00	−2.42	0.20
3	1.41	−2.51	0.05
4	1.66	−2.52	0.05
5	1.73	−2.55	0.05
6	2.00	−2.55	0.03
7 à 13	2.18	−2.55	0.00

Table 2.8 – *Énergies de liaisons Cr–Cr (SIESTA-NC) dans une matrice de Fe pour des distances entre impuretés de 1 à 13 sphères de coordination, et moment magnétique M_{Cr} porté par chaque impureté Cr.*

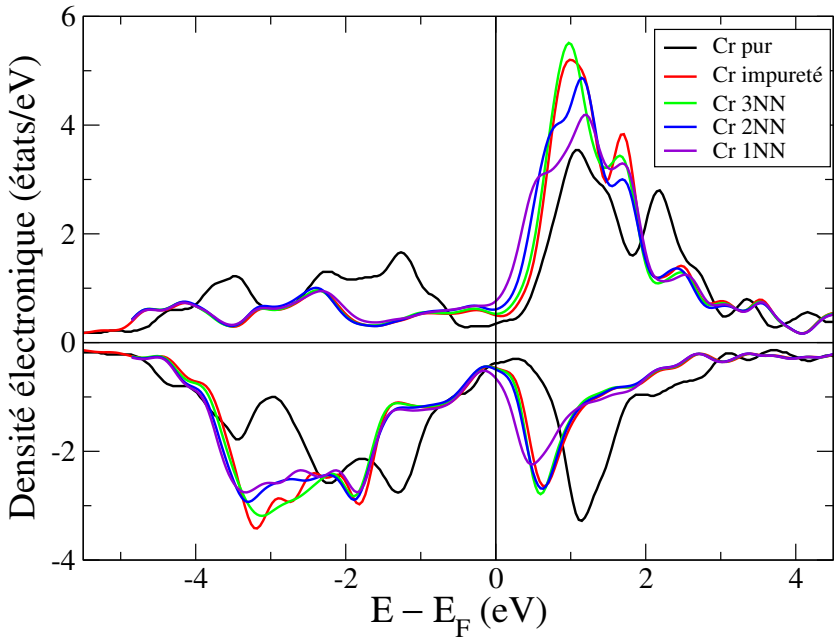


Figure 2.13 – *PDOS calculées avec SIESTA-NC de Cr pur (en noir), Cr en impureté dans Fe (en rouge), deux Cr premiers voisins dans Fe (en violet), et deuxièmes (en bleu) et troisièmes voisins (en vert).*

Au contraire, deux impuretés Fe dans Cr ont des moments magnétiques atomiques quasi-nuls, quelle que soit leur distance. L'énergie de liaison est faiblement répulsive en 1e et 2e voisins d'un ordre de grandeur en-dessous de la répulsion Cr–Cr dans Fe. En 3e voisins, les impuretés Fe ne se voient déjà quasiment plus. Ces interactions sont de beaucoup moins longue portée que pour Cr–Cr dans Fe.

Énergies de mélange

L'énergie de mélange ΔE_{mix} d'une distribution donnée de N atomes de Fe et M atomes de Cr est calculée *ab initio* selon la relation suivante :

$$\Delta E_{mix} = \frac{E\left(Fe_N Cr_M\right) - \left(NE\left(Fe\right) + ME\left(Cr\right)\right)}{N + M} \tag{2.19}$$

où $E\left(Fe_N Cr_M\right)$ est l'énergie totale d'une super-cellule contenant N atomes de Fe et M atomes de Cr. Les énergies de référence de Fe et Cr sont calculées *ab initio* dans la phase cubique centrée, avec le paramètre de maille de l'élément pur.

Le paramètre de maille utilisé pour la super-cellule contenant de Fe et de Cr est celui de Fe. En effet, les paramètres de maille de Fe et Cr sont très proches, et nous nous intéressons principalement à la solution solide riche en Fe. Nous avons comparé les résultats de la solution solide α' avec des calculs similaires utilisant le paramètre de maille de Cr a_{Cr}, ou celui obtenu par la loi de Vegard : $a_{Vegard} = x_{Fe}a_{Fe} + x_{Cr}a_{Cr}$. C'est une relation similaire qui a été obtenue par diffraction de rayons X par Leslie, Zwell et Speich [143, 144] : $a_{Fe_{1-x}Cr_x} = a_{Fe} + (5 \pm 0.5) \times 10^{-4}x$. La différence d'énergie totale entre les super-cellules avec ces différents paramètres de maille est inférieure à la précision des calculs.

Les structures $Fe_N Cr_M$ ont été générées suivant deux méthodes. La plus grande partie de ces structures sont des structures simples choisies pour donner *a priori* des énergies de mélange faibles ou correspondent à des structures ordonnées classiques des réseaux cubiques centrés (B_2, DO_3, B_{32}, ...). Dans ces deux cas, les structures sont ordonnées, au sens où les fonctions de corrélation sont non-nulles. Le reste des structures sont des structures spéciales quasi-aléatoires (SQS). Le détail théorique et pratique de la génération de ces structures par Enrique Martinez avec le code ATAT [145] est donné en annexe B. L'intérêt des structures SQS est d'approximer une solution solide idéale en générant des structures ayant des fonctions de corrélation nulles.

Les énergies de mélange des structures ordonnées et SQS calculées avec SIESTA et PWSCF en pseudo-potentiels à norme-conservée et PAW sont indiquées sur la figure 2.14.

L'énergie de mélange ΔE_{mix} change de signe aux faibles concentrations en Cr : autour de $x_{Cr} = 0.15$ en SIESTA-NC, et $x_{Cr} = 0.07$ en PWSCF-PAW. Les résultats SIESTA-NC couvrent un domaine d'énergie plus vaste que les résultats PWSCF-PAW. SIESTA-NC surestime la stabilisation de la solution solide riche en Fe et la déstabilisation de la solution solide équimolaire $Fe_{0.5}Cr_{0.5}$. Comme pour l'impureté Cr dans la matrice Fe, les calculs SIESTA-NC surestiment les moments magnétiques de Cr et surestiment en conséquence les interactions (répulsives ou attractives) entre atomes de Cr.

Un intermétallique autour de 4 % Cr ? L'énergie de mélange des structures ordonnées et SQS de concentration globale en chrome inférieure à 20 % sont représentées sur la figure 2.15. On représente également l'énergie de mise en solution du chrome dans le fer en tirets pointillés. Il s'agit de l'énergie gagnée par la solution solide lorsque la concentration en chrome augmente, dans l'hypothèse où les atomes de Cr n'interagissent pas entre eux.

L'énergie de mélange de la structure $Fe_{52}Cr_2$ entourée en noir sur la figure 2.15 est égale à -18.36 meV/atome. Elle est inférieure à l'énergie

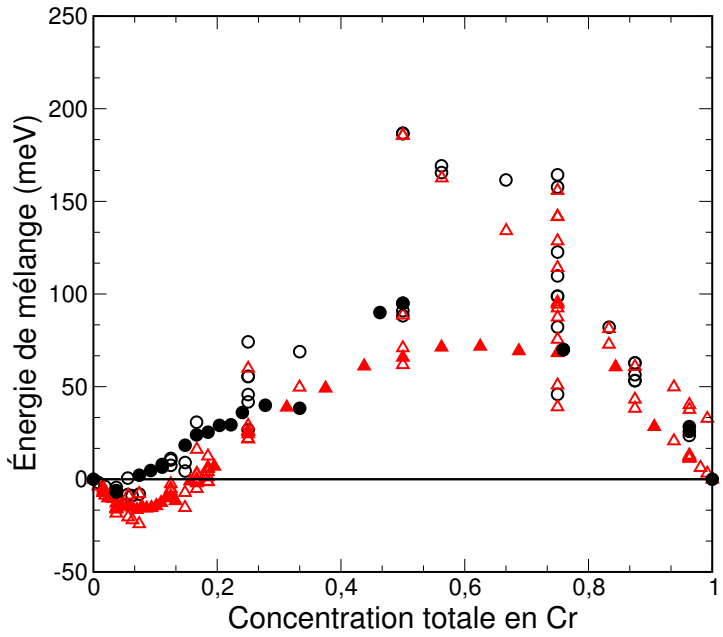


Figure 2.14 – *Énergies de mélange en fonction de la concentration de la super-cellule en Cr des structures ordonnées (symboles vides) et SQS (symboles pleins) calculées en PWSCF-PAW (noir) et SIESTA-NC (rouge).*

de mise en solution. Les interactions entre atomes de Cr stabilisent donc le système dans cette structure ordonnée, en opposition avec la tendance générale de répulsion entre atomes de Cr. Dans cette structure à 3.7 % Cr, le réseau est de type cubique centré $3 \times 3 \times 3$ à 2 atomes par maille. Cette structure ordonnée, observée parallèlement par Erhart et al. [146] contient 52 atomes de Fe et 2 atomes de Cr distants de 7.48 Å ($2.6\,a_{Fe}$) dans la direction $\langle 111 \rangle$. Chaque atome de Cr a ses neuf premières sphères de coordination occupées par Fe et 25 % de sa dizième sphère occupée par Cr. Cependant, l'énergie de mélange de cet intermétallique est seulement 1.12 meV par atome de Cr plus basse que l'énergie de mise en solution (49 meV par atome de Cr selon les calculs VASP-PAW de Erhart et al.). Cet intermétallique n'existe donc certainement qu'à des températures extrêmement basse, et ne pourraient être observée expérimentalement. Deux structures ordonnées $Fe_{15}Cr_1$ et $Fe_{14}Cr_1$ ont également été proposées à 0 K par Nguyen-Manh et Dudarev, et Pareige et al. [147, 148]. Selon nos calculs, ces structures ont une énergie de mélange supérieure à l'énergie de mise en solution. Cependant, la difference entre ces deux énergies est ici tellement petite que la très faible variation de paramètre de maille entre les simulations suffit certainement à l'inverser.

La structure B2 La structure B2 est la structure ordonnée dont l'énergie de mélange est la plus haute ($\Delta E_{mix} = 0.186$ eV en SIESTA-NC, 0.187 eV en PWSCF-PAW et 0.199 eV en VASP-PAW selon Klaver et al. [66]). Cette structure B2 illustre bien la dépendance complexe de l'énergie de liaison Cr–Cr avec l'environnement local. Si les moments magnétiques atomiques

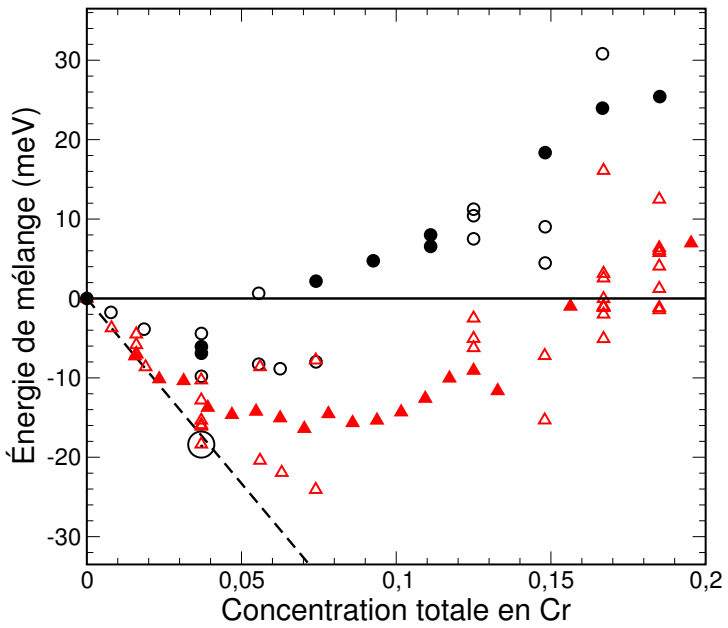


FIGURE 2.15 – *Énergies de mélange calculées en PWSCF-PAW (noir) et SIESTA-NC (rouge) en fonction de la concentration globale en Cr. Les structures ordonnées sont en symboles vides et SQS en symboles pleins. L'énergie de mise en solution du chrome dans le fer calculée en PWSCF-PAW est représentée en tirets pointillés. La structure $Fe_{52}Cr_2$ est entourée en noir.*

des Cr voulaient simplement s'anti-aligner aux moments magnétiques des Fe, alors la structure magnétique la plus stable serait celle représentée sur la figure 2.8 : une phase antiferromagnétique AF similaire à celle de Cr pur.

Or, selon les calculs SIESTA-NC et PWSCF-PAW, Fe et Cr portent tous deux un moment positif ($+1.70$ et $+0.25\,\mu_B$) : le système est ferromagnétique. On représente la PDOS des éléments purs dans la structure B2 sur la figure 2.16.

La structure électronique des atomes Fe et Cr de la structure B2 est largement modifiée par rapport à celle des éléments purs dans leurs structures cubiques centrées magnétiques.

- L'atome de Fe dans la structure B2 est stabilisé par un transfert de densité d'états du pic proche du niveau de Fermi des bandes $\uparrow$ et $\downarrow$ du fer pur. Ces transferts sont représentés par des flèches sur la figure 2.16.
- Quant à l'atome de Cr, il est fortement déstabilisé par rapport au chrome pur car il y a un pic densité d'états au niveau de Fermi, repéré par une étoile rouge sur la figure 2.16. La présence d'un tel pic est très déstabilisante pour le système qui tend à se réarranger pour minimiser la densité d'états au niveau de Fermi : le système est instable.

Dans cette structure B2, on voit encore que c'est le chrome qui donne toute sa complexité au problème. Ce n'est pas un élément qui s'allie selon

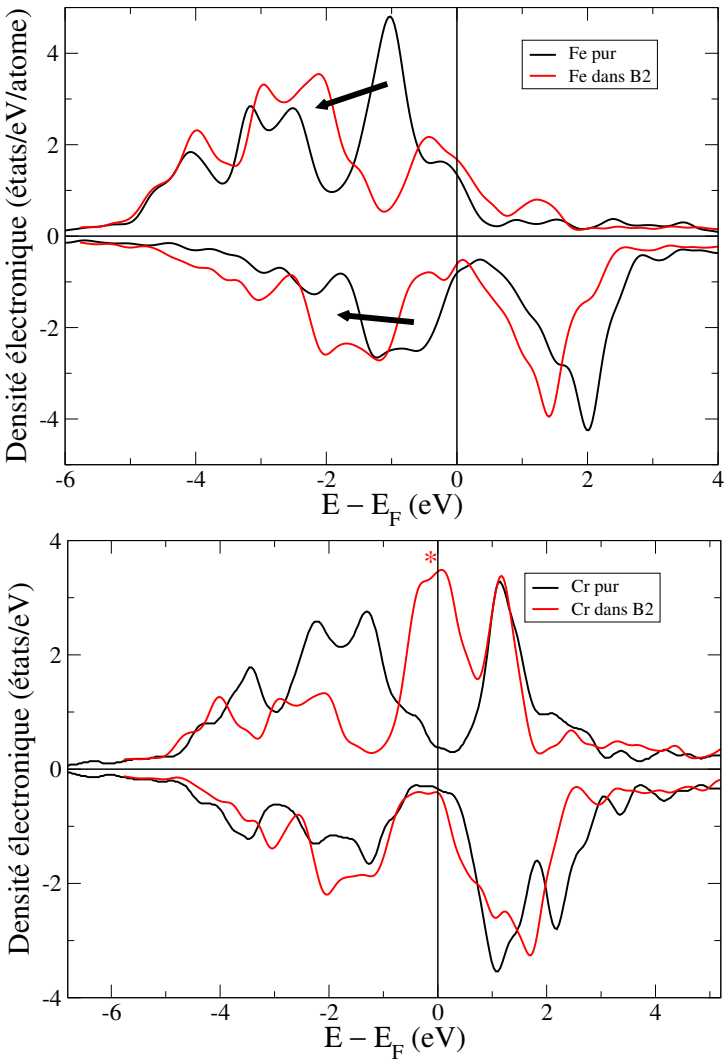


Figure 2.16 – *(en haut) PDOS du fer cubique centré ferromagnétique et de l'atome de Fe dans la structure FeCr B2. Des transferts importants de densité d'états sont représentés par des flêches. (en bas) PDOS du chrome cubique centré AF et de l'atome de Cr dans la structure FeCr B2. Dans FeCr B2, un nouveau pic de densité d'états apparaît pour l'atome de Cr au niveau de Fermi. On l'indique par une étoile rouge.*

une vision simples des couplages ferromagnétiques / antiferromagnétiques satisfaits ou frustrés. L'énergie totale d'un alliage à base de fer et de chrome est ainsi nettement dépendante de l'environnement local de chacun des atomes de Cr.

Distribution des moments magnétiques locaux

Nous représentons sur la figure 2.17 un diagramme de distribution des moments magnétiques des atomes de Fe et Cr pour toutes les configurations (SQS ou ordonnées) dont on a calculé l'énergie totale avec SIESTA-NC. Ce sont ces mêmes structures dont nous présentions les énergies de mélange à la page 56.

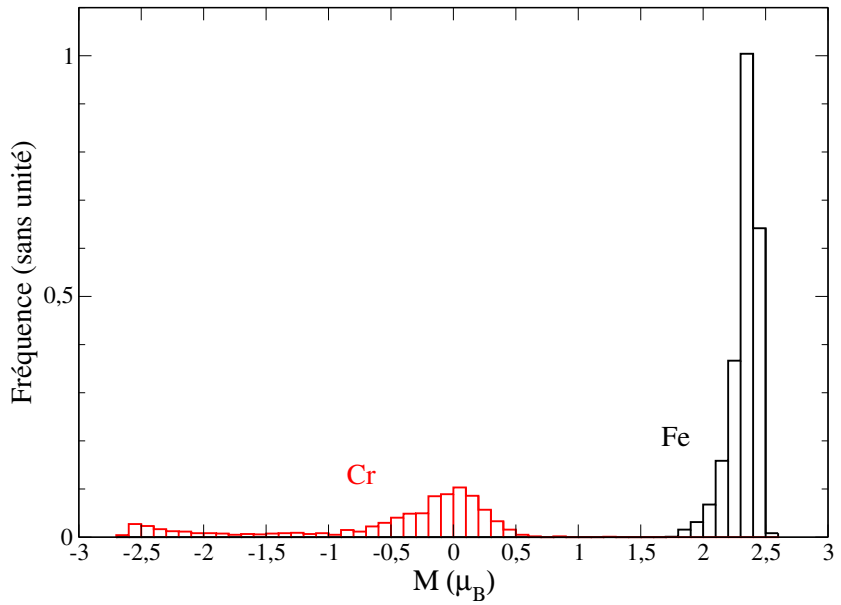


FIGURE 2.17 – *iagramme de distribution des moments magnétiques des atomes de Fe (en noir) et Cr (en rouge) pour toutes les configurations SQS ou ordonnées dont on a calculé l'énergie totale avec SIESTA-NC.*

Les moments magnétiques des atomes de fer sont majoritairement d'une amplitude entre 2.2 et 2.5 μ_B. Le fer pur a également une amplitude de cet ordre. Le moment magnétique est donc peu affecté par la présence du chrome.

Au contraire, les moments magnétiques des atomes de chrome ont une amplitude dont la distribution est beaucoup plus large. Celle-ci varie d'environ $-2.5\,\mu_B$ à $+0.5\,\mu_B$. Le léger pic de distribution autour de $-2.5\,\mu_B$ correspond aux structures dans lesquelles le chrome est dilué dans la matrice de fer. Le deuxième pic entre -0.5 et $+0.5\,\mu_B$ correspond à l'ensemble des autres structures dans lesquelles les concentrations en chrome sont supérieures à 16 % Cr. Il s'agit des structures dans lesquelles les atomes de Cr interagissent entre eux de façon répulsive et complexe, ce qui conduit à un affaiblissement de leurs moments magnétiques atomiques pour diminuer l'intensité de la répulsion. Le moment magnétique de l'atome de Cr dans l'alliage FeCr est largement dépendant du type d'atomes de son environnement local.

Cette observation amène un nouveau regard sur les modèles d'interaction tenant explicitement compte du moment magnétique atomique que l'on discutera dans le chapitre 3.

2.4 Les surfaces libres de l'alliage : état de l'art *ab initio*

Cette deuxième partie de l'étude *ab initio* du système binaire fer–chrome est dédiée aux surfaces libres des éléments purs et de l'alliage. On pourra se référer à l'ouvrage très complet de Desjonquères et Spanjaard pour une présentation très complète et didactique des concepts de physique des surfaces [149]. Par calculs DFT, on étudie les surfaces à bas indices de Miller des éléments purs, la ségrégation de Cr dans Fe, et l'effet des interactions Cr–Cr dans ces surfaces. On a vu dans le chapitre précédent que le magnétisme joue un rôle de premier ordre dans la physique du système fer-chrome. Nous verrons que cet effet, amplifié en surface, a des conséquences sur les phénomènes de ségrégation. L'effet des approximations méthodologiques est également discuté à la lumière des résultats précédents. Ces calculs sont essentiellement réalisés avec SIESTA car on montrera qu'il est important que les super-cellules de calcul contiennent un grand nombre d'atomes.

2.4.1 Surfaces libres des éléments purs

Malgré leur importance technologique, les surfaces libres de Fe et Cr sont très peu étudiées. Ce sont en effet des surfaces extrêmement réactives, ce qui rend les études expérimentales difficiles. La majorité des observations sont structurales, par LEED, MEIS et AES. On y mesure l'effet de la surface sur la distance entre les plans (les relaxations de surface). Bien que ce soit une technique classique pour l'étude des surfaces, les observations au microscrope à effet tunnel (STM) des surfaces de Fe et Cr sont rares. Elles apportent cependant une connaissance de base des propriétés électroniques. La nécessité d'un ultra-vide et de très basses températures pour les observations expérimentales entraîne un réel intérêt pour les calculs *ab initio* afin d'en savoir plus sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et énergétiques de ces surfaces.

Fe

Selon Tyson et Miller [150], l'énergie nécessaire à la création d'une unité de surface de Fe (110) se situerait entre 2.417 et 2.476 J. Les propriétés structurales des surfaces pures de Fe de bas indices de Miller ont été systématiquement étudiées par Sokolov, Jona, Shih et Marcus [151, 152, 153, 154, 155, 156, 157]. Elles se comportent en accord avec les théories de Jona, Landman, Barnett et Cleveland [158, 159, 160, 161, 162] : contraction de la première ou des deux premières distances interréticulaires, puis dilatation. S'en suivent des oscillations qui s'atténuent rapidement en s'éloignant de la surface.

Les calculs *ab initio* de Blonski et al. montrent que la surface de Fe la plus facile à créer à 0 K (ayant la plus basse énergie de surface) a l'orientation (110) [163]. Suivent les orientations (100), (211) puis (111). Les au-

teurs observent que le moment magnétique atomique de Fe augmente en surface. En particulier, dans la surface (100), il augmente de 2.22 à 2.95 μ_B (+33 %). La surface (110) est moins sensible aux variations de moment magnétique, avec un moment magnétique local de 2.59 μ_B (+17 %).

Cr

Les propriétés de surface de Cr sont mal connues. Les résultats expérimentaux [164, 130, 165, 166, 167, 131] et théoriques [139, 168, 169, 170] se limitent à l'orientation (100) du fait de son intérêt pour la magnétorésistance géante [171] justement due à la direction de propagation [100] de l'onde de densité de spin (voir paragraphe 2.3.1) perpendiculairement à une interface Fe(100)/Cr(100). Les calculs théoriques montrent que Cr est très modifié structuralement et magnétiquement par les surfaces libres. Par exemple, le moment magnétique passe de 0.6 μ_B en volume à presque 3 μ_B (+400 %) dans la surface (100) [131, 130]. Structuralement, la contraction des premières couches est également notable ($>$ 5 %) [169, 170].

2.4.2 Surfaces libres de l'alliage et ségrégation à température nulle

L'énergie de ségrégation d'un atome de chrome dans une surface de fer est l'énergie nécessaire à l'échange d'un atome de Cr en volume avec un atome de Fe dans la surface.

Ponomareva et al [172] calculent en EMTO-CPA et DFT que Cr ne devrait pas ségréger, ou de façon très limitée, dans Fe à 0 K. Ces auteurs montrent également que l'énergie de ségrégation est fortement corrélée à la concentration en chrome x_{Cr}, comme l'est l'énergie de mélange dont nous discutions à la section précédente. D'autres auteurs trouvent différentes énergies de ségrégation de Cr dans Fe, de différents signes, sans toutefois donner d'explication physique [163, 173, 174]. Ruban et al. [175] calculent en LMTO-LDA une énergie de ségrégation très positive (+0.16 eV), c'est-à-dire non-favorable. Nonas et al. [176] calculent en FP-KKR dans l'approximation de la densité locale (LDA) une énergie de ségrégation très légèrement négative à 0 K (−0.03 eV). Cela irait dans le sens de la ségrégation de Cr en surface, mais reste trop faible en comparaison des phénomènes entropiques dès quelques Kelvin. Geng [177] est le premier à faire des calculs en GGA tous électrons et montre le rôle important de la fonctionnelle d'échange et corrélation. L'énergie de ségrégation calculée est très légèrement négative (−0.05 eV), mais le calcul n'est pas explicité dans l'article. Il montre également qu'à 0 K, la répulsion entre éléments de même espèce en volume comme en surface, dans Fe comme dans Cr, induirait la ségrégation vers la surface de Fe dans Cr (100) mais pas l'inverse. Il est cependant important de noter que tous les calculs *ab initio* de la littérature se font dans de petites super-cellules (14 à 54 atomes) et qu'une extrapolation aux systèmes plus dilués nous parait injustifiée considérant les propriétés de l'alliage. Récemment, Ponomareva et al. [172]

montrent par des calculs en PAW GGA que l'énergie de ségrégation calculée est faible, positive ou négative, et très dépendante de la taille de la super-cellule utilisée (voir tableau 2.11). Kiejna et Wachowicz [173] refont ces calculs en PAW-GGA mais se limitent également aux systèmes de petites tailles (très concentrés). Les super-cellules utilisées contiennent 1 à 2 atomes par plan en moyenne. Ainsi, ce que les auteurs appellent énergie de ségrégation d'une impureté est en fait l'énergie de ségrégation d'une (quasi-)monocouche de Cr du volume vers la surface. Un exemple probant est le moment magnétique calculé par Kiejna et Wachowicz pour Cr dans la surface pour quatre orientations différentes [173]. Cr aurait son moment magnétique local maximum dans le plan de surface dans l'orientation (210), et minimum dans l'orientation (100). Or, la surface (210) est la seule pour laquelle il ait utilisé une cellule plus grande (6 atomes par plan). Il libère ainsi un degré de liberté magnétique et l'amplitude augmente en conséquence. En fait, il observe ici un effet de taille et non un effet de ségrégation d'impureté. C'est aussi la raison pour laquelle il calcule une énergie de ségrégation quasi-nulle de Cr dans Fe (100).

2.4.3 Les surfaces libres étudiées : (100), (110), (111) et (211)

Dans cette étude, nous nous intéressons à quatre orientations de surface : (100), (110), (111) et (211). Ces surfaces libres de faibles indices de Miller sont représentées sur la figure 2.18.

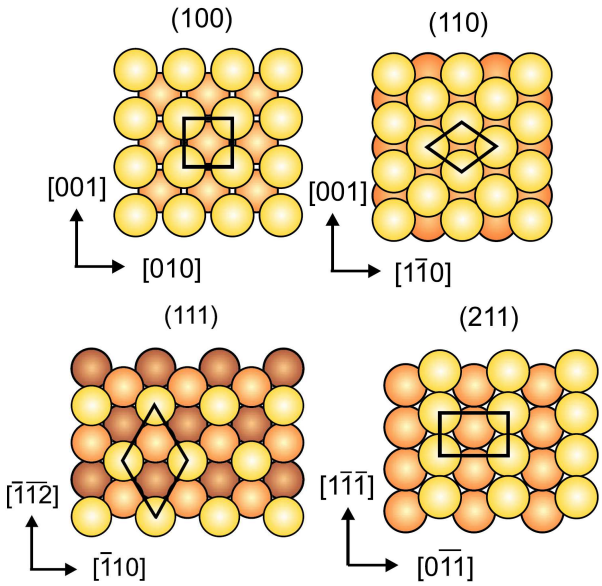


Figure 2.18 – *Vue du plan supérieur des surfaces d'orientation cristallographique* (100), (110), (111) *et* (211). *Figures de Blonski et Kiejna [163].*

Afin de comparer des orientations entre elles, il est commode de définir la densité de surface ρ, le nombre d'atomes par unité de surface.

$$\rho\,(hkl) = \frac{\text{nombre d'atomes dans la surface d'orientation } (hkl)}{\text{aire de la surface}}. \quad (2.20)$$

Comme l'indique le tableau 2.9 par ordre croissant de densité, les quatre orientations choisies sont à la fois d'indice de Miller bas et de densités de surfaces représentatives : de la plus faible (111) à la plus forte (110) des densités possibles dans un cristal cubique centré.

	ρ (a^{-2})	$\Delta Z^{(1)}$	$\Delta Z^{(2)}$
(111)	0.577	4	3
(211)	0.8165	3	3
(100)	1	4	2
(110)	1.4142	2	1

TABLE 2.9 – *Densité de surface ρ des orientations* (100), (110), (111) *et* (211) *d'un réseau cubique centré. L'unité d'aire est exprimée en coordonnées réduites afin de pouvoir comparer Fe et Cr de paramètres de maille différents.* $\Delta Z^{(1)}$ *et* $\Delta Z^{(2)}$ *sont les nombres de liaisons aux premiers et deuxièmes voisins coupées.*

Par ordre de densité de surface croissante, on a donc :

$$\rho\,(111) < \rho\,(211) < \rho\,(100) < \rho\,(110)\,.$$

2.4.4 Modèle d'empilement pour les calculs *ab initio*

Par un empilement de couches minces séparées par du vide

En conditions tri-périodiques, les surfaces libres (hkl) sont modélisées par un empilement de N plans atomiques d'orientation (hkl), et d'une couche de vide d'épaisseur L selon $\langle hkl \rangle$ [178].

Combien de plans empiler ?

Le nombre de plans atomiques empilés N doit être assez grand pour que le plan central soit équivalent (structuralement, électroniquement et magnétiquement) à un plan de volume, ce qui revient à séparer les deux surfaces d'assez de couches atomiques pour qu'elles n'interagissent pas entre elles. Deux stratégies sont possibles :

- augmenter le nombre de couches atomiques N par pas jusqu'à convergence des propriétés de la couche centrale.
- fixer la couche centrale dans les positions de volume et augmenter pas à pas N.

Cette dernière solution a l'avantage de limiter N, mais nous observons avec ce dernier schéma une convergence du moment magnétique local à des valeurs différentes de celles en volume, sauf pour N aussi grand que dans le premier schéma de convergence. C'est donc ce premier schéma que nous utilisons dans la suite du document.

Nous trouvons $N = 14$ pour converger pour les quatre orientations.

C'est un nombre élevé, qui s'explique d'une part par les surfaces très ouvertes que nous étudions (les relaxations structurales se propageant plus loin vers le volume), et d'autre part par les interactions magnétiques

(il faut un certain nombre de couches pour qu'un atome de la couche centrale ne ressente plus le très grand moment magnétique d'un atome de surface).

Symétries selon xy et concentrations surfaciques

Nos tests montrent que 14 couches sont nécessaires pour que les atomes du plan central aient les propriétés d'atomes de volume. Or, les puissances de calcul disponibles sont adaptées à l'étude de quelques centaines d'atomes seulement. On ne peut donc considérer que quelques atomes par plan.

Par exemple, une super-cellule $2 \times 2 \times 14$ contient déjà 56 atomes si la maille élémentaire ne contient qu'un atome. La concentration volumique est donc au minimum de 1 pour 56, soit 1.8 %. Par contre, dans le plan, la concentration minimum est déjà de 1 pour 4, soit 25 %.

Du fait des puissances de calcul disponibles, une super-cellule de 14 couches atomiques ne peut contenir qu'un maximum d'une vingtaine d'atomes par couche. Ainsi, le code SIESTA-NC permet, grâce à sa base localisée et aux pseudo-potentiels à norme conservée, de traiter assez aisément jusqu'à 18 atomes par couches pour l'orientation (110). Cela représente 266 atomes par super-cellule, ce qui est très important pour des études systématiques nécessitant des centaines de calculs. L'efficacité des calculs en base d'ondes localisées permet d'envisager une étude systématique et étayée des effets de concentration, c'est-à-dire de considérer l'ensemble des positions possibles, et un grand nombre de concentrations. Les codes en base d'ondes planes, moins efficaces, ne permettent pas d'envisager des études aussi systématiques. Nous montrons dans la suite du document que cela biaise parfois l'interprétation physique des résultats quant à la concentration surfacique d'impuretés (parfois de 100 % dans certaines cellules élémentaires représentées en noir dans la figure 2.18).

Si la concentration surfacique est $x(p) = 1$:

1. Du fait des conditions périodiques, le degré de liberté de la structure électronique en surface (magnétisme, transfert de densité de charge) est limité.
2. Nous verrons dans la suite du document que la concentration surfacique $x_{Cr}(p)$ est un degré de liberté aux conséquences physiques importantes.

2.5 Notre étude *ab initio* des surfaces libres des éléments purs

2.5.1 Énergies de surface

L'énergie de surface $\gamma_i^{(hkl)}$ est le travail à fournir au système pour former une unité de surface d'orientation (hkl) de l'élément i (Fe ou Cr dans

notre étude). C'est en conséquence une énergie par unité de surface. Connaissant le nombre d'atomes par unité de surface ($\rho\,(hkl)$, voir équation 2.20 et tableau 2.9), c'est aussi une énergie par atome, ce qui peut être une écriture avantageuse dans un modèle atomistique. Pour calculer l'énergie de surface $\gamma_i^{(hkl)}$ de l'élément i dans l'orientation (hkl) en DFT, nous utilisons la relation suivante :

$$\gamma_i^{(hkl)} = \frac{1}{2}\left(E_{slab,i}^{(hkl)} - NE\,(i)\right) \tag{2.21}$$

où $E_{slab,i}^{(hkl)}$ est l'énergie totale d'une super-cellule de N atomes i contenant deux surfaces (hkl) de l'élément i, et $E\,(i)$ est l'énergie par atome de l'élément i en volume calculée dans son état de référence, tel que défini dans le paragraphe 2.3.2. Pour Fe et Cr, il s'agit des phases cubiques centrées magnétiques à leur paramètre de maille d'équilibre.

Dans un modèle de liaisons coupées tel que le modèle d'Ising, l'énergie de surface est proportionnelle au nombre de liaisons coupées et à l'énergie de cohésion. Les énergies de cohésion de Fe (4.28 eV/atome selon [125]) et de Cr (4.10 eV/atome selon [125]) diffèrent de moins de 5 %. Ainsi, selon ce modèle, les énergies de surface de Fe seraient $\approx$ 5 % supérieures à celles de Cr.

Les énergies de surface calculées dans les cas magnétiques et non-magnétiques avec SIESTA-NC pour des super-cellules contenant 14 plans de 9 à 18 atomes par plan et une couche de vide d'épaisseur 15 Å sont représentées sur la figure 2.19 en fonction de la densité de surface (se référer au tableau 2.9 pour le lien entre la densité surfacique ρ de chaque orientation de surface).

Pour Fe comme pour Cr, on observe sur la figure 2.19 que la prise en compte du magnétisme dans les calculs abaisse l'énergie de surface. On attend donc des atomes de surface à moment magnétique local non-nul, en accord avec les mesures expérimentales présentées au paragraphe 2.4.

On observe également sur cette figure que γ_{Fe} est compris entre 2.7 et 3.7 J/m^2 quand γ_{Cr} est compris entre 3.5 et 4.4 J/m^2. Les énergies de surface de Cr sont donc supérieures à celles de Fe d'environ 0.7 J/m^2 :

$$\gamma_{Cr} > \gamma_{Fe}, \forall h, k, l. \tag{2.22}$$

Ces calculs sont en accord qualitatif avec les premiers résultats *ab initio* systématiques sur les surfaces de métaux publiés par Vitos et al. [179]. Ces derniers calculent en GGA des énergies de suface de fer comprises entre 2.2 et 2.8 J/m² et de chrome entre 3.5 et 4.1 J/m². Cette observation (eq. 2.22) est en contradiction avec ce qu'on pourrait attendre dans le cadre théorique d'un modèle de liaisons coupées. Nous verrons dans les deux chapitres suivant qu'un tel modèle ne peut reprodruire les effets structuraux, électroniques et surtout magnétiques des surfaces de Fe, Cr et de l'alliage FeCr.

Les énergies de surface de Fe varient quasi-linéairement avec la densité surfacique, en accord avec les résultats très récents de Blonski et al. [163].

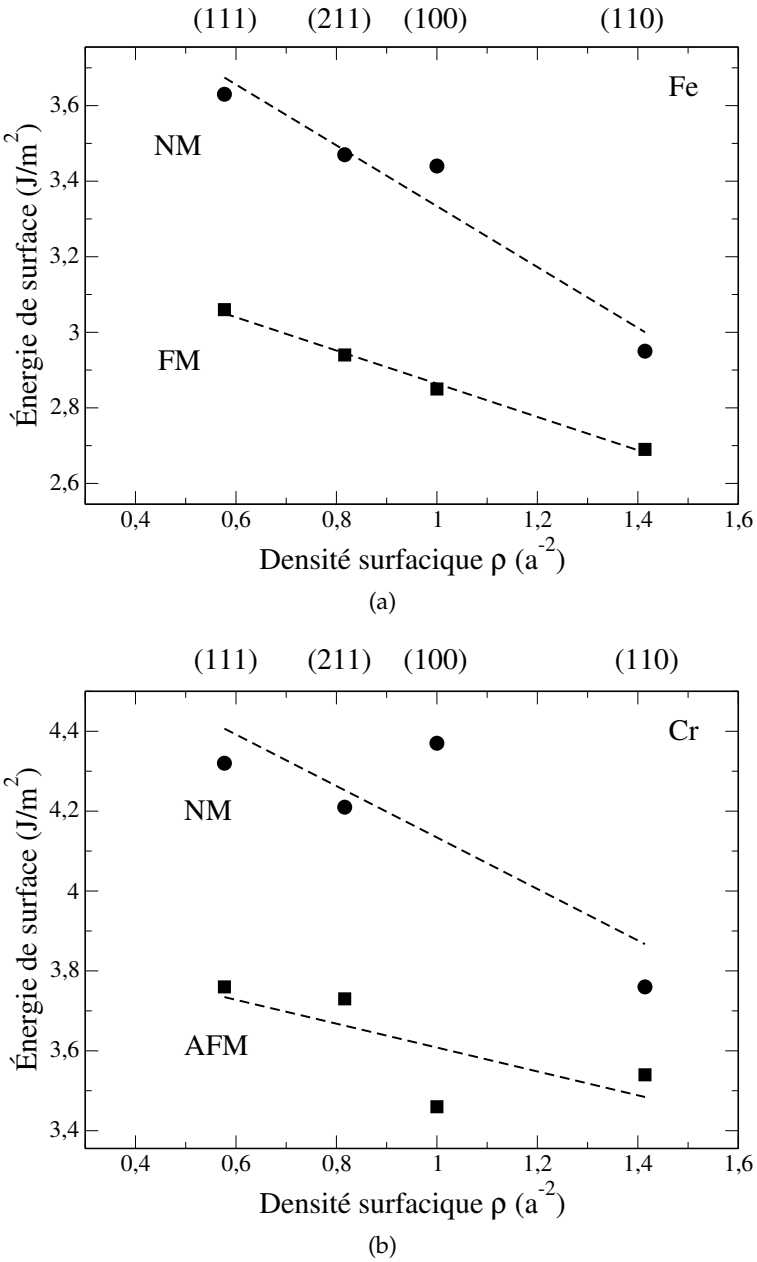


Figure 2.19 – *Énergies des surfaces libres de Fe (en haut) et Cr (en bas) calculées par SIESTA-NC avec (ronds) et sans (carrés) magnétisme pour des super-cellules contenant* 14 *plans de* 9 *à* 18 *atomes et un vide de* 15 *Å en fonction de la densité de surface (se référer au tableau 2.9 pour les relations entre densité surfacique et orientation de la surface :* $\rho_{111} < \rho_{211} < \rho_{100} < \rho_{110}$*).*

Pour Fe et Cr, l'orientation (100) a une énergie de surface en dessous de la courbe de tendance linéaire avec la densité surfacique. Cet effet est plus marqué pour Cr : environ $0.2\,\mathrm{J/m^2}$ en dessous de la courbe de tendance.

Comment expliquer cette singularité Cr(100) ? Lorsqu'on compare les calculs non-magnétiques et les magnétiques pour Fe et Cr (100) représen-

tés sur la figure 2.19, on observe la tendance inverse : l'énergie de surface est de nouveau hors de la courbe de tendance, mais cette fois-ci au dessus.

Pour Cr comme pour Fe, les surfaces non-magnétiques coûtent entre 0.4 et 0.6 $\mathrm{J/m^2}$ de plus que les surfaces magnétiques. Le magnétisme stabilise donc de façon importante les surfaces libres des deux éléments. Cela invalide les extrapolations depuis les mesures à haute température des tensions de surface dans la phase liquide pour le fer et le chrome de Tyson et Miller [150].

Pour illustrer ce rôle important du magnétisme, notons que la différence d'énergie entre les phases AF et NM de Cr cc est 0.028 eV/atome, alors que la différence entre les énergies de surfaces de Cr magnétiques et NM est de 0.5 à 1.5 eV/atome, selon l'orientation. Cependant, contrairement à Cr, le magnétisme stabilise significativement Fe en volume de 0.555 eV/atome, ce qui est du même ordre de grandeur que la stabilisation en surface.

2.5.2 Magnétisme en surface

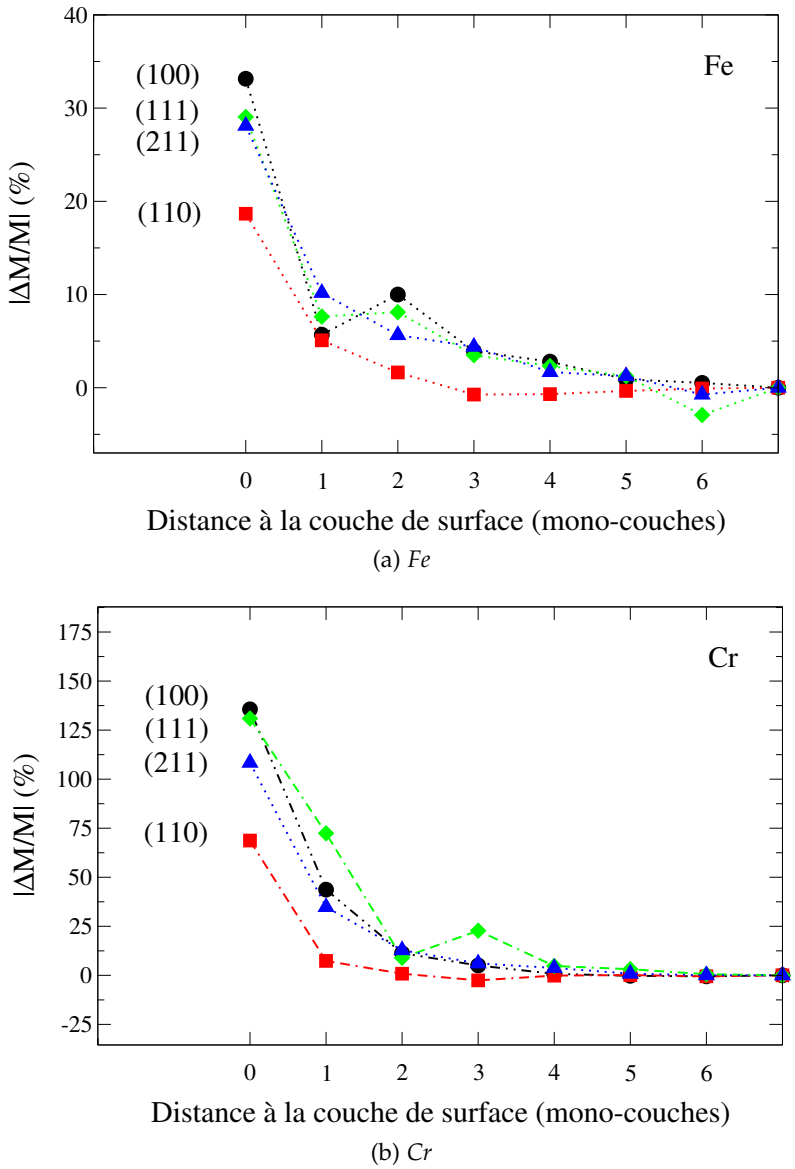
Afin de comprendre ce fort effet du magnétisme sur la stabilisation des surfaces, on regarde figure (2.20) le moment magnétique porté par chaque atome de Fe ou de Cr en fonction du plan dans lequel il se trouve. Lorsque l'atome est dans le plan d'indice 7, c'est-à-dire au milieu de la couche mince, le moment magnétique local est celui de l'atome de volume : l'augmentation de moment magnétique local $\Delta M/M$ est nul. Lorsqu'on observe le moment magnétique des atomes des plans plus proches de la surface, ceux-ci augmentent : les atomes de surface sont moins coordinés, ce qui donne lieu au rétrécissement de la bande d et induit une augmentation du moment magnétique local. Cette augmentation n'est cependant pas dans les mêmes rapports pour Fe et Cr : elle est bien plus grande pour Cr. Dans Fe, l'augmentation relative par rapport au volume $\Delta M/M$ est de 19 à 32 % selon l'orientation. Elle est de 71 à 136 % dans Cr.

Pour les deux éléments, l'augmentation en surface est largement dépendante de l'orientation. En dehors de l'orientation (100), plus la surface est dense, plus l'augmentation est faible. Cela est également dû à l'augmentation de l'interaction d–d et à l'élargissement de la bande d dans les systèmes plus denses. L'orientation (100) ne vérifie pourtant pas cette affirmation. Alors que sa densité ρ_{100} est intermédiaire entre ρ_{211} et ρ_{110}, c'est dans cette orientation que l'augmentation relative du moment magnétique local en surface est la plus grande.

Qu'est-ce qui rend l'orientation (100) si particulière ?

2.5.3 Singularités de l'orientation (100)

Dans un réseau cubique centré, un atome dans un plan de surface (100) a 4 voisins dans le plan sous-jacent (plan 1 sur la figure 2.20). Cet atome n'a aucun premier voisin dans son plan (0 sur la figure 2.20). Or, c'est avec les premiers voisins que se fait le couplage antiferromagnétique.



(a) *Fe*

(b) *Cr*

Figure 2.20 – *Variation du moment magnétique local en fonction de la distance séparant l'atome de la surface pour Fe et Cr. Calculs SIESTA-NC.*

Des calculs de liaisons fortes auto-cohérents ont prédit [180, 181] qu'un élément antiferromagnétique tel que Cr pourrait présenter, pour cette orientation, un ferromagnétisme dans le plan, ainsi qu'une nette augmentation du moment magnétique dans la surface. Ces prédictions théoriques ont été confirmées expérimentalement [165, 166, 167] par spectroscopie ARPES (Angle-resolved photoelectron spectroscopy), puis recalculées *ab initio*. Ces résultats montrent une augmentation de moment magnétique de l'ordre de 500 % en surface [174, 170, 168].

Comment comprendre que le coût énergétique de création d'une surface de Cr (100) soit plus faible qu'attendu, mais qu'il soit étonnamment fort dans le cas non-magnétique ?

Sur la figure 2.21, on représente la PDOS calculées en SIESTA-NC d'un atome de Cr non-magnétique de volume cubique centré, et d'un atome de Cr de surface dans les orientations (100), (110), (111) et (211). Bien que gardant l'allure générale de la PDOS des atomes de volume, les amplitudes relatives de chacun des pics diffèrent d'une orientation à l'autre. En particulier, un état de surface apparaît, pour l'orientation (100) uniquement, au niveau de Fermi (repéré par une étoile sur la figure 2.21). Cet état de surface vient de l'apparition d'états non-liants en surface du fait de la diminution de la coordination discutée plus haut. Il est clair qu'il s'agit d'un nouvel état et non d'une restructuration par recombinaison d'états déjà existants car on retrouve de part et d'autre du niveau de Fermi les états liants et antiliants qui apparaissaient déjà dans Cr cubique centré. La présence d'un tel état au niveau de Fermi est très déstabilisant pour le système, qui aimerait pouvoir se réorganiser.

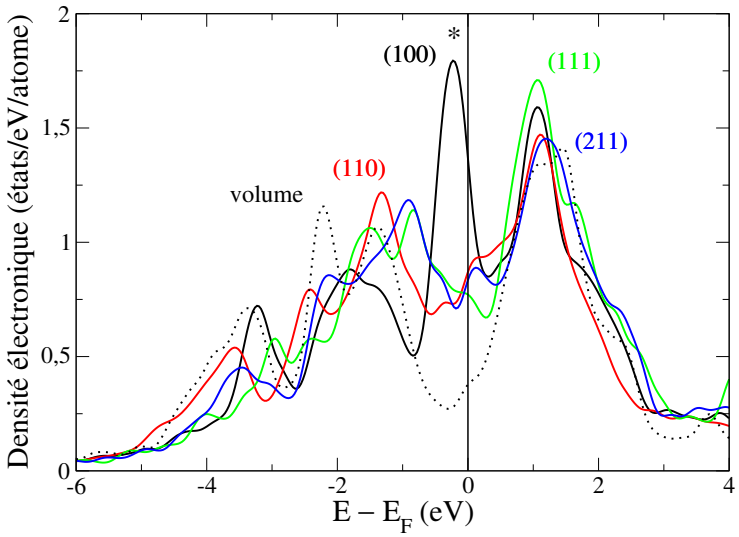


FIGURE 2.21 – *PDOS des atomes de volume cubique centré et du plan de surface des orientations de Cr* (110), (211), (111) *et* (100) *non-magnétiques calculées en SIESTA-NC.*

Dans le molybdène et le tungsten, éléments des couches 4*d* et 5*d* de la même colonne que le chrome dans le tableau périodique, cette réorganisation se fait structurellement. W(100) reconstruit en $\left(\sqrt{2} \times \sqrt{2}\right) R45°$ et Mo(100) en $c\left(7\sqrt{2} \times \sqrt{2}\right) R45°$ [182, 183, 184, 185].

Le Cr ne fait pas de reconstruction structurelle en surface comme W ou Mo pour ne pas avoir d'état de surface au niveau de Fermi. Afin d'éliminer ce pic, la bande se décompose violemment en deux bandes de part et d'autre du niveau de Fermi, donnant lieu à un moment magnétique local d'autant plus fort que le la densité au niveau de Fermi était forte. Les PDOS des atomes de volume cubique centré et du plan de surface des orientations de Cr (110), (211), (111) et (100) calculées avec le magnétisme en SIESTA-NC sont représentées sur la figure 2.22.

On observe sur tous les plans de surface un net transfert de densité

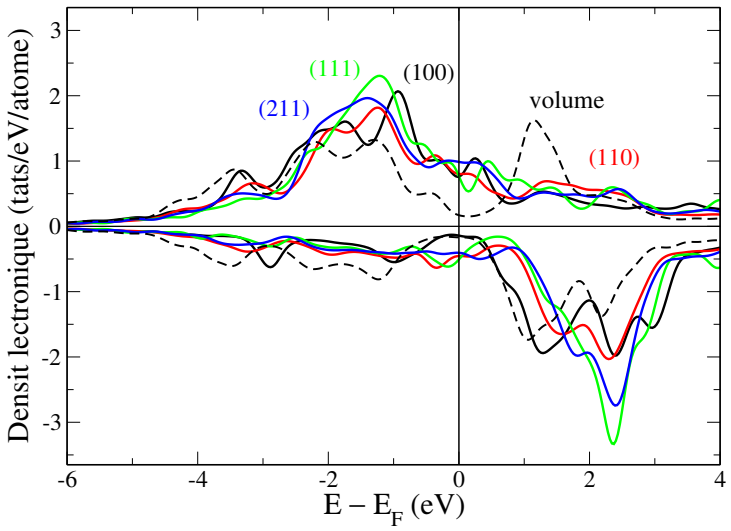


Figure 2.22 – *PDOS des atomes de volume cubique centré et du plan de surface des orientations de Cr* (110), (211), (111) *et* (100) *magnétiques calculées en SIESTA-NC.*

électronique de la bande ↓ vers la bande ↑, donnant lieu, dans toutes les orientations, à un moment magnétique local augmenté par rapport au volume, comme le montre déjà la figure 2.20. Il n'y a plus d'état de surface dans l'orientation (100). La PDOS de cette orientation montre d'ailleurs un pseudo-gap prononcé au niveau de Fermi, ce qui la stabilise plus que les autres surfaces.

En résumé : sans magnétisme, la surface (100) est donc moins stable que les autres surfaces libres du chrome pur à cause d'un état de surface au niveau de Fermi. À l'opposé, le dédoublement de la bande par le magnétisme induit un pseudo-gap au niveau de Fermi qui stabilise particulièrement le système.

Nous observons également que cette surface est ferromagnétique dans le plan. Tous les atomes de Cr de la surface portent un moment aligné avec les moments voisins dans le plan, comme l'indique le schéma 2.23 sur lequel nous reportons les moments magnétiques atomiques calculés en SIESTA-NC.

2.5.4 Relaxations de surface

La présence de surfaces induit une relaxation des distances inter-réticulaires. Une relaxation classique est du type $-+-+-\ldots$, ce qui signifie : contraction de la distance entre les deux premiers plans, puis dilatation, puis contraction, dilatation ... , de sorte qu'apparaissent des oscillations dont l'amplitude diminue en s'éloignant de la surface. Ces relaxations sont dues au lissage de l'évanescence de la densité électronique en surface [159, 160, 161, 162].

Les relaxations relatives des trois premières distances inter-réticulaires calculées en SIESTA-NC sont indiquées dans le tableau 2.10 avec les calculs *ab initio* antérieurs et les mesures expérimentales, principalement de

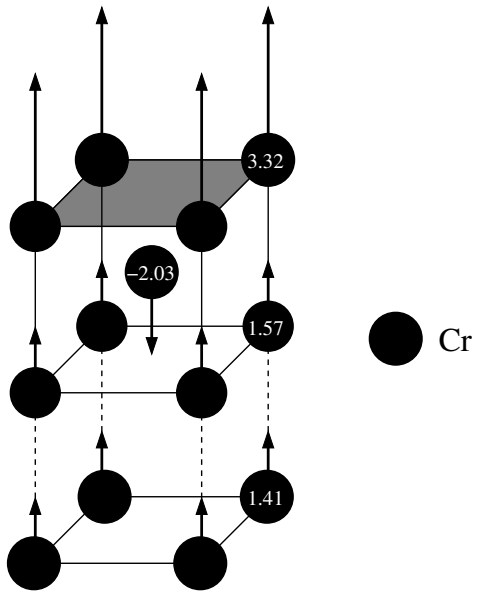


FIGURE 2.23 – *État magnétique de la surface de Cr* (100) *calculée en SIESTA-NC. Le plan grisé représente la surface. Le plan inférieur représente le 14e plan, c'est-à-dire le volume. Les moments magnétiques atomiques sont indiqués en blanc. On observe un ferromagnétisme dans le plan, pour chacun des plans.*

Sokolov, Shih, Jona et Marcus [158, 152, 153, 157, 156, 186]. Des difficultés techniques dans le cycle d'auto-cohérence de la densité électronique ont empêché la relaxation des surfaces Fe (111) et (211) non-magnétiques. Les surfaces de Fe et Cr (100), (110) et (211) ont des comportements classiques : d_{01} diminue, puis d_{12} augmente, et d_{23} diminue de nouveau pour devenir négligeable. Dans Fe et Cr, l'amplitude des relaxations dans les orientations Fe et Cr (100) et (110) ainsi que Cr (211) sont faibles, inférieures à 3 %. Les relaxations dans Fe (211) sont d'une amplitude plus élevée (−9.2 % puis +4.7 %). Le tableau 2.10 récapitule ces données, et les compare aux rares résultats expérimentaux en LEED ou MEIS.

Les surfaces de Fe et Cr (111) ont un comportement différent. Fe(111) subit une contraction de d_{01} assez prononcée (−6.2 %) suivie d'une contraction violente de d_{12} (−15.2 %) et enfin d'une dilatation également violente de d_{23} (+12.9 %). Les surfaces de Cr (111) subit une violente dilatation de d_{01} (+13.0 %), contrairement à toutes les autres surfaces, suivie d'une violente contraction de d_{12} (−13.4 %), puis enfin d'une nouvelle dilatation de d_{23} (+8.2 %). Ce type de comportement est lié à l'hybridation d'orbitales électroniques dans certaines orientations cristallographiques.

Dans Fe, l'amplitude des relaxations sur les trois premières couches est corrélée à la densité surfacique (se référer au tableau 2.9). Plus celle-ci est ouverte, c'est-à-dire plus sa densité surfacique est faible, et plus la relaxation est importante : $\Delta_{111} > \Delta_{211} > \Delta_{100} > \Delta_{110}$. Ce n'est plus vrai pour Cr pour lequel nous avons montré que les effets magnétiques sont très forts. Ils supplantent les effets élastiques.

Les surfaces non-magnétiques montrent des relaxations supérieures

de presque un ordre de grandeur aux surfaces magnétiques. Le seul degré de liberté de ces plans atomiques pour s'accomoder de la présence de la surface est structural : ils relaxent. Dans les surfaces magnétiques, le degré de liberté magnétique permet de limiter les relaxations structurales qui coûtent en énergie élastique.

Élément	Orientation	d_{01} (%)	d_{12}(%)	d_{23}(%)
Cr non-magnétique	111	-14.31	-21.20	13.92
	211	-14.51	0.14	2.38
	100	10.58	2.43	-1.88
	110	-3.53	0.78	-0.10
Cr magnétique	111	13.05	-13.44	8.23
	211	-1.42	-0.21	1.43
	100	-1.25	2.05	-0.39
	110	-0.86	0.44	-0.38
Fe non-magnétique	111	*	*	*
	211	*	*	*
	100	15.95	9.03	-0.75
	110	-1.39	0.53	0.41
Fe magnétique	111	-6.24	-15.19	12.89
	111 LEED [156]	-16.9 ± 3	-9.8 ± 3	4.2 ± 3.6
	111 MEIS [187]	-29.0 ± 7	6 ± 5	
	211	-9.16	4.74	-0.16
	211 LEED [157]	-10.4 ± 2.6	5.4 ± 2.6	-1.3 ± 3.4
	100	-3.00	2.90	1.15
	100 LEED [186]	-5 ± 2	5 ± 2	
	110	-0.20	0.27	-0.40
	110 LEED [152]	0.5 ± 2		
	110 MEIS [188]	1 ± 2	0.5 ± 2	

Table 2.10 – *Relaxations relatives des trois premières distances inter-réticulaires d_{01}, d_{12} et d_{23} calculées avec SIESTA-NC pour les surfaces de Fe et Cr* (110), (211), (111) *et* (100) *dans les cas magnétiques et non-magnétiques. Les orientations sont classées par ordre de densité surfacique croissant : $\rho_{111} < \rho_{211} < \rho_{100} < \rho_{110}$.*
** les calculs de Fe* (111) *et* (211) *non-magnétiques ne convergent pas (voir texte).*

Ossowski, Blonski et Kiejna ont également calculé les relaxations de surfaces de Fe et Cr [163, 174]. Ils trouvent les mêmes tendances avec une atténuation systématique de quelques pourcents. Cette faible différence est certainement due à l'influence du magnétisme plus faible dans les calculs de type VASP-PAW.

2.5.5 Effet des relaxations sur les énergies de surface

L'amplitude des relaxations discutées ci-dessus est parfois non-négligeable. Afin de vérifier l'influence des relaxations sur les énergies de surface, on a calculé ces dernières avec et sans relaxations des positions

atomiques. On représente sur la figure 2.24 la différence relative entre les énergie des surfaces relaxées et non-relaxées.

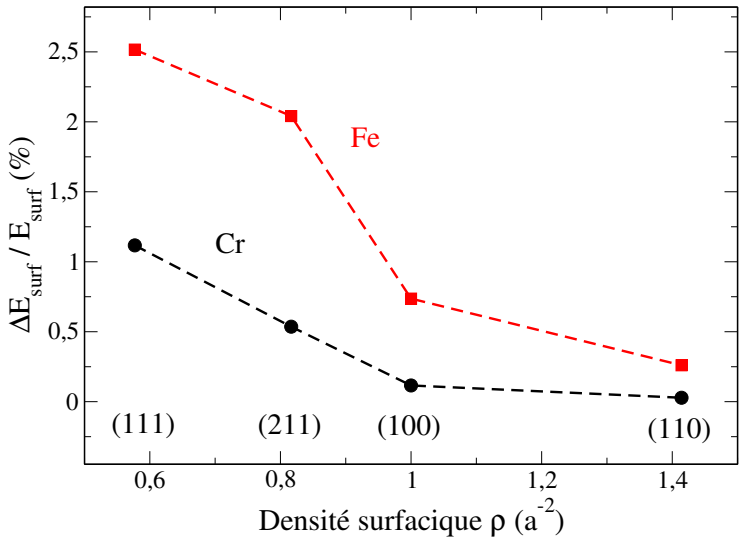


FIGURE 2.24 – *Différence relative entre les énergies des surfaces libres relaxées et non relaxées de fer et de chrome. On pourra se référer au tableau 2.9 pour les relations entre densité surfacique et orientation de la surface* ($\rho_{111} < \rho_{211} < \rho_{100} < \rho_{110}$).

L'effet des relaxations sur l'énergie de surface est faible. Elles stabilisent les surfaces de moins de 3 %. En accord avec les résultats précédents, l'effet des relaxations diminue avec la densité surfacique. Les surfaces de fer sont plus sensibles, énergétiquement, à l'effet des relaxations. Cet effet reste cependant minime, de l'ordre de 0.5 à 1 % plus présent que dans le chrome.

2.5.6 Transferts de charge en surface

Dans Fe, des transferts de charge de 0.04 ont lieu de la couche de surface (0) vers les couches adjacentes (1 et 2). C'est également le cas dans Cr (111). Ce sont 0.06 électron par atome qui sont transférés pour Cr (110) et (211). La surface perd alors 0.10 électron par atome. Cr (100) présente le comportement inverse : chaque atome du plan de surface gagne 0.13 électrons qui viennent de façon quasi-égale des quatre couches suivantes. Les plans sous-jacents à la surface alimentent l'amplification du moment magnétique des atomes du plan de surface.

2.6 Ségrégation du chrome dans les surfaces libres de fer

Christensen et al. [189] font une étude *ab initio* systématique en LMTO-CPA pour 24 métaux de transition. Cela représente 552 combinaisons d'impuretés–hôte. Chelikowsky [190] compile 40 expériences de ségrégation (dont Leygraph et al. pour Fe–Cr [191]). Les calculs de Christensen

et al. sont en accord avec 38 des 40 expériences. Seuls la ségrégation de Cu dans Pt et de Cr dans Fe induisent des désaccords qualitatifs entre calculs et expérience. Alors que Leygraph et al. semblent observer un enrichissement des surfaces libres (100) et (110) en chrome, Christensen et al. calculent des énergies de ségrégation de $+0.36$ eV, signe d'un appauvrissement des surfaces en chrome. Les observations AES de Leygraph et al. à température ambiante sont cependant à composition nominale de chrome assez élevée (16 % Cr) après des traitements thermiques à températures supérieures à 800 K. Une manière de rappeler la singularité du système fer–chrome.

2.6.1 Définition de l'énergie de ségrégation

L'énergie de ségrégation est la force motrice de la ségrégation de surface. Elle représente la variation d'énergie qui résulte de l'échange entre un atome de type A de volume et un atome de type B en surface. La surface n'est pas nécessairement le plan de surface. Il peut s'agir d'un plan sous-jacent. On calcule l'énergie de ségrégation $\Delta E^0_{seg}(p)$ d'un atome de Cr vers le plan de surface p dans l'orientation (hkl) :

$$\Delta E^0_{seg}(p) = E_{slab}(p) - E_{slab}(v) \tag{2.23}$$

avec

$$E_{slab}(v) \equiv E_{slab}(7) \tag{2.24}$$

où $E_{slab}(p)$ est l'énergie totale d'une super-cellule contenant une couche mince de Fe avec une impureté Cr dans le plan p, et $E_{slab}(v)$ est l'énergie de la même super-cellule avec Cr dans le plan du milieu de la couche mince (le plan de volume qui est le plan $p = 7$ dans nos supercellules). La figure 2.25 illustre le bilan énergétique 2.23.

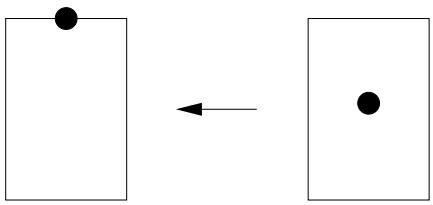


Figure 2.25 – *Schéma du bilan énergétique pour le calcul de l'énergie de ségrégation. Dans l'état final, l'atome noir est dans le plan de surface ($p = 0$ dans la relation 2.23).*

2.6.2 Ségrégation dans le plan (100)

Nous avons vu au paragraphe 2.3.2 que la dissolution d'une impureté Cr dans une matrice Fe est exothermique. L'énergie de mise en solution correspondante calculée *ab initio* va de -0.47 eV en SIESTA-NC à -0.12 eV en PWSCF-PAW comme nous le montrions à la section 2.3.2. Nous avons également vu que les pseudo-potentiels ont une grande influence sur les propriétés magnétiques calculées. En particulier, l'approximation des

pseudo-potentiels à norme conservée surestime le moment magnétique local de Cr. Qu'en est-il en surface ?

Le calcul *ab initio* de l'énergie de ségrégation de Cr dans des surfaces de Fe a fait l'objet d'un regain d'intérêt ces dernières années [172, 173]. Le tableau 2.11 récapitule l'ensemble des énergies de ségrégation calculées par le passé à notre connaissance, ainsi que la méthode et la taille des super-cellules de calcul utilisées (pour les calculs périodiques).

Orientation	Référence	Méthode	ΔE^0_{seg} (0) (eV)	Super-cellule
(100)	Ce travail	SIESTA-NC-GGA	-0.295	$3 \times 3 \times 14$[a]
	Ce travail	SIESTA-NC-GGA	-0.305	$6 \times 6 \times 14$
	Ce travail	PWSCF-US-GGA	0.183	$3 \times 3 \times 14$
	Ce travail	PWSCF-PAW-GGA	0.141	$3 \times 3 \times 14$
	[172]	VASP-PAW-GGA	-0.043	$2 \times 2 \times 7$
	[172]	VASP-PAW-GGA	-0.02	$2 \times 4 \times 7$
	[172]	VASP-PAW-GGA	-0.009	$3 \times 3 \times 7$
	[172]	VASP-PAW-GGA	0.080	$2 \times 2 \times 9$
	[172]	VASP-PAW-GGA	0.090	$3 \times 3 \times 9$
	[172]	VASP-PAW-GGA	0.069	$2 \times 2 \times 11$
	[172]	VASP-PAW-GGA	0.064	$3 \times 3 \times 11$
	[173]	VASP-PAW-GGA	0.076	$2 \times 2 \times 11$
	[177]	FLAPW-GGA	0.31	$1 \times 1 \times 14$
	[177]	FLAPW-GGA	0.04	$c\,(2 \times 2 \times 14)$
	[177]	FLAPW-GGA	-0.11	$2 \times 2 \times 14$
	[177]	FLAPW-GGA	-0.15	$c\,(4 \times 4 \times 14)$
	[176]	FP-KKR-LDA	-0.05	
	[175]	LMTO-ASA+M-LDA	0.2	
	[172]	EMTO-CPA-LDA	0.180	7 couches
	[172]	EMTO-CPA-LDA	0.130	13 couches
(110)	[173]	VASP-PAW-GGA	-0.001	$2 \times 2 \times 11$
	Ce travail	SIESTA-NC-GGA	-0.260	$3 \times 3 \times 14$[b]
(111)	[173]	VASP-PAW-GGA	0.014	$2 \times 2 \times 15$
(210)	[173]	VASP-PAW-GGA	0.281	$1 \times 2 \times 20$

TABLE 2.11 – *Énergies de ségrégation calculées* ab initio *de Cr dans Fe dans les orientations* (100), (110), (111) *et* (211). *La méthode de calcul employée et la taille de la super-cellule utilisées sont indiquées. Les configurations* $c\,(x \times x \times z)$ *sont des surfaces reconstruites.*
[a] *9 atomes par plan*
[b] *18 atomes par plan*

Nous observons pour l'orientation (100) une très forte dispersion des énergies de ségrégation calculées. Même en restant dans des approximations de calcul tout-à-fait comparables, par exemple VASP-PAW-GGA, l'énergie de ségrégation de Cr dans Fe(100) varie de -0.04 à $+0.18$ eV. Cette observation a déjà été faite par Ponomareva et al. mais n'a, à notre connaissance, pas été expliquée [172].

Afin de donner une explication à ce phénomène, nous indiquons égale-

ment dans le tableau 2.11 la taille des super-cellules utilisées pour les calculs. Cela nous permet de rappeler l'importance des effets de taille dans les calculs *ab initio* de surfaces. Ces études sont en effet limitées à quelques dizaines d'atomes. Comme nous l'indiquions au paragraphe 2.4.4, il faut empiler un certain nombre de couches atomiques perpendiculairement à la surface. Un atome par plan revient en fait à une monocouche ! Ce nombre de couches, que nous avons pris égal à 14, limite grandement l'aire de la surface. Si on met quatre atomes dans le plan de surface, cela fait déjà $4 \times 4 \times 14 = 224$ atomes dans la super-cellule, ce qui est grand pour un calcul *ab initio*. Nous verrons dans la suite du document qu'une étude de la taille des super-cellule des calculs PAW, comme l'indique le tableau 2.11, permet de mieux appréhender ce problème. En effet, nous montrons qu'une super-cellule à un atome par plan revient à calculer l'énergie de ségrégation d'une monocouche entière de Cr, ce qui est différent d'une énergie de ségrégation d'impureté.

Rappelons ici l'avantage des calculs SIESTA en pseudo-potentiels à norme conservée qui permettent de considérer des cellules aussi grandes plus sereinement qu'avec des bases d'ondes planes.

Comme pour le volume, nous avons réalisé des calculs de surface avec SIESTA-NC, mais également avec PWSCF-PAW et PWSCF-US. L'énergie de ségrégation calculée dans les 6 plans de surface de Fe (100) est représentée sur la figure 2.26.

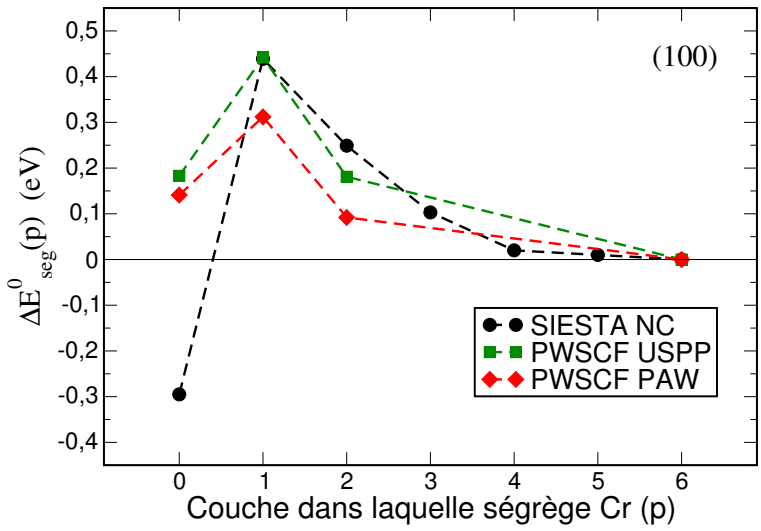


Figure 2.26 – *Énergie de ségrégation d'une impureté Cr dans Fe*(100) *magnétique dans les 6 premières couches de surface ($p = 0$ à 5, $p = 6$ est le plan de volume), calculée avec les méthodes suivantes : (noir) SIESTA NC, (rouge) PWSCF PAW, et (vert) PWSCF US, dans une super-cellule* $3 \times 3 \times 14$.

On observe une différence significative de comportement entre les résultats NC d'une part, et US et PAW d'autre part. Ces calculs sont réalisés pour les mêmes tailles de cellule : $3 \times 3 \times 14$. Alors que les calculs US et PAW montrent une ségrégation d'impureté dans le plan de surface endothermique (respectivement +0.18 et +0.14 eV), les calculs NC avec

SIESTA trouvent $\Delta E^0_{seg(100)}$ négatif, c'est-à-dire exothermique (-0.29 eV). C'est une différence qualitative importante que l'on peut expliquer par la surestimation des effets de stabilisation liés au magnétisme par les pseudopotentiels NC. Ceux-ci surestiment le moment magnétique du chrome en surface et en conséquence sa stabilisation. Il serait intéressant ici de pouvoir controler le moment magnétique de l'atome de chrome, à moment magnétique du fer constant, et de quantifier ainsi son influence sur l'énergie de ségrégation.

On observe également, indépendemment du type de pseudopotentiel, un phénomène jamais décrit à notre connaissance : quelle que soit l'approximation utilisée, l'énergie de ségrégation dans le plan sous-jacent la surface ($p = 1$) est très élevée (> 0.3 eV). Nous reviendrons sur ce point plus tard mais notons qu'il est particulièrement lié aux interactions magnétiques à l'échelle atomique.

2.6.3 Comparaison (100) / (110)

Nous avons également calculé l'énergie de ségrégation d'impureté du chrome dans le fer (110) qui est représentée sur la figure 2.27 avec l'énergie de ségrégation d'impureté dans Fe (100).

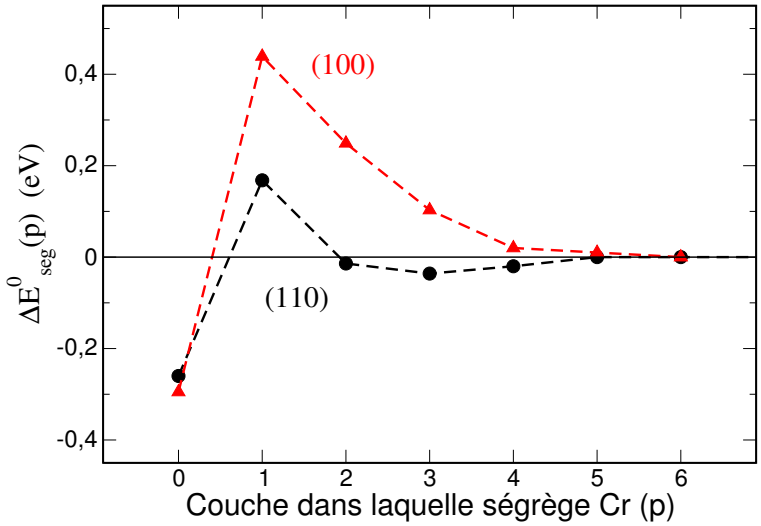


FIGURE 2.27 – *Énergie de ségrégation d'impureté du chrome dans le fer (110) en noir et (100) en rouge. Les cellules sont de types* $3 \times 3 \times 14$ *contenant 9 atomes par plan (100) et 18 atomes par plan (110). Les calculs sont réalisés avec SIESTA-NC.*

La ségrégation d'impureté dans Fe (110) a la même tendance que dans Fe (100) avec une plus faible ampleur. L'énergie de ségrégation dans le plan sous-jacent de la surface ($p = 1$) est exothermique, égale à 0.17 eV. La ségrégation dans le plan de surface est également endothermique en SIESTA-NC de -0.26 eV.

La diminution de l'amplitude des mêmes effets s'explique par la densité surfacique plus élevée de l'orientation (110). Les effets du magnétisme sont moins forts dans la (110) que dans la (100).

2.6.4 Effet du magnétisme sur la ségrégation d'impureté

Nous avons décrit la stabilisation des surfaces des éléments purs par l'augmentation du moment magnétique atomique en surface. Nous avions décrit que c'est l'élément chrome qui est le plus sensible à une augmentation de son moment magnétique atomique en surface. On trace l'évolution du moment magnétique atomique de l'impureté Cr dans Fe (100) sur la figure 2.28.

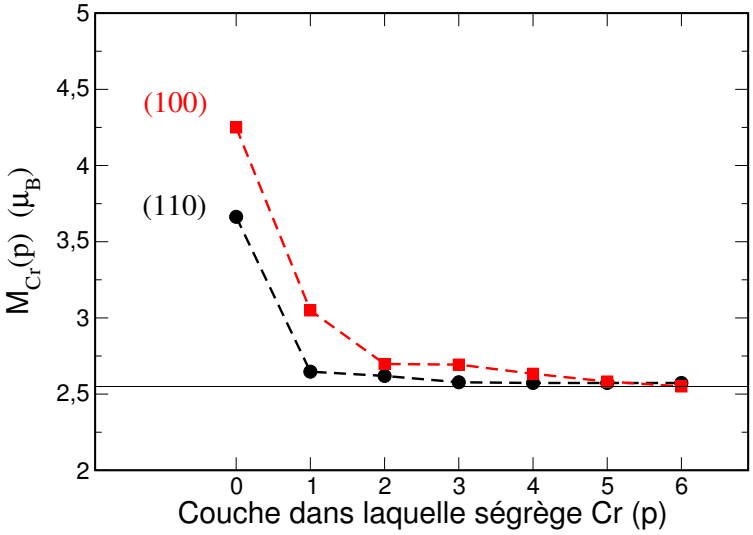


Figure 2.28 – *Moment magnétique de l'atome d'impureté Cr dans les différents plans de volume ($p = 6$) jusqu'à la surface ($p = 0$) dans Fe (100) en rouge et (110) en noir. Ces résultats sont issus de calculs SIESTA-NC.*

C'est dans l'orientation (100) que le moment magnétique du chrome M_{Cr} est le plus augmenté en présence de la surface car c'est l'orientation la moins dense. Dans le plan de surface, le moment magnétique atomique du chrome est égal à $4.25\,\mu_B$. Cette augmentation a lieu pour les mêmes raisons que dans les surfaces libres. Dans Fe (100), le moment magnétique augmente à partir du plan $p = 1$, c'est-à-dire du plan sous-jacent la surface.

Dans l'orientation (110), le moment magnétique n'augmente notablement que dans le plan de surface ($p = 0$). Le chrome a alors un moment magnétique égal à $3.66\,\mu_B$.

Afin de comprendre la relation entre la nette augmentation du moment magnétique des impuretés et la ségrégation d'impureté dans Fe, on calcule les énergies de ségrégation du chrome non-magnétique dans le fer non-magnétique. Ces énergies de ségrégation sont représentées sur la figure 2.29.

En comparant les figures 2.27 et 2.29, il semble clair que les énergies de ségrégation du chrome dans le plan de surface du fer sont fortement corrélées au magnétisme. Cependant, on observe toujours une augmentation de l'énergie de ségrégation dans le plan sous-jacent de la surface (100), puis une légère stabilisation dans la surface. Dans le plan (110), il

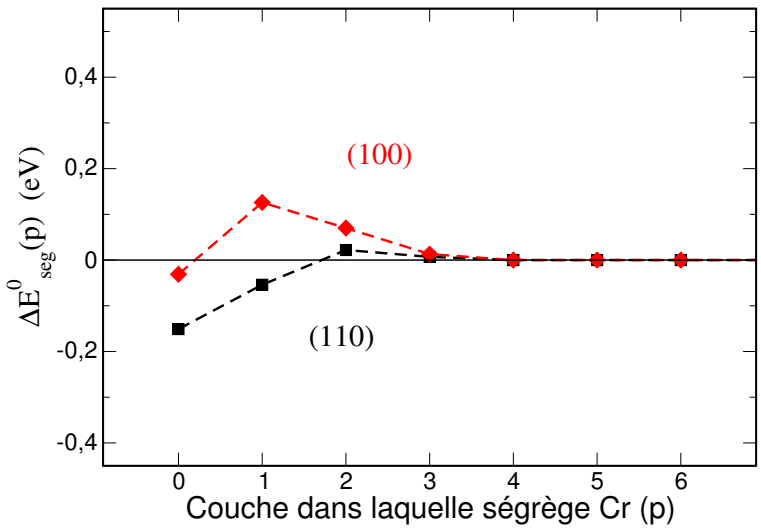


FIGURE 2.29 – *Énergie de ségrégation d'impureté du chrome non-magnétique dans le fer non-magnétique (110) en noir et (100) en rouge. Les cellules sont de types* $3 \times 3 \times 14$ *contenant 9 atomes par plan (100) et 18 atomes par plan (110). Les calculs sont réalisés avec SIESTA-NC. Le système entier est non-magnétique.*

n'y a plus de déstabilisation dans le plan $p = 1$, mais la stabilisation reste importante dans le plan de surface. Le profil de ségrégation semble ainsi lié de façon très fine à la structure électronique de la surface et dépend de l'orientation. Le magnétisme explique partiellement ce phénomène atypique. Des études complémentaires sont nécessaires, par exemple en imposant un moment magnétique nul à seulement l'un ou l'autre des éléments.

On notera enfin que tous ces calculs relaxés ont été comparés à leur équivalent non-relaxé. On observe que l'effet des relaxations est négligeable. On continue cependant de réaliser des calculs relaxés.

2.7 Interactions entre impuretés de chrome dans les surfaces de fer

2.7.1 Interaction Cr–Cr en surface

Afin d'évaluer l'effet de la taille des super-cellules, nous avons augmenté progressivement le nombre d'atomes de Cr présents dans notre grande super-cellule de calcul. La première étape est donc l'étude de l'énergie d'interaction de deux Cr en surface.

Nous avons calculé l'énergie de liaison $E_{liaison}^{(hkl)p}$ entre Cr i^{e} voisins à la surface de Fe (100) et (110). $E_{liaison}^{(hkl)i}$ se calcule *ab initio* suivant la relation 2.25 :

$$E_{liaison}^{(hkl)i} = E_{tot}^{(hkl)i}\left(Fe_{N-2}Cr_2\right) + NE\left(Fe\right) - 2E_{tot}^{(hkl)}\left(Fe_{N-1}Cr_1\right) \qquad (2.25)$$

où $E_{tot}^{(hkl)}\left(Fe_{N-2}Cr_2\right)$ est l'énergie totale d'une super-cellule de Fe (hkl)

contenant 2 Cr i^e voisins en surface et $E_{tot}^{(hkl)}(Fe_{N-1}Cr_1)$ est l'énergie totale d'une super-cellule contenant un seul Cr en surface. Ce bilan est représenté sur la figure 2.30.

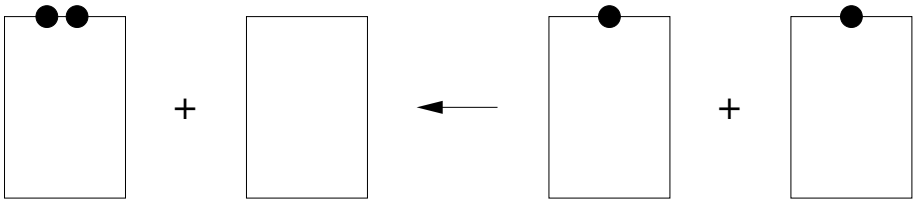


Figure 2.30 – *Schéma du bilan énergétique défini dans la relation 2.25 pour le calcul de l'énergie de liaison Cr–Cr en surface.*

Bien que les résultats SIESTA-NC et PWSCF-PAW soient en désaccord sur l'énergie de ségrégation d'impureté, les énergies d'interaction Cr–Cr calculées par SIESTA-NC sont fiables. En effet, en volume, on rappelle que l'énergie de liaison Cr–Cr premiers voisins calculée est $+0.37$ et $+0.32$ eV respectivement en SIESTA-NC et PWSCF-PAW. Considérant la taille des supercellules de calcul, ces calculs n'ont été réalisé qu'en SIESTA-NC. On fera l'hypothèse d'une décroissance de l'interaction de surface similaire entre PAW et NC, comme ça l'est en volume.

Les énergies de liaison Cr–Cr calculées selon le bilan 2.25 dans les orientations (100) et (110) sont représentées sur la figure 2.31.

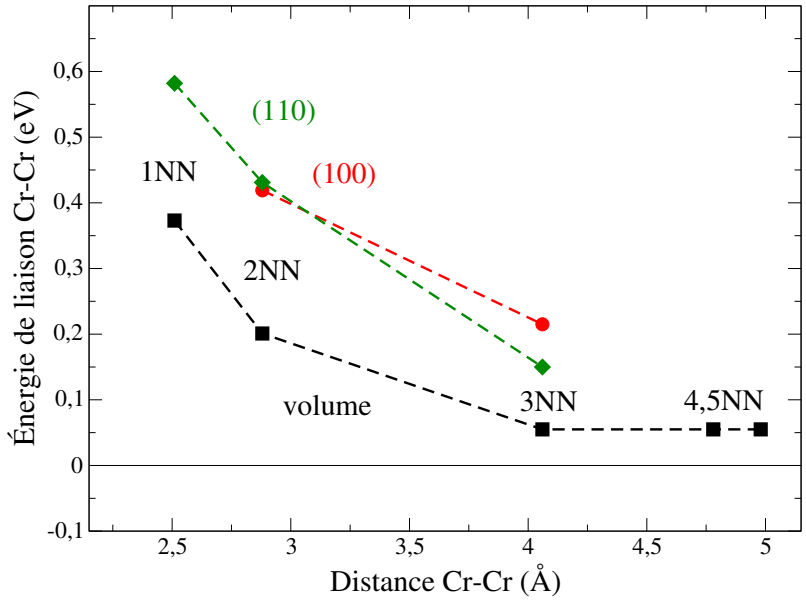


Figure 2.31 – *Énergie d'interaction Cr–Cr (noir) en volume , (rouge) dans Fe* (100), *(vert) dans Fe* (110). *Il n'y a pas de premiers voisins dans une surface (100).*

Comme nous l'indiquions au paragraphe 2.5.3, il n'y a pas de premiers voisins dans le plan dans le cas d'une surface cubique centrée (100). C'est la raison pour laquelle $E_{liaison}^{(hkl)1}$ n'apparaît pas sur la figure 2.31.

Alors que les énergies de liaison Cr–Cr dans le volume de Fe sont déjà

largement répulsives (voir figure 2.12), on observe qu'elles sont encore supérieures d'environ 0.2 eV par liaison dans les surfaces.

2.7.2 Trois impuretés Cr dans Fe(100)

Pour trois atomes de Cr dans le plan de surface Fe (100), c'est-à-dire pour une concentration volumique de 2.4 % Cr, le nombre de configurations que peuvent prendre ces impuretés augmente largement. Ainsi, pour nos calculs utilisant des super-cellules à 9 atomes par plan pour l'orientation (100), 7 configurations sont possibles. Elles sont représentées sur la figure 2.32. Elles correspondent, dans les cas notés A, B et C, à 3 atomes de Cr directement dans le plan de surface (3 atomes noirs de la figure 2.32, dont l'un est A, B ou C), c'est-à-dire à une concentration surfacique en Cr $c_0 = 0.33$ et une concentration du plan sous-jacent $c_1 = 0$. Si au lieu de choisir le troisième atome parmi A, B ou C nous choisissons D, E ou F, alors il y a deux atomes dans le plan de surface et un atome dans le plan sous-jacent, pour une concentration $c_0 = 0.22$ et $c_1 = 0.11$.

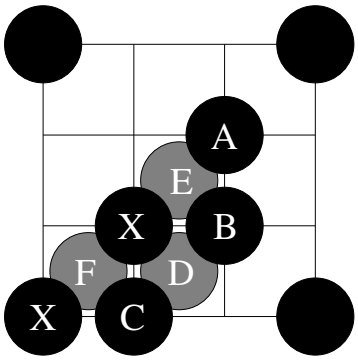


FIGURE 2.32 – *Ensemble des configurations possibles pour 3 atomes de Cr dans la surface Fe (100). Les atomes de Fe ne sont pas représentés. Les atomes de Cr noirs sont dans le plan de surface ($i = 0$). Deux des atomes de Cr, notés X, sont communs à toutes les configurations. Les atomes de Cr gris sont dans le plan sous-jacent ($i = 1$). Les 6 configurations correspondent aux configurations XXA à XXF.*

La différence d'énergie ΔE entre ces sept configurations est représentée sur la figure 2.33. La référence en énergie est la configuration A qui est la configuration de plus basse énergie totale.

La configuration XXA est la position dans laquelle les atomes de Cr sont les plus éloignés les uns des autres : les liaisons Cr–Cr ne sont qu'entre 3e voisins. Dans le cas où le troisième atome serait en position D, E ou F, il serait dans le plan sous-jacent à la surface, créant des frustrations entre Cr premiers voisins. Plus les Cr sont éloignés les uns des autres, plus la structure est stable.

Toutes les configurations dans lesquelles existe une liaison Cr–Cr aux premiers voisins, c'est-à-dire les configurations D, E et F, sont nettement plus hautes en énergies (de ≈ 0.5 à presque 1 eV). Ces configurations sont donc très largement défavorables.

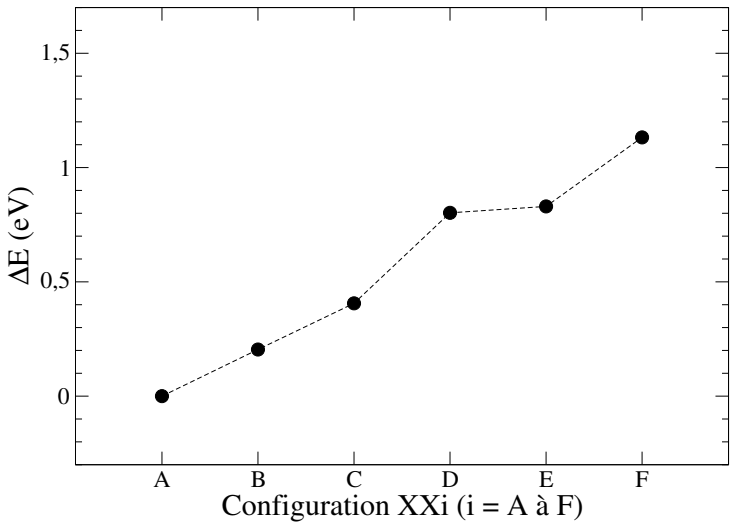


Figure 2.33 – *Différence d'énergie entre 3 Cr dans une surface de Fe(100) dans les positions décrites dans la figure 2.32. L'énergie totale de la configuration A fait référence en énergie.*

2.7.3 Monocouche de Cr sur Fe (100) et (110)

Malgré les possibilités offertes par SIESTA-NC, il n'est pas possible, avec les puissances de calcul disponibles actuellement, d'envisager l'étude systématique du remplissage de la surface par Cr en augmentant progressivement le nombre d'atomes de Cr. En effet, au dessus de 3 impuretés, le nombre de configurations devient trop grand. Nous pouvons par contre étudier la monocouche de Cr sur Fe (100) et (110), à l'autre extrêmité du domaine de concentration en surface. Les concentrations surfaciques sont donc $c_0 = 1$, pour 7 % Cr en volume, pour les deux orientations.

Rappelons que les surfaces de Fe (100) et (110) sont modélisées par des empilements de 14 plans avec respectivement 9 et 18 atomes par plan.

Le calcul de l'énergie de formation d'une telle monocouche n'est pas unique : il dépend du choix de la référence en énergie. Selon le bilan représenté sur la figure 2.34, la formation de la monocouche entière à partir d'impuretés de Cr infiniment diluées dans la matrice nécessite environ 1 eV pour les deux orientations.

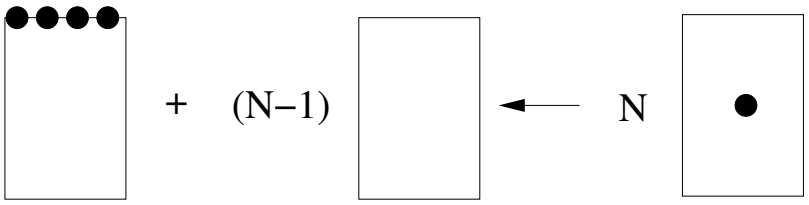


Figure 2.34 – *Bilan pour la formation d'une monocouche de Cr (en noir) sur une surface de Fe* (100) *ou* (110)*. Les atomes de Fe ne sont pas représentés.*

Il est moins coûteux en énergie de former une monocouche atomique de Cr sur Fe (100) que sur Fe (110). Ceci est dû à l'absence d'interactions Cr–Cr premiers voisins très coûteuses en énergie dans un plan (100).

Ainsi, les répulsions entre Cr restent limitées entre deuxièmes voisins dans Fe (100), contrairement à Fe (110).

La discussion est cependant ici seulement qualitative. Il est important de garder à l'esprit que créer une mono-couche de Cr revient à remplacer une des deux surfaces de Fe (hkl) par :

- une surface de Cr (hkl),
- une interface Fe(hkl)/Cr(hkl).

Or, nous avons vu au chapitre paragraphe 2.5.1 que l'énergie de surface de Cr(hkl), γ_{Cr}^{100}, est environ $0.3\,\mathrm{J/m^2}$ supérieure à γ_{Fe}^{100}. Il s'agit donc ici de faire une comparaison entre d'une part la ségrégation de Cr en surface (relativement favorable du côté très dilué en Cr) et d'autre part la création de liaisons Cr–Cr en surface (très défavorable) et d'une interface Fe/Cr.

Dans l'orientation (100), les atomes de Cr sont ferromagnétiques dans le plan, portant un moment anti-parallèle à ceux des atomes de Fe du plan sous-jacent. Cette configuration magnétique est représentée sur la figure 2.35. Les Cr ont tous un moment magnétique de $-3.80\,\mu_B$. Les Fe du plan sous-jacent ($i = 1$) ont un moment magnétique local de $2.21\,\mu_B$ alors que ceux de la troisième couche ($i = 2$) ont un moment de $2.57\,\mu_B$. Les moments des couches suivantes décroissent quasi-linéairement jusqu'à la sixième couche où ils retrouvent un moment magnétique de volume classique de $2.22\,\mu_B$.

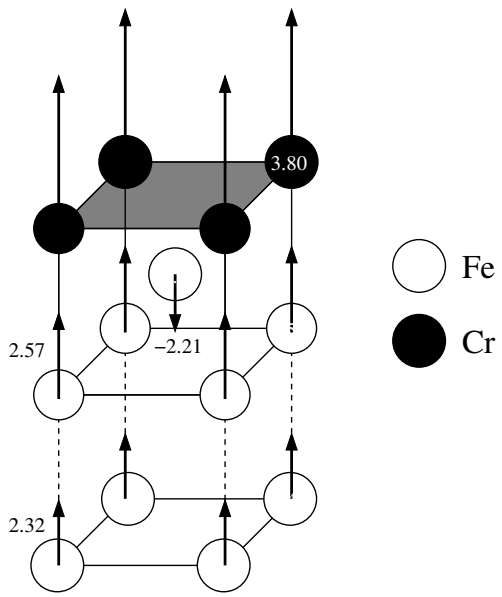


FIGURE 2.35 – *Configuration magnétique la plus stable calculée avec SIESTA-NC d'une monocouche de Cr sur Fe* (100). *Les moments magnétiques atomiques sont indiqués en magnétons de Bohr.*

Le cas de Cr sur Fe (110) est plus complexe. Deux configurations magnétiques sont possibles à l'état fondamental : antiferromagnétisme ou ferromagnétisme dans le plan. Nous trouvons la configuration antiferromagnétique dans le plan plus stable de 0.147 eV par atome de Cr. Les Cr

portent des moments de $+2.64$ ou $-2.79\,\mu_B$ selon qu'ils sont alignés ou anti-alignés aux atomes de Fe sous-jacents.

2.7.4 Effet de la concentration en chrome

Nous présentions ci-dessus une étude *ab initio* de l'énergie de ségrégation du chrome dans le fer à 0 K. Ces calculs sont toujours réalisés à concentration volumique faible. Nous étudions cependant le domaine entier des concentrations surfaciques. Ces calculs, ainsi que ceux issus de la littérature sont résumés dans le tableau 2.11 pour l'orientation (100). Sur la figure 2.36, nous représentons les énergies de ségrégation calculées en fonction de la concentration volumique déduite de la taille de la super-cellule de calcul.

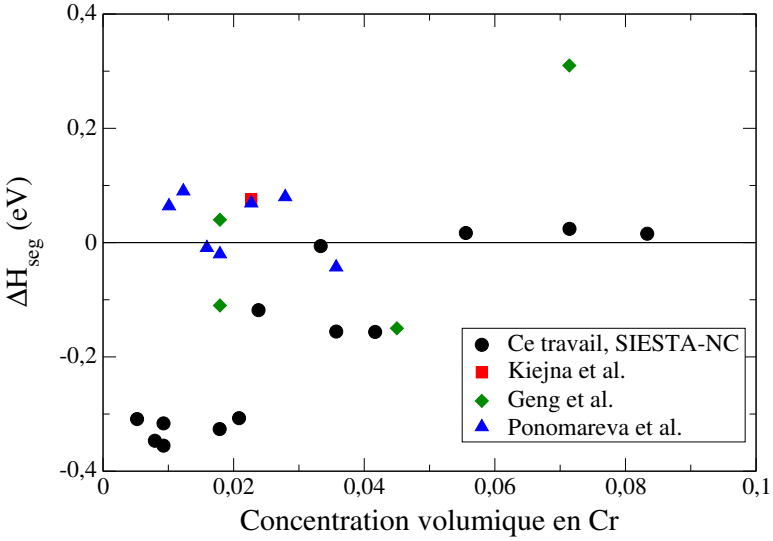


Figure 2.36 – *Énergies de ségrégation de Cr dans Fe* (100) *pour différentes concentrations volumiques déduites des super-cellules utilisées. (1) Ce travail (2) selon Kiejna et al. [173] (3) selon Geng et al. [177] (4) selon Ponomareva et al. [172].*

Les calculs SIESTA-NC montrent un changement de signe de l'énergie de ségrégation avec la concentration volumique. En-dessous de 3 à 5 % Cr, l'énergie de ségrégation est négative. Le chrome a tendance à ségréger en surface. Au-dessus, l'énergie de ségrégation devient très légèrement positive. L'impureté reste donc en volume. Il faut cependant rester prudant du fait de la surestimation de l'énergie de ségrégation par SIESTA-NC.

Il s'agit de la première étude à si faibles concentrations surfaciques et volumiques. Les super-cellules de calcul de Kiejna, Geng, Ponomareva et de leurs collaborateurs sont tellement concentrées en surface qu'il ne s'agit plus d'études de la ségrégation d'impureté [173, 177, 172]. Cependant, il convient de considérer l'effet des pseudo-potentiels à norme conservée qui surestiment l'effet du magnétisme et ses conséquences sur la ségrégation.

La conclusion est donc qualitative. D'une part, il est nécessaire de relire de façon critique la littérature du fait de l'utilisation de super-cellules de calcul trop petites latéralement. D'autre part, l'énergie de ségrégation

d'une impureté de chrome dans le fer dépend de concentration globale en chrome. Les données *ab initio* ne peuvent dans ce cas précis pas éclairer la situation car les tendances ne sont pas nettes et l'influence des approximations de calcul n'est pas négligeable.

2.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit une étude *ab initio* des éléments fer et chrome, de leurs alliages et de leurs surfaces libres.

Générales

L'un des objectifs de ce chapitre était de quantifier au mieux l'effet des approximations des calculs ab initio, en particulier des pseudopotentiels. Le système fer-chrome est particulièrement complexe. En particulier, ses propriétés magnétiques le rendent sensible aux pseudopotentiels. Une lecture critique des résultats *ab initio* est donc particulièrement nécessaire, dans ce manuscrit comme dans la littérature. Sous cet éclairage, nous pouvons faire les conclusions suivantes.

Une fonctionnelle d'échange et corrélation de type GGA est nécessaire pour reproduire l'état fondamental des éléments fer et chrome cubiques centrés. Fe est ferromagnétique et Cr antiferromatique commensurable, ce qui constitut une approximation de l'onde de spin incommensurable observée dans le chrome pur. L'approximation des pseudo-potentiels a un effet faible sur le volume d'équilibre des éléments. Le moment magnétique des atomes de Cr est très sensible au volume atomique, ce qui le rend très variable selon l'approximation des pseudo-potentiel mise en œuvre dans le calcul.

En volume

Nous confirmons que l'énergie de mélange de l'alliage change de signe avec la concentration en chrome. La concentration pour laquelle ce changement de signe se produit dépend légèrement des approximations de calcul. Au-dessous d'environ 10 % Cr, l'addition de Cr à la solution solide α est favorable. Ceci est dû à la mise en solution favorable de Cr dans Fe du fait d'interactions magnétiques antiferromagnétiques du chrome dilué dans le fer. L'énergie de mise en solution dépend de l'amplitude des moments magnétiques, c'est-à-dire de l'approximation des pseudo-potentiels. Au-delà de cette concentration seuil, les interactions répulsives à longue portée entre atomes de Cr déstabilisent le mélange. L'énergie de mélange devient alors positive.

La mise en solution du fer dans la solution solide α' riche en chrome est défavorable. Le moment magnétique de l'impureté de fer est alors presque nul, ce qui est très coûteux en énergie.

Les éléments Fe et Cr ont des paramètres de maille très proches. Les relaxations sont en conséquence très faibles. Cela nous permet d'envisager un modèle sur réseau rigide dans la suite de ce travail.

Le moment magnétique de l'atome de chrome est très sensible à son environnement chimique local, ce qui n'est pas le cas du fer.

En surface

Quelle que soit l'orientation, il est plus facile de créer une unité de surface de fer que de chrome.

Les surfaces renforcent les phénomènes magnétiques par rétrecissement de la bande *d* qui est la principale responsable du magnétisme dans le solide. Le magnétisme est alors particulièrement important pour les surfaces. On calcule des énergies de surfaces plus faibles que ne l'attendaient les expérimentateurs après observations à haute température où il n'y a pas d'effet fort du magnétisme. Le moment magnétique du chrome est plus sensible à la surface que le fer. En particulier, l'orientation (100) du chrome, et dans une moindre mesure du fer, est particulièrement stabilisée par un ferromagnétisme dans le plan.

Les phénomènes de ségrégation du chrome dans le fer sont également liés au magnétisme à l'échelle atomique. La ségrégation de Cr dans les surfaces de Fe est quasiment négligeable. Selon les approximations, la tendance peut pourtant changer. Il y a tendance à la ségrégation en SIESTA-NC alors que les calculs PWSCF-PAW plus robustes montrent que la ségrégation est défavorable. Ces différences sont liées à la surestimation du magnétisme par les pseudo-potentiels à norme conservée. Le magnétisme étant un facteur stabilisant du chrome dilué en surface, les pseudo-potentiels NC surestiment la stabilisation de Cr dilué ce plan.

La répulsion entre atomes de chrome est plus forte en surface qu'en volume car le moment magnétique y est plus fort. Il est très coûteux en énergie de ségréger plusieurs atomes de chrome en surface. La monocouche de Cr sur Fe est ainsi très peu probable en température.

Du fait de cette répulsion très forte entre atomes dans le plan de surface, il est important de tenir compte de la taille latérale de la super-cellule, c'est-à-dire de sa concentration surfacique. Les énergies de ségrégation présentées dans la littérature sont souvent obtenues pour des concentrations surfaciques de 25 ou 50 % Cr, ce qui représente déjà de très fortes interactions répulsives en surface.

3 Propriétés thermodynamiques de l'alliage

Ce troisième chapitre est voué à la construction d'un hamiltonien pour modéliser les propriétés thermodynamique de volume de la solution solide fer–chrome cubique centrée. Cet hamiltonien doit permettre de calculer des limites de solubilité dans tout le domaine de température et de servir de base pour le calculs d'isothermes de ségrégation superficielle (chapitre 4). À plus long terme, notre but est de l'utiliser pour des études cinétiques. Il doit donc reproduire l'essentiel des résultats *ab initio* à 0 K et les limites de solubilité à haute température mesurées expérimentalement, mais également rester efficace numériquement.

Nous commençons ce chapitre par une revue des modèles thermodynamiques proposés pour la solution solide fer–chrome cubique centrée, en commençant par les modèles classiques, puis en montrant leurs limites quant à la prise en compte du magnétisme à l'échelle atomique. Les modèles récemment proposés pour pallier à ces limites sont discutés.

Nous proposons ensuite une approche phénoménologique simple, basée sur l'hamiltonien bien connu d'Ising [192]. Par son efficacité numérique, celle-ci permet le calcul des limites de solubilité dans tout le domaine de concentration et température et d'envisager les calculs cinétiques. Nous donnons aux constantes de couplage une dépendance en concentration locale ajustée sur les résultats *ab initio* présentés au chapitre précédent ainsi qu'une dépendance en température ajustée sur les mesures expérimentales de limites de solubilité à haute température.

Le diagramme de phases du système fer–chrome est d'abord calculé dans le cadre d'une approximation de champ moyen de point (approximation de Bragg-Williams) qui sera aussi utilisée pour le calcul des isothermes de ségrégation dans le chapitre suivant.

Ensuite, nous réalisons des simulations Monte Carlo pour valider et étudier les effets qui ne sont pas pris en compte dans l'approximation de champ moyen de point : effet de la portée des interactions et de l'étendue de la zone sur laquelle on définit la concentration locale.

3.1 Les modèles existants

Depuis la découverte de la fragilisation à basse température, de nombreux modèles énergétiques ont été proposés pour le calcul du diagramme de phases de l'alliage fer–chrome.

Les premiers modèles sont empiriques et macroscopiques. Certains tiennent compte de l'effet du magnétisme aux températures proches des températures de Curie et Néel [116, 14, 193, 194, 195], mais les calculs *ab initio* ont mis en évidence l'effet du magnétisme à l'échelle atomique (chapitre 2, [67, 66]). D'abord, ces calculs montrent que l'énergie de mélange de l'alliage est contrôlée par des couplages complexes entre interactions chimiques et magnétiques. Il a ainsi été observé le rôle des frustrations entre moments magnétiques des atomes de Cr, voulant à la fois être anti-parallèles entre eux et anti-parallèles aux moments magnétiques des atomes de fer de la matrice. Ils ont également mis en évidence l'importance de la dépendance en composition chimique locale du moment magnétique du chrome. C'est cette dépendance, difficile à prendre en compte dans les modèles simples, que différents auteurs ont tenté d'implémenter dans des hamiltoniens originaux. Nous les décrivons ci-dessous.

3.1.1 Les modèles macroscopiques empiriques

Le modèle de solution régulière perturbé par une composante magnétique

Comme nous l'indiquons au chapitre bibliographique de ce manuscrit, les mesures expérimentales se sont limitées, jusque dans les années 1970, aux températures hautes. Les limites de solubilité alors mesurées sont en accord avec le modèle de la solution régulière de Gibbs : l'enthalpie de mélange est quadratique [10, 50, 7, 52, 55, 54, 51, 26, 20].

Dès 1974, Williams fait l'hypothèse d'un écart au modèle de solution régulière dû au mélange ferromagnétique–antiferromagnétique [116]. Il propose de décomposer l'enthalpie de mélange ΔH comme la somme de l'enthalpie de mélange de la solution régulière $\Delta H_{mix}^{rég}$ et d'une perturbation liée aux phénomènes magnétiques (seulement supputés à l'époque) ΔH_{mix}^{mag} :

$$\Delta H_{mix} = \Delta H_{mix}^{rég} + \Delta H_{mix}^{mag} \tag{3.1}$$

où l'enthalpie de mélange magnétique ΔH_{mix}^{mag} est proportionnelle à la température de Curie T_C de l'alliage, elle-même proportionnelle à la teneur en Cr de l'alliage :

$$\Delta H_{mix}^{mag} \propto T_C \propto -x_{Cr}. \tag{3.2}$$

Le rapport entre l'enthalpie de mélange régulière et la perturbation magnétique $\left(\Delta H_{mix}^{reg} / \Delta H_{mix}^{mag}\right)$ est choisi empiriquement pour obtenir une température critique proche de la mesure de 830 K à 50 % Cr [26, 20]. La

lacune de miscibilité calculée est représentée sur la figure 3.1 pour différentes énergies d'ordre Ω définies par :

$$\Delta H_{mix}^{rég} = -x_{Cr} x_{Fe} \Omega \tag{3.3}$$

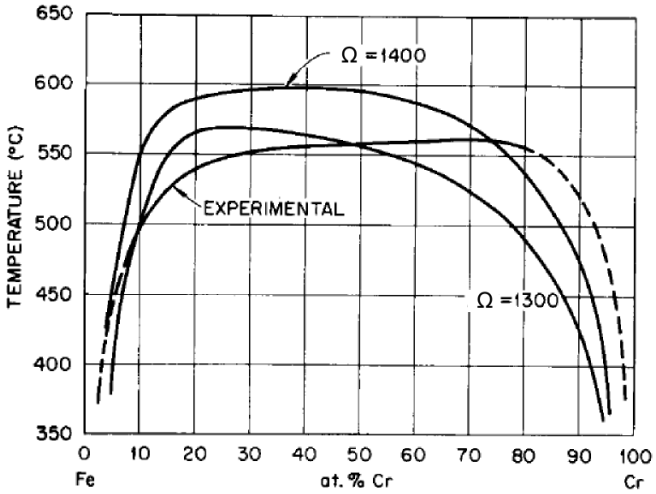


FIGURE 3.1 – *Comparaison entre la limite de solubilité expérimentale [26, 20] (trait plein, traits pointillés pour les extrapolations depuis les hautes températures) et déduites du modèle de Williams [116] pour une énergie d'ordre Ω de 1300 et 1400* cal/g. *Dans ce modèle, l'enthalpie de mélange est décrite comme la somme d'une contribution chimique régulière et d'une contribution magnétique dépendant de la température de Curie de l'alliage. Figure de Williams [116].*

La contribution magnétique applatit le haut de la lacune de miscibilité de la solution régulière et stabilise la solution solide α' riche en Cr dans tout le domaine de température. On note également que les solubilités réciproques tendent vers zéro à 0 K. Or, les calculs *ab initio* récents montrent que l'enthalpie de mise en solution de Cr dans Fe est favorable à 0 K, au contraire de Fe dans Cr. Ils semblent donc indiquer que ce serait la solution solide α qui serait stabilisée à basse température par le magnétisme.

Ce modèle de solution régulière perturbée par une contribution magnétique est à notre connaissance le premier à souligner un effet du magnétisme sur la lacune de miscibilité.

Calphad

La méthode numérique CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) est une méthode de minimisation de l'enthalpie libre pour le calcul de diagrammes de phases. L'enthalpie libre est ajustée sur des observations expérimentales (limites de solubilité, mesures calorimétriques, magnétisme ...) [196, 197] ou des calculs *ab initio*[198].

Comme Williams, Sundman, Hertzman et Andersson [193, 14], Lin et al. [194, 195] introduisent une composante magnétique à l'enthalpie libre de mélange de l'alliage. Celle-ci s'exprime :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} + \Delta G_{mo} \tag{3.4}$$

où ΔH_{mix} et ΔS_{mix} sont les termes d'enthalpie et d'entropie de configuration classiques. ΔG_{mo} est une contribution liée à la mise en ordre magnétique. Cette contribution s'exprime ainsi :

$$\Delta G_{mo} = RT \ln (M+1) f(\tau) \tag{3.5}$$

où τ est le rapport $\frac{T}{T_C}$ entre la température et la température de Curie de l'alliage en Kelvin, et M est le moment magnétique moyen par atome en magnétons de Bohr (μ_B). f est un développement empirique en puissances de τ proposé par Hillert et Jarl [199]. La fonction τ est différente de part et d'autre de la température de Curie de l'alliage T_C. Cette dernière et le moment magnétique moyen par atome M sont exprimés empiriquement par :

$$M = x_{Fe} M(Fe) + x_{Cr} M(Cr) + x_{Fe} x_{Cr} M^0 \tag{3.6}$$

$$T_C = x_{Fe} T_C(Fe) + x_{Cr} T_N(Cr) + x_{Fe} x_{Cr} \left[T_C^0 + (x_{Cr} - x_{Fe}) T_C^1 \right] \tag{3.7}$$

où $T_C(Fe)$ et $T_N(Cr)$ sont les températures de Curie et de Néel du fer et du chrome purs. $M(Fe)$ et $M(Cr)$ sont les moments magnétiques atomiques du fer pur ferromagnétique et du chrome pur antiferromagnétique, et T_C^0, T_C^1 et M^0 sont ajustés sur les limites de solubilité et la température de Curie expérimentales de l'alliage.

Nous représentons sur la figure 3.2 le diagramme de phases complet Fe–Cr déduit par l'ajustement CALPHAD de Chuang, Lin et al. [194, 195]. La solubilité de Cr dans Fe y est supérieure à celle de Fe dans Cr à haute température. Ils trouvent une température critique de 965 K à 40 % Cr ainsi qu'une large asymétrie du domaine biphasé $\alpha + \alpha'$, comme des limites de décomposition spinodale.

Les diagrammes de phases produits par les modèles CALPHAD font actuellement référence auprès des technologues. Cependant, les observations expérimentales sont rares en-dessous de 600 K. Toutes les fonctions constitutives de l'enthalpie libre de l'alliage ajustées sur ces mesures à haute température sont extrapolées aux basses températures. Elles ne reproduisent pas le changement de signe de l'énergie de mélange calculée *ab initio* à 0 K. Le diagramme de phases calculé est donc asujetti à la validité de l'extrapolation.

Très récemment, après la soutenance de ce travail de thèse a été publié par Bonny et al. un nouvel ajustement CALPHAD qui montre une solubilité du chrome dans le fer supérieure à basse température par la prise en compte d'une enthalpie de mélange qui change de signe avec la concentration en chrome [200].

Enfin, notons que les modèles CALPHAD ne sont pas atomistiques.

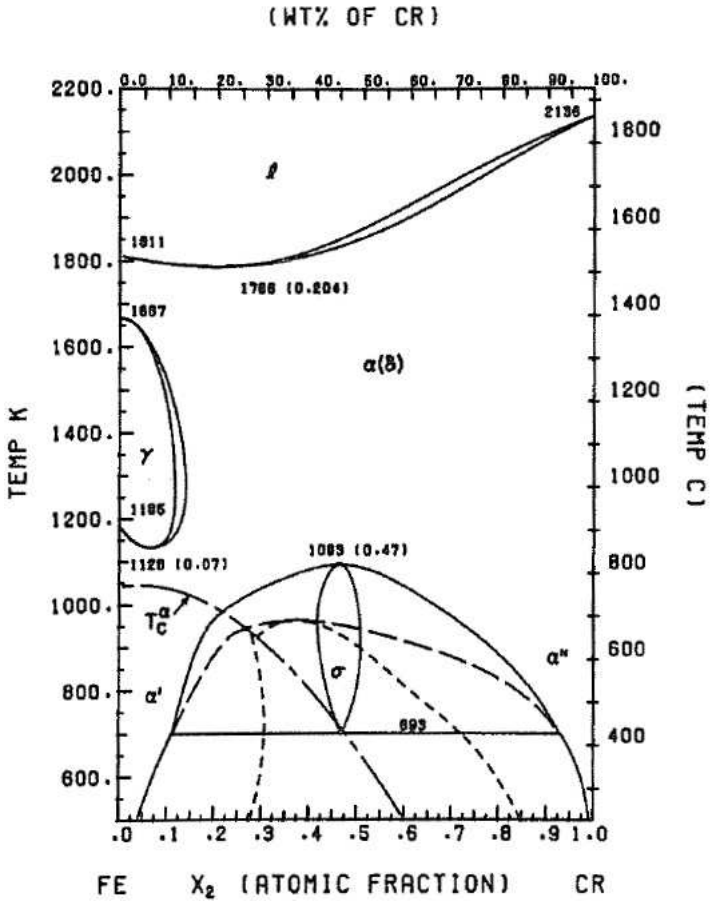


FIGURE 3.2 – *Diagramme de phases calculé par Chuang, Lin et al. [194, 195] avec une paramétrisation CALPHAD tenant compte d'une enthalpie libre de mélange magnétique. Les limites de solubilité métastable sont en traits pointillés longs. Les limites spinodales sont en traits pointillés serrés.*

3.1.2 Les potentiels inter-atomiques

Les potentiels empiriques permettent de faire des simulations atomistiques sur réseau relaxé. On peut ainsi calculer un diagramme de phases avec entropie de vibration ou réaliser des simulations de dynamique moléculaire, par exemple pour l'étude du mouvement des dislocations [201]. Pour les métaux, ces potentiels sont généralement dans le formalisme de l'atome immergé (EAM, ou « Embedded Atom Model » en anglais) [202, 203]. Ce formalisme tient compte de la nature à N corps de la cohésion métallique et reproduit par exemple le renforcement des liaisons restantes quand un atome perd une liaison. De plus, elle reste assez simple pour être mise en œuvre dans des simulations comprenant plusieurs millions d'atomes. La forme générale de ces potentiels s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j; r_{ij} < R_c} \Phi_{t_i t_j}\left(r_{ij}\right) + \sum_i F_{t_i}\left(\bar{\rho}_i\right) \ ; \ \bar{\rho}_i = \sum_{i \neq j; r_{ij} < R_c} \rho_{t_i}\left(r_{ij}\right) \tag{3.8}$$

où t_i et t_j désignent la nature des atomes sur les sites i et j distants de r_{ij}. R_c est le rayon de coupure au-delà duquel l'interaction est considérée nulle. Le premier terme est une énergie de répulsion de paires. Le deuxième terme est le terme d'immersion à N corps qui dépend de la densité électronique locale $\bar{\rho}_i$ égale à la somme des densités électroniques atomiques ρ_{t_i}.

Dans un alliage binaire, trois potentiels d'interaction sont mis en jeu, deux homo-atomiques et un hétéro-atomique. Pour l'étude du système Fe–Cr, le potentiel Fe–Fe (Cr–Cr) est proposé par Ackland et al. [204] (Wallenius et al. [205, 206]). Jusqu'à récemment, les potentiels EAM publiés dans la littérature ne reproduisaient pas le changement de signe de l'énergie de mélange [207, 208, 209, 210] car ils étaient ajustés sur les mesures d'enthalpie de mélange de l'alliage désordonné à haute température de Dench [52]. En 2004, Wallenius et al. [205, 206] développent un jeu de potentiels EAM qui reproduit les calculs *ab initio* d'Olsson et al. [67]. Pour cela, il est nécessaire de faire appel à un potentiel Fe–Cr différent pour chaque concentration. Finalement, deux nouvelles approches plus efficaces des potentiels EAM ont été développées : les potentiels à deux bandes (2BM) et les potentiels dépendants de la concentration (CDM).

Les potentiels EAM à deux bandes électroniques (2BM)

Dans ce deuxième type de potentiel développé par Ackland et Reed [211, 212] puis appliqué au potentiel hétéro-atomique Fe–Cr par Olsson et al. [213, 121], l'énergie de site du potentiel EAM tient compte de la bande s des éléments Fe et Cr en plus de la bande d utilisée classiquement par les potentiels EAM. Celui-ci a alors deux fonctions dépendantes de l'environnement local par atome : une première pour la bande s et une seconde pour la bande d. Le nouveau degré de liberté introduit par la paramétrisation de la bande s permet de reproduire le changement de signe de l'énergie de mélange aux faibles concentrations en Cr. L'énergie de mélange déduite de ce potentiel est reproduite sur la figure 3.3.

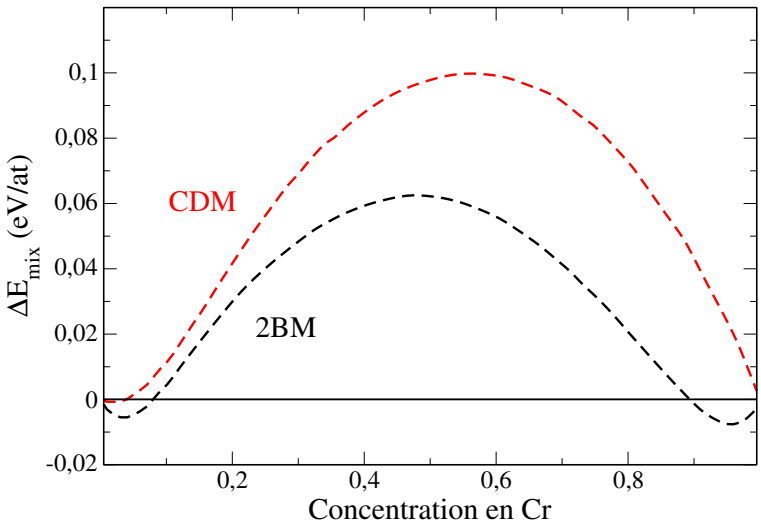


FIGURE 3.3 – *Énergies de mélange déduites des potentiel inter-atomiques (noir) 2BM de Olsson et al. [213] et (rouge) CDM de Caro et al. [214] en fonction de la concentration en Cr.*

On observe sur la figure 3.3 que cette paramétrisation est très satisfaisante dans le domaine riche en Fe mais moins dans le domaine riche en Cr. La mise en solution de Fe dans Cr serait exothermique à 0 K, en désaccord avec les résultats *ab initio*. Le fer serait ainsi plus soluble dans le chrome que le chrome dans le fer. On s'attend donc à un diagramme de phases favorisant, au moins à basse température, le domaine α' riche en chrome, en contradiction avec les résultats expérimentaux. Les bons résultats de ce potentiel du coté riche en fer d'intérêt technologique a permis de nombreuses études numériques du vieillissement de l'alliage à environ 10 % Cr : précipitation, mouvement des dislocations, vieillissement et cascades de déplacements par simulations Monte Carlo cinétiques et de dynamique moléculaire [215, 216, 217, 218]. Cependant, les précipités de la phase α' ont une concentration en fer surestimée, et leur contribution à l'énergie totale du système peut alors être biaisée par ce potentiel donnant lieu à une énergie de mélange négative à ces concentrations. Ce biais augmente avec le nombre d'interfaces entre phases riches en fer et en chrome (c'est-à-dire avec le nombre de précipités) [219, 220]. De plus, une mauvaise description de la phase α' peut induire une mauvaise description des cinétiques de décomposition $\alpha - \alpha'$.

Très récemment, Bonny, Pasianot et Malerba ont montré qu'il est théoriquement possible de reproduire une énergie de mélange asymétrique avec des potentiels EAM dans le formalisme 2BM [221]. Ils ont depuis développé un dernier jeu de potentiel Fe–Cr et Cr–Cr qui semble prometteur [222].

Les potentiels EAM dépendant de la concentration (CDM)

Un autre type de potentiel empirique a été développé parallèlement par Caro et al. [214, 62]. Le terme de paire du potentiel EAM est multiplié

par un élément dépendant de la concentration locale, ce qui permet de reproduire le changement de signe de l'énergie de mélange calculée *ab initio* et de ne pas être symétrique des deux côtés du diagramme de phases.

L'énergie de mélange calculée en champ moyen de point par Malerba et al. [61] à partir de ce potentiel inter-atomique est présentée sur la figure 3.3. Ce potentiel reproduit bien l'asymétrie de l'énergie de mélange à 0 K : la solubilité de Cr dans Fe est supérieure à celle de Fe dans Cr.

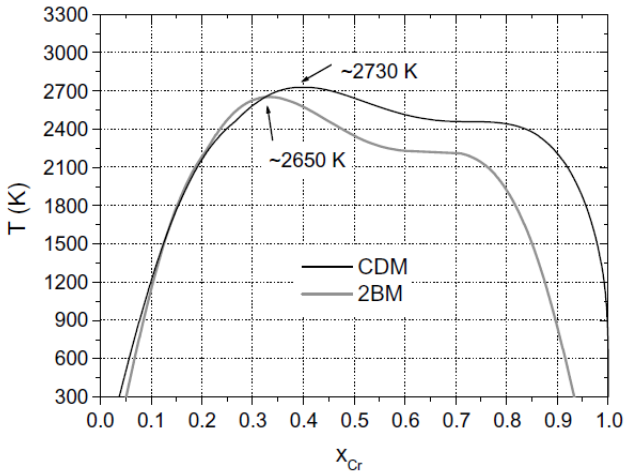


Figure 3.4 – *Diagrammes de phases calculés en champ moyen de point par Malerba et al. [61] en utilisant les potentiels 2BM [214] et CDM [213]. Figure issue de Malerba et al. [61].*

On reproduit sur la figure 3.4 les limites de solubilité calculées par Malerba et al. en utilisant les potentiels CDM et 2BM dans l'approximation statistique de champ moyen de point [61].

La solubilité de Fe dans Cr calculée en champ moyen avec le potentiel 2BM semble trop importante, mais les résultats expérimentaux sont rares dans ce domaine de concentration. La limite de solubilité dans le domaine riche en Cr déduite du potentiel 2BM est moins pentue qu'avec le potentiel CDM. Cela changerait la composition en fer des précipités α' que l'on calculerait avec l'un ou l'autre potentiel inter-atomique d'un ordre de grandeur pour $T > 300$ K. Du côté riche en Fe, les limites de solubilité sont similaires jusqu'à 30 % Cr à environ 2650 K.

Les températures critiques calculées en champ moyen sur site pour les deux potentiels EAM sont de l'ordre de 2700 K, soit environ trois fois supérieures à la température critique de référence (≈1000 K). Les auteurs mettent en cause l'absence d'entropie vibrationnelle dans les calculs. Seule l'entropie de configuration est en effet considérée ici. Lorsque l'entropie vibrationelle est prise en compte, la température critiques est d'environ 740 K pour le potentiel 2BM mais reste très élevée (plus de 2000 K) pour le potentiel CDM. Rappelons que ces modèles sont développés en ayant certaines études en objectifs. Le potentiel 2BM a par exemple été construit pour reproduire un grand nombre de propriétés liées aux défauts cristallins pour simuler des propriétés liées aux simulations, aux

cinétiques ... L'entropie vibrationelle ne fait pas partie des propriétés sur lesquelles il a été ajusté. C'est la raison pour laquelle leur « réponse » à l'entropie vibrationnelle peut être très différente d'un potentiel à l'autre.

3.1.3 Les modèles tenant compte du moment magnétique atomique

Le modèle d'Ackland

Dans l'hamiltonien d'Ising classique, l'énergie totale du système est la somme des énergies de paires sur réseau rigide [192]. Les énergies de paires dépendent d'une variable associée à chaque nœud i du réseau et d'une constante de couplage unique.

Différents auteurs proposent dans les années 70 d'étendre l'hamiltonien d'Ising à l'étude des alliages magnétiques en ajoutant un degré de liberté [223]. Ackland propose d'appliquer ce modèle aux alliages fer–chrome [70]. Il y a deux variables pour chaque nœud du réseau :

- une variable d'espèce chimique $S_i = \pm 1$ (Cr ou Fe),
- et un moment magnétique atomique $\sigma_i = \pm 1$ ($\uparrow$ ou $\downarrow$). L'amplitude des moments magnétiques est constante ($|\sigma_i| = 1$).

Ackland ne peut pas ajuster parfaitement les constantes de couplage sur les calculs *ab initio* car l'amplitude du moment magnétique σ_i ne dépend pas de l'environnement chimique local. Ne voulant que mettre en évidence les grandes tendances de ce modèle, il choisit d'imposer égales toutes les constantes de couplage aux premiers et aux deuxièmes voisins. Il n'a donc pas d'échelle de température réelle à comparer avec l'expérience, bien qu'il suffirait pour cela de donner une valeur aux constantes de couplages. Le degré de liberté supplémentaire permet de prendre en compte une première approximation de l'entropie magnétique. Le système a la possibilité de faire varier les moments magnétiques, même si l'amplitude est unique. Il peut donc explorer un plus grand nombre de configurations.

Ackland construit un hamiltonien qui favorise le couplage entre moments magnétiques de même signe ($\sigma_i\sigma_j = +1$) entre atomes de fer, et les couplages entre moments magnétiques de signes opposés ($\sigma_i\sigma_j = -1$) entre Fe et Cr ainsi qu'entre atomes de Cr. Dans le cas où toutes les interactions chimiques et magnétiques sont limitées aux 1ers et 2e voisins et sont de même force (ce qui est équivalent à une constante de couplage égale à $\frac{1}{T}$ dans le modèle d'Ising classique), l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{i,j>i} \frac{1}{2}\left(S_i + S_j\right)\sigma_i\sigma_j + \frac{1}{2}\left(1 - S_iS_j\right)\sigma_i\sigma_j \tag{3.9}$$

où le premier terme décrit les interactions entre atomes de même espèces ($\frac{1}{2}\left(S_i + S_j\right) = \pm 1$ et $\frac{1}{2}\left(1 - S_iS_j\right) = 0$) et le deuxième terme décrit les interactions entre atomes d'espèces différentes ($\frac{1}{2}\left(S_i + S_j\right) = 0$ et $\frac{1}{2}\left(1 - S_iS_j\right) = 1$).

Le diagramme de phases correspondant à cet hamiltonien déduit de simulations Monte Carlo est en accord qualitatif avec les principales propriétés du diagramme de phases expérimental :

- la lacune de miscibilité α–α' asymétrique,
- une large solubilité de Cr dans Fe (jusque 23 % Cr) mais pas l'inverse,
- la diminution de la température de Curie lors de l'ajout de Cr,
- la température de Curie du fer est très supérieure à la température de Néel du chrome.

Dans un deuxième article dédié à la phase σ et à la ségrégation de surface libre (100), Ackland [71] propose de ne tenir compte des interactions de paires magnétiques jusqu'aux cinquièmes voisins. Cela permet de reproduire la longue portée des interactions Cr–Cr mise en évidence par les calculs *ab initio* [66, 67] et les développements en amas de Lavrentiev et al. [74, 73]. L'énergie totale de N voisins en interaction est la somme des énergies de paires magnétiques dont la constante de couplage dépend des atomes formant la paire :

$$H_i\left(N\right) = \sum_{j=1}^{N} H_{ij}, \tag{3.10}$$

où H_{ij} dépend de l'espèce sur les sites i et j :

$$H_{ij} = A_N \sigma_i \sigma_j \text{ lorsque } S_i + S_j = 2, \text{ (interaction Cr-Cr)},$$

$$H_{ij} = \sigma_i \sigma_j \text{ lorsque } S_i + S_j = 0 \text{ (interaction Cr-Fe)},$$

$$H_{ij} = -\sigma_i \sigma_j \text{ lorsque } S_i + S_j = -2 \text{ (interaction Fe-Fe)},$$

où le paramètre A_N est ajusté pour obtenir un rapport supérieur à 1 entre les températures de Curie T_C et de Néel T_N du fer et du chrome. Les interactions Cr–Fe et Fe–Fe sont choisies égales à 1. Il n'y a donc pas d'échelle de température réelle à comparer avec l'expérience.

Ackland calcule en Monte Carlo le diagramme de phases représenté sur la figure 3.5.

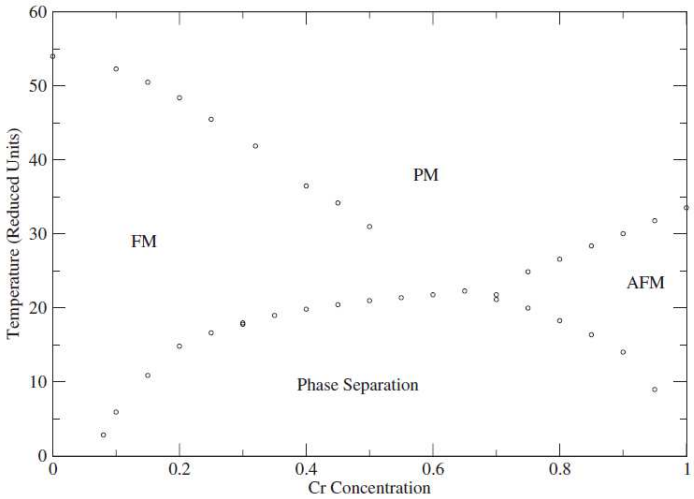


FIGURE 3.5 – *Diagramme de phases déduit par Ackland avec un modèle de paires magnétiques aux cinquièmes voisins décrit par l'hamiltonien 3.10. Les trois phases ferromagnétiques (FM), paramagnétiques (PM) et antiferromagnétiques (AF) sont dans un réseau cubique centré. Figure de Ackland [71].*

La limite principale de ce modèle est qu'il ne reproduit ni l'inversion du signe de l'énergie de mélange, ni la dépendance en composition chimique locale de l'amplitude du moment magnétique des atomes de Cr.

Cependant, la relative simplicité et les résultats de ce modèle montrent qu'il capture une part importante de la physique de l'alliage en introduisant un degré de liberté supplémentaire : le moment magnétique atomique.

La CVM de tétraèdres chimiques et magnétiques d'Inden et Schön

Inden et Schön proposent un premier modèle classique dans lequel l'énergie du système est décomposée en énergies de tétraèdres [72] :

$$U = 6N \sum_{i,j,k,l} \epsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tag{3.11}$$

où N est le nombre d'atomes du système cubique centré considéré, et $\rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ est la probabilité de trouver un amas $(\alpha,\beta,\gamma,\delta)$ occupé par les espèces (i,j,k,l). $\epsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ est l'énergie associée à cet amas que Inden et Schön ajustent sur des mesures calorimétriques à haute température [52]. Ils traitent ensuite leur hamiltonien avec la méthode de champ moyen CVM (méthode des variations d'amas). Ce modèle, comme le modèle d'Ising classique, ne tient pas compte du moment magnétique atomique. Le diagramme de phases calculé est très éloigné du diagramme de phases expérimental.

Dans un deuxième temps, Inden et Schön ajoutent aux énergies de tétraèdres classiques $\epsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ une énergie $\epsilon_{M_i,M_j,M_k,M_l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ tenant compte des moments magnétiques (M_i, M_j, M_k, M_l) portés par les atomes (i,j,k,l) du

tétraèdre $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$. L'énergie du système s'écrit alors :

$$U = 6N \sum_{i,j,k,l} \left(\epsilon_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} + \epsilon_{M_i,M_j,M_k,M_l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \right) \rho_{i,j,k,l}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tag{3.12}$$

Contrairement au modèle d'Ackland dans lequel les atomes ne peuvent avoir que des moments magnétiques $+1$ ou -1, trois valeurs sont autorisées pour Fe et deux pour Cr. La part magnétique de l'énergie de tétraèdre est réduite à la somme des interactions de paires magnétiques aux premiers et deuxièmes voisins. Ces énergies de paires sont ajustées sur les températures de Curie et Néel expérimentales de l'alliage.

Ce nouvel hamiltonien leur permet de construire un diagramme de phases fer–chrome avec une lacune de miscibilité reproduisant les observations expérimentales à haute température et la variation des températures de Curie et Néel de l'alliage. La solubilité du fer dans le chrome est cependant trop forte, et Inden n'indique pas les limites à 0 K que l'on imagine nulles par extrapolation. Les interactions magnétiques de l'alliage sont elles aussi ajustées sur les mesures à haute température.

Il serait intéressant de reprendre l'ajustement des énergies d'amas sur les calculs *ab initio* à 0 K plutôt que sur les propriétés à haute température. Les calculs *ab initio* montrent qu'à basse température, c'est le moment magnétique du chrome qui est le plus sensible à l'environnement chimique local : une grande amplitude et une discrétisation suffisante sont nécessaire.

L'espace des configurations magnétiques possibles est plus grand que celui du modèle d'Ackland puisque le nombre des amplitudes autorisées est supérieur. L'entropie magnétique est donc mieux prise en compte. La température critique déduite de cet hamiltonien est d'environ 800 K. Cette température beaucoup plus basse que les températures critiques déduites en champ moyen des potentiels EAM ($\approx$ 2700 K) confirme le rôle important de l'entropie magnétique.

Les développements en amas chimiques et magnétiques de Lavrentiev et al.

Les développements en amas permettent de représenter l'énergie totale d'un alliage sur réseau rigide comme une somme d'énergies de configurations à plusieurs sites (singulets, paires, triplets, tétraèdres [72] . . .)[64, 65]. C'est une façon classique d'étudier les propriétés énergétiques d'une solution solide dans un large domaine de concentration et de température. À chaque site est associée une variable d'occupation de site S_i prenant les valeurs ± 1 (Fe ou Cr). L'énergie totale s'exprime :

$$E\left(\vec{S}_i\right) = J^{(0)} + \sum_{\gamma} D_\gamma J_\gamma \prod_{i \in \gamma} S_i \tag{3.13}$$

où $\vec{S}_i = \{S_i\}_{i=1,\ldots,N}$ est la configuration du système d'énergie totale $E\left(\vec{S}_i\right)$. $J^{(0)}$ est une constante. Chaque type d'amas γ a une énergie effec-

tive J_γ ajustée sur les énergies de mélange des structures ordonnées calculées *ab initio*. D_γ est le nombre total d'amas de type γ dans le système. Inden et Schön n'utilisent par exemple que des amas de type tétraèdres [72].

Dans une première étude, Lavrentiev et al. [64, 65] montrent qu'il est possible de reproduire les résultats *ab initio* avec l'hamiltonien classique 3.13 sans interactions magnétiques au prix d'un développement en de nombreux amas. 12 amas de 2 à 5 atomes et une portée des interactions jusqu'aux 6e voisins sont nécessaires pour reproduire le changement de signe des énergies de mélange calculées *ab initio*, alors que seuls quelques amas de deux et trois atomes suffisent à reproduire des énergies de mélange dans des systèmes plus simples sans interactions magnétiques [224]. Le calcul de propriétés d'équilibre avec un tel développement serait alors très lourd numériquement. Le calcul du diagramme de phases, des isothermes de ségrégation ou des propriétés de diffusion serait difficile. En accord avec les résultats du modèle d'Ising ou de la CVM de tétraèdres classiques, cela démontre que la physique de l'alliage n'est pas captée par une unique variable d'espèce.

Dans une deuxième série d'études, Lavrentiev et al. ajoutent donc un nouveau degré de liberté au système, comme l'ont fait Ackland ou Inden et Schön, mais en allant un pas plus loin. Les moments magnétiques $\vec{M}_i$ de chaque atome i sont pris en compte, mais contrairement à Ackland ou Inden, ce sont à la fois leur direction et leur amplitude qui sont variables. Ce moment magnétique dépend de la configuration chimique locale.

Avec ce nouveau degré de liberté, seules les interactions non-magnétiques classiques de sites et paires aux premiers et deuxièmes voisins associées à des interactions magnétiques de paires jusqu'aux cinquièmes voisins sont nécessaires pour reproduire les énergies de mélanges calculées *ab initio*.

L'énergie totale s'exprime :

$$\begin{aligned} E\left(\vec{S}_i\right) &= J^{(0)} + J^{(1)} \sum_i S_i + J^{(2)} \sum_{i,j\neq i} S_i S_j \\ &- \sum_{i,j\neq i} \left(J_{ij}^{(0)} + J_{ij}^{(1)} \left(S_i + S_j\right) + J_{ij}^{(2)} S_i S_j \right) \vec{M}_i \vec{M}_j \\ &+ \sum_i \left(A^{(0)} + A^{(1)} + \sum_{j\neq i} A_{ij}^{(2)} S_i S_j \right) \vec{M}_i^2 \\ &+ \sum_i \left(B^{(0)} + B^{(1)} + \sum_{j\neq i} B_{ij}^{(2)} S_i S_j \right) \vec{M}_i^4 \end{aligned} \tag{3.14}$$

où $J^{(n)}$ sont les constantes de couplages non-magnétiques à courte distance entre n^{e} voisins. $A^{(n)}$ et $B^{(n)}$ sont les termes de site qui déterminent l'amplitude du moment magnétique. Les $J_{ij}^{(n)}$ sont les paramètres d'interactions magnétiques.

En plus du terme d'interaction de paires magnétique $\vec{M}_i \vec{M}_j$, des

développements de type Ginzburg-Landau en $\vec{M}_i^2$ et $\vec{M}_i^4$ sont ajoutés à l'hamiltonien de l'équation 3.13. Ces termes déterminent l'amplitude des moments magnétiques et empêchent leur divergence.

Ces auteurs montrent que les moments magnétiques des configurations les plus stables sont le plus souvent colinéaires. C'est en particulier le cas des structures à forte concentration en l'un ou l'autre des éléments.

La direction et l'amplitude des moments magnétiques étant libres, ce modèle permet d'explorer l'ensemble des configurations magnétiques possibles et donc de prendre complètement en compte l'entropie magnétique. Les entropies magnétiques dans les modèles d'Ackland ou d'Inden sont sous-estimées car seule une partie de l'espace des configurations magnétiques peut être échantillonnée. Cette approximation est justifiée si l'échantillonnage correspond à l'ensemble des configurations les plus favorables énergétiquement.

La contre-partie de ce modèle est qu'il nécessite un traitement statistique numériquement coûteux. Pour chaque configuration chimique, un grand nombre de pas Monte Carlo doivent être réalisés pour échantillonner l'immense espace des configurations magnétiques. Jusqu'à aujourd'hui, le diagramme de phases complet n'a pas été calculé. Seul un diagramme de phases partiel ne concernant que l'équilibre $\alpha - \gamma$ du domaine riche en fer a été publié [16].

3.2 Développement d'un modèle d'interactions de paires dépendant de la concentration locale et de la température

L'ensemble des modèles présentés ci-dessus montre qu'il serait souhaitable de prendre en compte explicitement le moment magnétique atomique pour décrire les phénomènes physiques à l'échelle atomique dans l'alliage fer–chrome. Ce qui est singulier à cet alliage est que l'amplitude du moment magnétique porté par les atomes de Fe et surtout de Cr dépend fortement de l'environnement chimique local [15, 74, 65, 64, 70, 73, 72].

Cependant, l'introduction de ce degré de liberté supplémentaire alourdit considérablement les calculs. Ceci est particulièrement vrai dans le modèle de Lavrentiev et al. dans lequel à la fois la direction et l'amplitude des moments magnétiques sont libres [15, 74, 65, 64, 73]. Cette lourdeur numérique est le principal frein à l'utilisation des modèles de Lavrentiev, Ackland ou Inden et al. [15, 74, 65, 64, 70, 211, 212, 73] pour réaliser des calculs d'équilibre (diagramme de phases, isothermes de ségrégation) et, à l'avenir, des cinétiques de ségrégation et de décomposition.

Nous cherchons un modèle atomistique léger qui reproduise à la fois les résultats *ab initio* décrits au chapitre 2 et le diagramme de phase expérimental à haute température.

3.2.1 Interactions de paires sur réseau rigide

Nous choisissons comme point de départ le modèle le plus simple pour reproduire une lacune de miscibilité : des interactions de paires sur réseau rigide.

Dans un alliage binaire sans défauts $A_{x_A}B_{x_B}$, les énergies de paires sont définies comme $\epsilon_{AA}^{(i)}$, $\epsilon_{BB}^{(i)}$ et $\epsilon_{AB}^{(i)}$, où i est la portée de l'interaction en sphères de coordination. Le moteur au mélange ou à la démixtion est alors l'énergie d'ordre Ω :

$$\Omega = \sum_{(i)} Z^{(i)} V^{(i)} \tag{3.15}$$

où $Z^{(i)}$ est le nombre total de i^{e} voisins de chaque atome en volume, et où

$$V^{(i)} = \frac{1}{2}\left(\epsilon_{AA}^{(i)} + \epsilon_{BB}^{(i)} - 2\epsilon_{AB}^{(i)}\right). \tag{3.16}$$

Les propriétés thermodynamiques dépendant uniquement des $V^{(i)}$ et pas de la répartition entre les $\epsilon_{AA}^{(i)}$, $\epsilon_{BB}^{(i)}$ et $\epsilon_{AB}^{(i)}$ [225]. Selon le signe de l'énergie d'ordre $V^{(i)}$, le système aura tendance à maximiser soit le nombre de paires homo-atomiques ($V^{(i)} < 0$), soit le nombre de paires hétéro-atomiques ($V^{(i)} > 0$). Ce modèle de paires et les différents diagrammes de phases qui peuvent en résulter selon le traitement statistique mis en œuvre (Monte Carlo, champs moyens) sont discutés par de Fontaine ou Ducastelle [226, 225] :

- si $\Omega < 0$, le système a tendance à la démixtion,
- si $\Omega > 0$ et qu'on se limite à des interactions entre premiers voisins alors le système a tendance à l'ordre.

On illustre cela par un traitement de champ moyen de point de ce modèle très simple. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Bragg-Williams du modèle d'Ising.

3.2.2 L'approximation de Bragg-Williams

L'approximation de champ moyen de point (Bragg-Williams) permet une étude à la fois analytique et numérique très efficace. Dans cette approximation, la concentration est homogène. Le modèle d'interactions de paires constantes sur réseau rigide décrit au paragraphe 3.2.1 est alors équivalent au modèle de la solution régulière [227].

Dans l'approximation de Bragg-Williams, les concentrations sont homogènes. Le nombre de paires entre un élément m et un élément n est donc égal à $x_m x_n$, ce qui revient à négliger complètement l'ordre à courte distance (SRO) dans la solution solide. L'énergie de mélange ΔE_{mix} d'un alliage modèle $A_{x_A}B_{x_B}$ sans défauts s'exprime alors [227] :

$$\Delta E_{mix} = -x_A x_B \Omega \tag{3.17}$$

où Ω est l'énergie d'ordre du système décrite dans l'équation 3.15. Dans l'approximation de Bragg-Williams, dans le cas d'un système à tendance

à la démixtion, le diagramme de phases dépend uniquement de l'énergie d'ordre Ω et non de la répartition de l'énergie sur les différentes sphères de coordination.

Dans un modèle sur réseau rigide, l'entropie de vibration est négligée. L'entropie de configuration ΔS_{mix} s'écrit :

$$\Delta S_{mix} = -k_B \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right) \tag{3.18}$$

où k_B est la constante de Boltzman. L'energie libre ΔF_{mix} de l'alliage s'exprime donc :

$$\begin{aligned} \Delta F_{mix} &= \Delta E_{mix} - T \Delta S_{mix} & (3.19) \\ &= -x_A x_B \Omega + k_B T \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right). & (3.20) \end{aligned}$$

Le potentiel chimique d'alliage $\Delta\mu$ s'écrit :

$$\Delta\mu = -\left(x_A - x_B \right) \Omega + k_B T \ln \left(\frac{x_B}{x_A} \right). \tag{3.21}$$

À l'équilibre, dans un système à tendance à la démixtion, le potentiel chimique d'alliage est uniforme dans les deux phases, ce qui permet de déduire une expression analytique de la limite de solubilité en fonction de la concentration en chrome $T\left(x_B\right)$:

$$T\left(x_B\right) = \frac{\Omega \left(x_A - x_B \right)}{k_B \ln \left(\frac{x_B}{x_A} \right)}, \forall x_B \neq x_A \tag{3.22}$$

La température critique T_c correspondant au haut de la lacune de miscibilité à laquelle le système redevient monophasé s'écrit :

$$T_c = \lim_{x_B \to 0.5} T\left(x_B\right) = -\frac{\Omega}{2k_B} \tag{3.23}$$

qui ne dépend que de l'énergie d'ordre Ω. On peut également déduire la limite spinodale $T_{spinodal}\left(x_B\right)$ à laquelle le potentiel chimique d'alliage devient invariant avec la concentration :

$$T_{spinodal} = -\frac{2\Omega}{k_B} x_A x_B \tag{3.24}$$

La température critique expérimentale T_c^{exp} de la solution solide fer–chrome est d'environ 960 K. On peut déduire de l'équation 3.22 l'énergie d'ordre $\Omega_{rég}$ du système dans ce modèle de solution solide :

$$\Omega_{rég} = -0.166\,\text{eV} \tag{3.25}$$

Grâce aux expressions analytiques 3.17, 3.22 et 3.24, on trace l'énergie de mélange de l'alliage, la lacune de miscibilité et les limites spinodales sur la figure 3.6.

On reproduit également sur la figure 3.6 le diagramme de phases exact de ce modèle d'interaction de paires constantes déduit de simulations

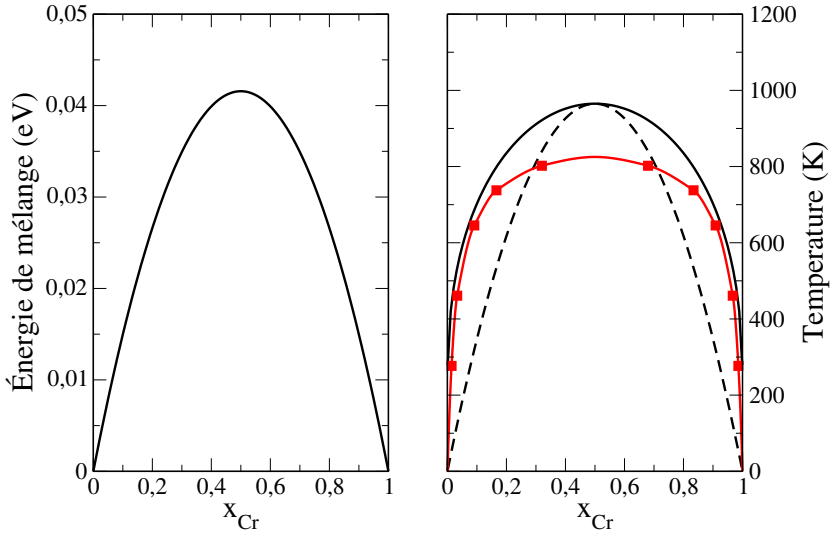


FIGURE 3.6 – *(À gauche) énergie de mélange dans l'approximation de Bragg-Williams pour l'énergie d'ordre $\Omega_{rég} = -0.166\,eV$ ajustée sur la température critique expérimentale de 960 K. (À droite en noir) limites de solubilité (trait plein) et limites spinodales (pointillés) déduites de l'énergie d'ordre $\Omega_{rég}$ dans le modèle de la solution régulière. (À droite en rouge) diagramme de phases exact déduit des simulations Monte Carlo pour l'énergie d'ordre $\Omega_{rég}$.*

Monte Carlo semi-grand-canoniques[1] dont le détail est donné en annexes C et C.2.

Du fait de la forme 3.15 de l'énergie d'ordre Ω, il est aisé de réaliser dans les expressions 3.20 de l'énergie libre de l'alliage, 3.22 des limites de solubilité et 3.24 des limites spinodales ainsi que sur la figure 3.6 que toutes ces propriétés sont symétriques par rapport à la concentration $x_A = x_B = 0.5$. Il ne s'agit pas d'un effet du traitement statistique mais du modèle même d'énergies de paires constantes. Ces symétries sont en accord avec les mesures calorimétriques de Dench et al. [52] pour qui la solution solide est régulière à haute température, mais en désaccord avec les résultats *ab initio* présentés au paragraphe 2.3.2. Ces derniers montrent que la variation de l'énergie de mélange avec la concentration en chrome n'est pas symétrique à basse température. Le problème principal de ce modèle est donc que l'énergie d'ordre ne dépend pas de la concentration locale.

3.2.3 Dépendance en concentration locale de l'énergie de mélange

Les limites de solubilité sont difficiles à mesurer à basse température à cause des cinétiques lentes. Du fait des calculs *ab initio* à 0 K, on peut cependant s'attendre à ce qu'elles soient asymétriques de part et d'autre du diagramme de phases. Des observations sous irradiation qui

1. Ici comme dans la suite du document, les interpolations numériques sont faites par splines Akima [228].

en première approximation accélère le vieillissement ont été compilées par Bonny et al. [18]. Ils confirment l'asymétrie de la lacune de miscibilité à basse température. Un consensus général n'est cependant pas trouvé [19, 61].

Afin de reproduire les énergies de mélange *ab initio* dans les approximations PWSCF-PAW et SIESTA-NC qui changent de signe avec la concentration, nous choisissons de donner à l'énergie d'ordre Ω une dépendance en concentration locale portée exclusivement par les paires hétéroatomiques. Les énergies de paires homo-atomiques sont fixées par les propriétés des éléments purs.[2] Par soucis de simplicité, on choisit les rapports $\eta^{(i)} = \epsilon_{mn}^{(i)}/\epsilon_{mn}^{(1)}$ constants. En effet, si les interactions aux différentes portées évoluaient différemment avec la composition locale, on pourrait dans certains cas stabiliser des phases ordonnées à basse température qui n'ont à ce jour pas été observées expérimentalement.

Les énergies de mélange de la solution solide sont ajustées sur les calculs *ab initio* SQS PWSCF-PAW et SIESTA-NC par un polynôme de Redlich-Kister [229]. Ce formalisme, largement répandu dans la communauté CALPHAD, permet une expression analytique simple, continue et dérivable plusieurs fois de l'énergie de mélange. On ne pose pas ici la problématique de la définition de la concentration locale puisqu'en champ moyen sur site la composition locale est assimilée à la composition nominale. Ce travail peut être comparé à celui de Caro et al. dans lequel les énergies d'interaction sont également dépendantes de la concentration locale [214, 230].

Nous considérons un alliage binaire $\mathrm{Fe}_{x_{Fe}}\mathrm{Cr}_{x_{Cr}}$ sans défaut. Afin de simplifier les écritures, on notera dorénavant $x_{Cr} = 1 - x_{Fe} \equiv x$.

L'énergie de mélange s'écrit :

$$\Delta E_{mix} = -x\,(1-x)\sum_{p=0}^{n} L^{(p)}\,(1-2x)^p \tag{3.26}$$

où n est l'ordre de la paramétrisation, et $L^{(p)}$ est le paramètre d'interaction de l'ordre p qui a la forme :

$$L^{(p)} = a^{(p)} + b^{(p)}T \tag{3.27}$$

et qui dépend de la température. Les calculs *ab initio* étant à 0 K, $b^{(p)} = 0$, $\forall p$. La meilleure paramétrisation de $\sum_{p=0}^{n} L^{(p)}\,(1-2x)^p$ est telle que :

$$\Delta E_{mix} = -x\,(1-x)\,\Omega\,(x)$$

avec

$$\Omega\,(x) = (x-\alpha)\left(\beta x^2 + \gamma x + \delta\right) \tag{3.28}$$

2. Il n'est pas nécessaire de décrire ici la paramétrisation des énergies de paires homo-atomiques car les propriétés thermodynamiques de volume sont entièrement déterminées par les $V_i = 1/2\left(\epsilon_{FeFe}^{(i)} + \epsilon_{CrCr}^{(i)} - 2\epsilon_{FeCr}^{(i)}\right)$. Nous reviendrons sur leur paramétrisation sur les énergies cohésion des éléments purs dans le chapitre 3.

où les valeurs des paramètres α, β, γ et δ pour les paramétrisations PWSCF-PAW et SIESTA-NC sont indiquées dans le tableau 3.1 pour une expression de l'énergie d'ordre Ω en eV.

	PWSCF-PAW	SIESTA-NC
α	0.07	0.16
β	-2.2883	-2.3481
γ	4.43903	4.38102
δ	-2.48044	-2.48041

TABLE 3.1 – *Paramètres de dépendance en concentration de l'énergie d'ordre* $\Omega(x) = (x-\alpha)\left(\beta x^2 + \gamma x + \delta\right)$ *ajustés sur les calculs* ab initio *d'énergie de mélange dans les approximations PWSCF-PAW et SIESTA-NC.*

Les énergies de mélange à 0 K correspondant aux paramétrisations PWSCF-PAW et SIESTA-NC sont représentées sur la figure 3.7 et comparées à l'énergie de mélange de la solution régulière déjà représentée sur la figure 3.6.

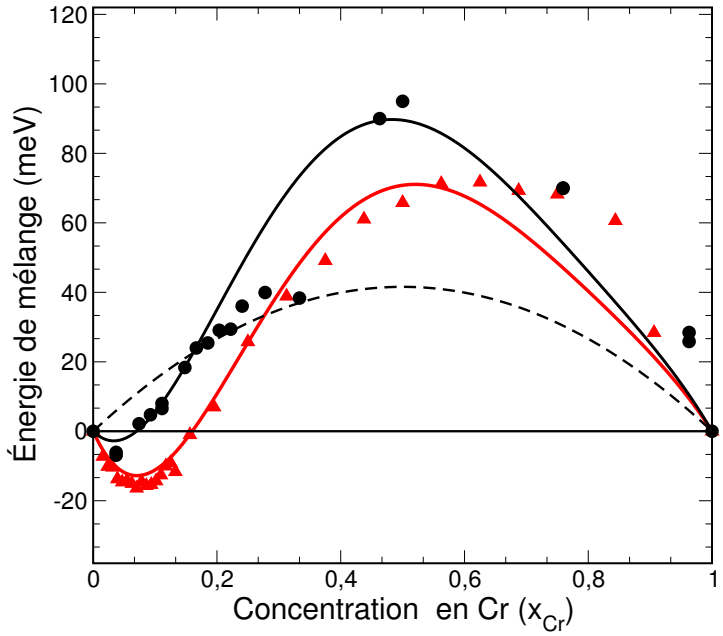


FIGURE 3.7 – *Les symboles noirs (rouges) représentent les énergies de mélange de solutions solides quasi-aléatoires (SQS) calculées dans les approximations PWSCF-PAW (SIESTA-NC). L'ajustement de Redlich-Kister de ces énergies de mélange sont en traits pleins. La solution régulière décrite au paragraphe 3.2.5 est en trait pointillé.*

La dépendance en concentration permet d'obtenir une énergie de mélange dont la variation est non-symétrique. Celle-ci est négative pour $x < 0.07$ (PWSCF-PAW) ou 0.16 (SIESTA-NC), puis positive. Le maximum de ΔE_{mix} est dans le cas PWSCF-PAW à $x = 0.48$ et 0.089 eV, et dans le cas SIESTA-NC pour $x = 0.52$ et 0.071 eV.

Les énergies de paires homo-atomiques sont déduites des propriétés des éléments purs et ne sont pas fonction de la concentration. L'équation

3.15 permet alors de déduire les énergies de paires hétéro-atomiques de l'énergie d'ordre Ω et des énergies de paires homo-atomiques :

$$\epsilon^{(1)}_{FeCr} = -\frac{\Omega(x)}{\sum_i Z^{(i)}\eta^{(i)}} + \frac{\epsilon^{(1)}_{FeFe} + \epsilon^{(1)}_{CrCr}}{2} \tag{3.29}$$

où

$$\eta^{(i)} = \frac{\epsilon^{(i)}_{mn}}{\epsilon^{(1)}_{mn}} \tag{3.30}$$

Pour exemple, dans le cas d'un modèle aux premiers voisins seulement, on trace $V^{(1)}$ en fonction de la concentration en chrome x sur la figure 3.8 pour les ajustements PWSCF-PAW et SIESTA-NC de l'énergie d'ordre.

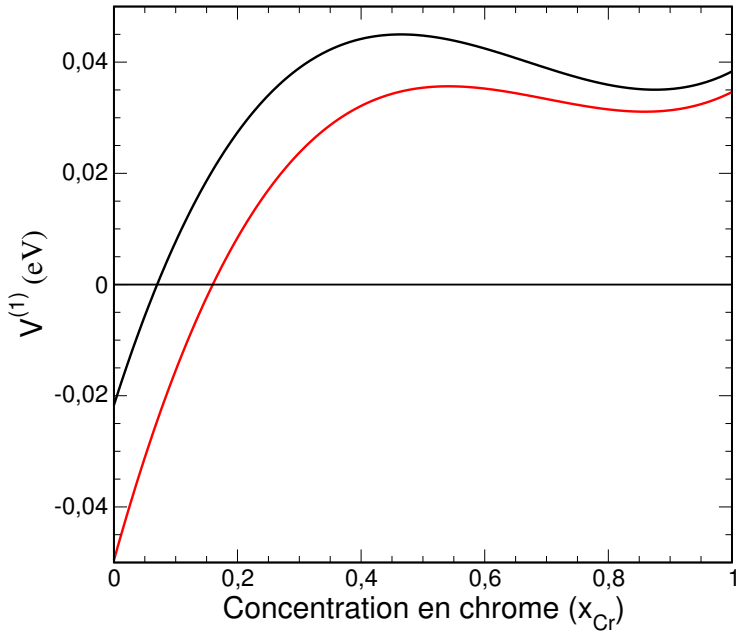


Figure 3.8 – $V^{(1)} = 1/2\left(\epsilon^{(1)}_{FeFe} + \epsilon^{(1)}_{CrCr} - 2\epsilon^{(1)}_{FeCr}\right)$ *en fonction de la concentration locale en chrome x déduite de l'énergie d'ordre* $\Omega(x)$ *ajustée sur les calculs* ab initio *PWSCF-PAW (en noir) et SIESTA-NC (en rouge) dans le cas d'un modèle aux premiers voisins seulement.*

On observe sur la figure 3.8 qu'il est favorable de créer des paires hétéro-atomiques par rapport à des paires homo-atomiques pour des concentrations x inférieures à 0.07 pour la paramétrisation PWSCF-PAW et 0.16 pour la paramétrisation SIESTA-NC, en lien avec le changement de signe de l'énergie de mélange calculé *ab initio* à 0 K. On observe également un changement de signe de la dérivée seconde de $\epsilon^{(1)}_{FeCr}$ autour de $x = 0.9$ dont les conséquences seront discutées dans la suite du manuscrit. Notons cependant que les énergies de mélange calculées *ab initio* dans le domaine de concentration riche en chrome sont moins nombreuses qu'à l'autre extrémité du diagramme de phases. L'ajustement de Redlich-Kister y est en conséquence moins précis.

3.2.4 Compositions locales ou globales en champ moyen de point

Dans l'approximation de champ moyen de point, la probabilité d'occupation de chaque site du réseau est égale à la composition globale (nominale) du système. On perd donc dans cette approche toute information locale. Elle ne permet pas de décrire l'ordre à courte distance d'une solution solide puisque les probabilités de trouver un élément sur chacun des sites ne dépend pas de son environnement mais seulement de la concentration globale.

Dans l'ensemble canonique, associer composition locale et composition nominale est incompatible avec la notion de démixtion où localement les atomes d'un même type précipitent pour que la concentration locale soit égale à la limite de solubilité. Dans cet ensemble, le diagramme de phases sera donc différent de celui obtenu dans l'ensemble grand-canonique et ne vérifiera pas la règle du bras de levier. C'est une des raisons, en plus des difficultés numériques décrites en annexe C.2, pour lesquelles nous avons réalisés les calculs de diagrammes des phases dans l'ensemble grand-canonique.

Grâce aux simulations Monte Carlo que l'on présente dans la suite du chapitre, on vérifie l'effet de la dépendance en concentration globale de l'énergie d'ordre sur le diagramme de phases.

3.2.5 Conséquences sur le diagramme de phases de la dépendance en concentration locale de l'hamiltonien

Pour une énergie d'ordre Ω donnée par l'équation 3.28, les limites de solubilité déduites de l'expression 3.22 sont :

$$T(x) = \frac{1}{k_B \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)} \left((1-2x)\,\Omega(x) + x(1-x)\,\frac{d\Omega(x)}{dx} \right) \tag{3.31}$$

où

$$\frac{d\Omega(x)}{dx} = 3\beta x^2 + 2(\gamma - \alpha\beta)\,x + \delta - \alpha\gamma \tag{3.32}$$

Ces expressions permettent de déduire, par la construction géométrique de la tangente commune, les limites de solubilité α–α' présentées dans la figure 3.9.

Les limites de solubilité ne sont plus symétriques. On observe une large solubilité d'environ 10 % Cr dans Fe à 0 K. À l'autre extrêmité du diagramme de phases, Fe est insoluble dans Cr.

On observe également un épaulement de la limite de solubilité, que ce soit pour les paramétrisation PWSCF-PAW ou SIESTA-NC, entre 70 et 90 % Cr. Autour de $x = 0.5$, la prise en compte du changement de signe de la dérivée seconde de l'énergie de d'ordre induit l'épaulement que les expérimentateurs associaient jusqu'ici à la dissymétrie de la phase σ [20, 14].

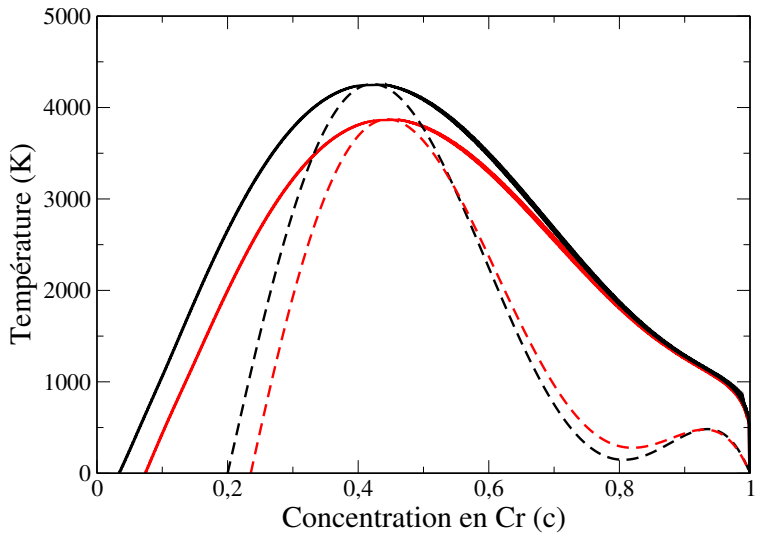


Figure 3.9 – *Diagrammes de phases en champ moyen de point déduits des modèles d'interactions de paires sur réseau rigide dépendant de la concentration ajustés sur les calculs* ab initio *PWSCF-PAW en noir et SIESTA-NC en rouge. Les limites spinodales sont en tirets pointillés.*

La limite de solubilité est dorénavant non-nulle à 0 K du côté riche en Fe, en contradiction avec le diagramme de phases de référence CALPHAD de Andersson et Sundman [14], mais en accord avec les calculs thermodynamiques de Bonny et al. [18] à partir des potentiels 2BM et CDM et de l'hamiltonien CE.

On calcule également analytiquement les limites spinodales :

$$T_{spinodal}(x) = -\frac{x(1-x)}{k_B}\left(2\Omega(x) - 2(1-2x)\frac{d\Omega}{dx} - x(1-x)\frac{d^2\Omega}{dx^2}\right) \tag{3.33}$$

où

$$\frac{d^2\Omega}{dx^2} = 6\beta x + 2\gamma - 2\alpha\beta. \tag{3.34}$$

Celles-ci sont représentées en traits pointillés longs sur la figure 3.9.

Du côté riche en Cr, la limite spinodale montre un épaulement singulier entre 70 et 90 % Cr. Celui-ci peut être relié au changement de signe de la dérivée seconde de l'énergie de paires hétéro-atomique. Ce phénomène a lieu à des températures inférieures à 500 °C, difficilement accessibles à l'expérience du fait des cinétiques lentes. C'est à notre connaissance la première fois qu'un tel comportement est proposé.

Les températures critiques calculées dans l'approximation de champ moyen de point sont de 4200 K (3800 K) à partir des paramétrisations PWSCF-PAW (SIESTA-NC). Ces températures sont bien au-dessus des températures critiques expérimentales mesurées à 1000 K environ. Les potentiels CDM et 2BM traités en champ moyen montrent le même problème de température critique trop élevée [61, 18].

Il n'est pas étonnant que les températures critiques calculées avec notre

modèle d'interactions de paires sur réseau rigide soient trop élevées. En effet, il ne tient pas compte des entropies non-configurationnelles.

3.2.6 Stratégies pour tenir compte de l'entropie non-configurationnelle

Les diagrammes de phases que nous avons calculés jusqu'ici ainsi que ceux proposés par Bonny et al. dans l'article [18] ne tiennent pas compte des propriétés thermodynamiques suivantes (au moins) :

- l'amplitude des moments magnétiques atomiques diminue quand la température augmente. Cela diminue les énergies de paires quand T augmente aux concentrations intermédiaires [74].
- l'entropie magnétique [15, 74, 73].
- l'entropie vibrationnelle [231, 30].

C'est pour ces raisons que les diagrammes de phases que nous rapportons dans le paragraphe 3.1.2 ont des températures critiques trop élevées. Pour abaisser ces dernières, nous pourrions choisir d'introduire, par exemple, à chaque température et concentration, un calcul de contribution entropique vibrationnelle dans le cadre théorique de l'approximation harmonique. Malgré tout, il n'est pas possible à notre connaissance de calculer rigoureusement toutes les dépendances en température. Obligé d'introduire une paramètre ajustable relié à la température, nous le choisissons toujours dans le même esprit : le plus simple possible. Cela nous permet de toujours contrôler au mieux le modèle, de pouvoir y revenir facilement (contrairement à un potentiel EAM par exemple). À défaut de pouvoir être rigoureux, nous choisissons donc de compenser toutes les entropies non-configurationnelles en donnant à l'énergie d'ordre une dépendance linéaire en température. Cela nous permet de plus de ne pas impacter l'efficacité numérique du modèle.

3.2.7 Dépendance en température

Pour conserver la simplicité du modèle de Redlich-Kister, nous donnons une simple dépendance linéaire en température à l'énergie d'ordre Ω. Il s'agit du plus bas développement de Landau réalisable. L'énergie d'ordre s'exprime dorénavant :

$$\Omega\left(c,T\right)=\Omega\left(c\right)\left(1-\frac{T}{\Theta}\right) \tag{3.35}$$

où Θ est une température en Kelvin ajustée sur la température critique expérimentale d'environ 960 K. Cela revient à donner une dépendance en température aux énergies de paires. On trouve :

$$\Theta_{PWSCF-PAW} = 1480\,\mathrm{K} \tag{3.36}$$

$$\Theta_{SIESTA-NC} = 1520\,\mathrm{K} \tag{3.37}$$

Le diagramme de phases correspondant est représenté sur la figure 3.10 pour la paramétrisation PWSCF-PAW de l'énergie d'ordre. Notons

qu'il ne s'agit pas d'une simple homotéthie du diagramme de phases de la figure 3.9 correspondant à l'hamiltonien indépendant de la température car l'entropie de mélange ΔS_{mix} reste indépendante de la température.

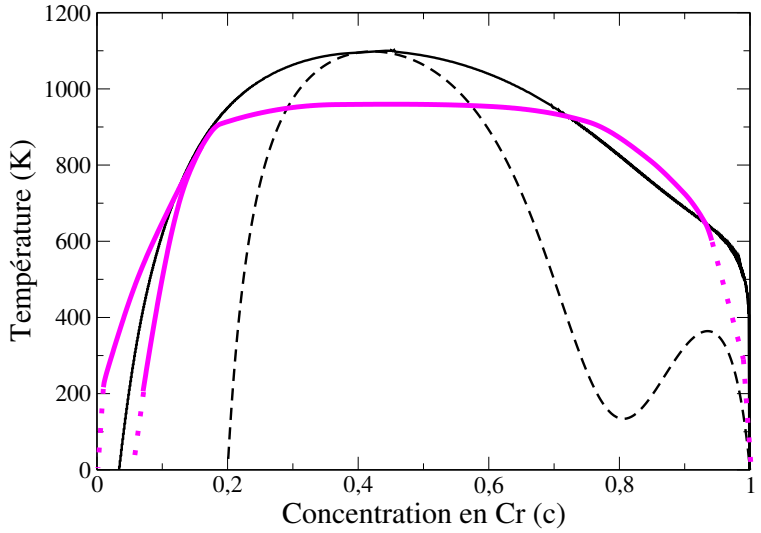


Figure 3.10 – *En trait plein noir, le diagramme de phases correspondant à la paramétrisation PWSCF-PAW de l'énergie de mélange, calculé en champ moyen de point, tenant compte de la dépendance en concentration de l'énergie d'ordre et de la correction en température. Les limites spinodales sont représentées en tirets pointillés noirs. En traits pleins magenta, on représente les limites de solubilité inférieures et supérieures proposées par Xiong et al. sur la base d'une revue des données expérimentales [19]. Les extrapolations des limites de Xiong et al. à basse température sont en traits pointillés magenta.*

Le diagramme de phases de la figure 3.10 est semblable à celui décrit au paragraphe 3.2.3 ci-dessus. La limite de solubilité à 0 K du côté riche en Fe est 0.04. Fe n'est pas soluble dans Cr à 0 K, et la limite de solubilité monte de façon très raide avec la température. La température critique calculée en champ moyen est d'environ 1100 K. Ces résultats sont en bon accord avec les compilations expérimentales de Xiong et al. [19] et de Bonny et al. [18].

On observe toujours un épaulement des limites spinodales entre 70 et 90 % Cr lié au changement de signe de la dérivée seconde de l'énergie de paire hétéro-atomique dans ce domaine de concentration. Aucune mesure expérimentale n'a jamais mis en évidence un tel comportement dans le système fer-chrome car s'ils apparaissaient, ce serait à des températures telles que l'équilibre serait atteint en plusieurs années ou décennies ...

De nombreuses mesures expérimentales ont cependant été réalisées entre 650 et 800 K afin de déterminer les limites de décomposition spinodales. Ces mesures ont été très récemment compilées par Xiong et al. [19] et nous les comparons à notre diagramme de phases dans la figure 3.11.

On ne peut définir de limite nette entre les régimes de germination–croissance–coalescence et de décomposition spinodale. La transition entre ces deux régimes est continue, de part et d'autre de la limite spinodale

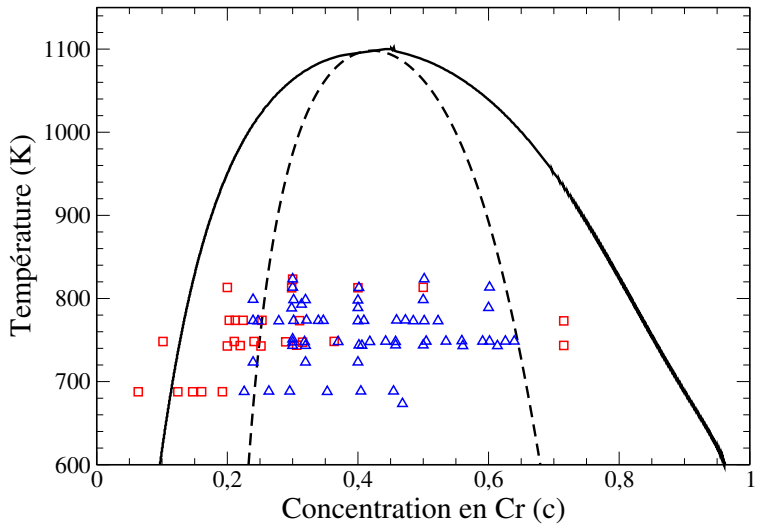


FIGURE 3.11 – *Limites de solubilité $\alpha - \alpha'$ (trait noir) et limites spinodales (pointillés noirs) calculées en champ moyen à partir de notre modèle. Les mesures expérimentales montrant un régime de démixtion par (en rouge) germination–croissance–coalescence et (en bleu) décomposition spinodale. Les données expérimentales sont compilées par Xiong et al. [19]. Se référer à cet article pour le détail expérimental.*

représentée en pointillés dans la figure 3.11. En conséquence, nos limites spinodales sont très satisfaisantes dans ce domaine de température.

3.3 Comparaison avec les simulations Monte Carlo

Les simulations Monte Carlo permettent d'échantillonner de manière exacte l'espace des phases des systèmes de taille finie, aux incertitudes numériques près. On peut donc en déduire le diagramme de phases le plus exact numériquement possible du système décrit par l'hamiltonien présenté au paragraphe 3.2. On vérifie ainsi les résultats de champ moyen présentés ci-dessus.

En champ moyen de point, la concentration est homogène et le diagramme de phases d'un système à tendance à la démixtion ne dépend que de l'énergie d'ordre. Dans les simulations Monte Carlo, deux portées sont à distinguer : celle pour le calcul de la concentration locale et celle des interactions.

3.3.1 Définition de la concentration locale

Nous définissons dans l'annexe D l'algorithme que nous proposons pour définir la concentration locale. La zone à considérer s'étale sur les i premières sphères de coordinations des atomes dont nous calculons l'énergie de paire. Nous montrons dans l'annexe D que le choix de la taille de cette zone a des conséquences critiques sur l'efficacité numérique des calculs. Pour exemple, nous illustrons sur la figure 3.12 l'ensemble des sites (en rouge) à considérer pour le calcul de la concentration locale au-

tour des sites bleus lorsque le calcul de la concentration locale se fait sur les deux premières sphères de coordination ($i = 2$) pour deux sites bleus deuxièmes voisins.

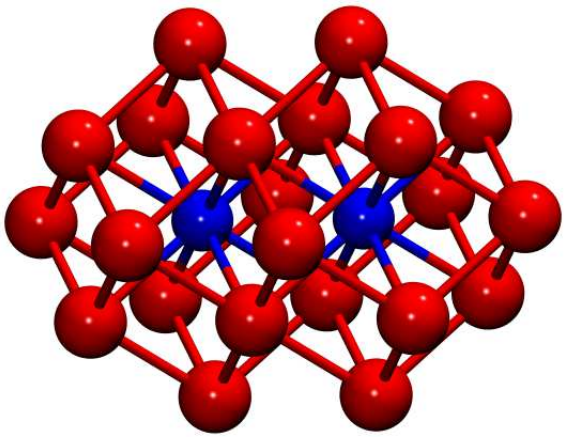


Figure 3.12 – *Dans le cas illustré ici, l'interaction de la paire AB (sphères bleues) dépend de la composition moyenne mesurée sur l'ensemble des sites 1ers et 2e voisins (sphères rouges).*

Dans la suite du manuscrit, on notera la concentration locale simplement x. Ce n'est pas en contradiction avec la notation utilisée pour les calculs de champ moyen de point puisque la concentration locale y était égale à la concentration globale. On définit en fait x comme la concentration locale, que ce soit en champ moyen ou en Monte Carlo.

Quand un système tend à la démixtion, le diagramme de phases ne dépend que de l'énergie d'ordre totale Ω, somme des $V^{(i)}$ sur l'ensemble des voisins i. Il faut cependant décider de la répartition de l'énergie sur chacune de ces sphères de coordination, c'est-à-dire définir les valeurs des $\eta^{(i)}$ définis au paragraphe 3.30. C'est également en annexe E que nous discutons ce point. En conclusion de cette annexe, nous choisissons $\eta^{(i)}$ égal au rapport entre d'une part la distance entre i^{e} voisins et d'autre part la distance entre premiers voisins.

Le principe des simulations Monte Carlo telles que nous les implémentons est rappelé succinctement en annexe C. Ces simulations se font dans l'ensemble semi-grand-canonique, ce qui permet une estimation précise des limites de solubilité dont nous détaillons la méthodologie en annexe C.2.

3.3.2 Paramètres des simulations Monte Carlo

Tous les calculs Monte Carlo sont réalisés en conditions périodiques. Les super-cellules contiennent typiquement 10^5 atomes. Les effets de taille de la super-cellule de calcul sont toujours vérifiés.

On observe qu'environ 10^4 pas Monte Carlo (échanges ou permutations selon l'ensemble thermodynamique) acceptés par atome permettent d'atteindre la solution stationnaire (voir annexe C).

3.3.3 Influence de la portée des interactions

Nous discutons ici et évaluons l'influence de la portée des interactions sur les diagrammes de phases déduits des simulations Monte Carlo. Les limites de solubilité calculées à partir des énergies d'ordre Ω ajustées sur les calculs *ab initio* SQS PWSCF-PAW sont représentées sur la figure 3.13 pour des portées aux deuxièmes et cinquièmes voisins ainsi que pour une portée infinie (la concentration locale est alors égale à la concentration globale du système). L'hamiltonien utilisé ne dépend pas de la température car les différences sont trop faibles entre les trois portées présentées pour être perceptibles une fois la correction en température prise en compte. On présente également le diagramme de phases pour une portée aux deuxièmes voisins avec l'hamiltonien dépendant de la température.

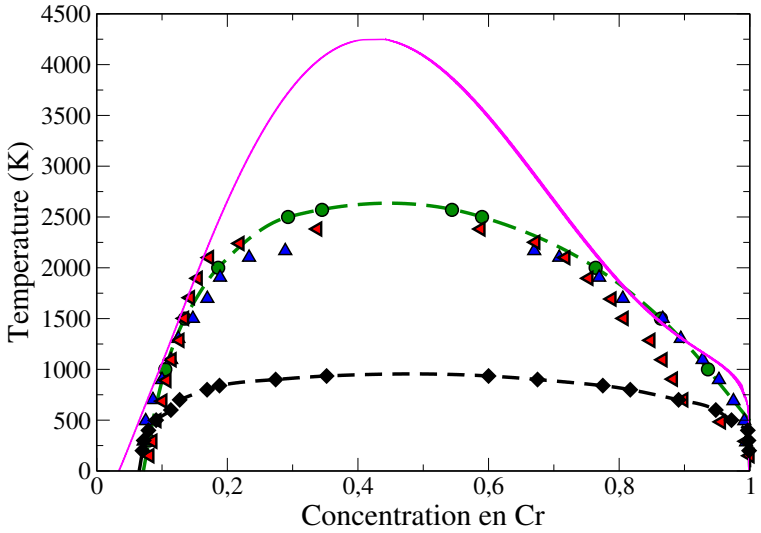


FIGURE 3.13 – *Limites de solubilité déduites des simulations Monte Carlo pour une énergie d'ordre Ω ajustée sur les résultats* ab initio *PWSCF-PAW avec différentes portées d'interaction. (bleu) aux deuxièmes voisins soit $i = 2$, (rouge) aux cinquièmes voisins, soit $i = 5$, et (vert) pour une composition locale assimilée à la composition globale. Les points correspondent aux résultats des simulations Monte Carlo. Le diagramme de phases tenant compte de la correction en température aux deuxièmes voisins est représenté en noir. Celui issu des calculs de champ moyen de point sans correction en température est en trait continu magenta.*

La portée des interactions n'a pas d'influence très forte sur les limites de solubilité calculées. La température critique augmente légèrement avec la portée des interactions. Les résultats aux troisièmes et quatrièmes voisins ($i = 3$ et 4), qui ne sont pas représentés sur la figure 3.13 pour plus de lisibilité, suivent également cette tendance. Théoriquement, le champ moyen de point devient exact quand la portée des interactions tend vers l'infini. Il est donc rassurant qu'en augmentant la portée des interactions les résultats Monte Carlo se rapprochent des résultats en champ moyen. Cependant, la température critique calculée en Monte Carlo en assimilant compositions locales et globales (≈ 2600 K) est inférieure d'environ 38 % à celle calculée en champ moyen (en magenta) sans correction en tempéra-

ture ($\approx$ 4200 K). C'est une différence supérieure à la différence classique entre champ moyen de point et Monte Carlo.

Du côté riche en Fe, la figure 3.13 montre des limites de solubilité calculées à 0 K de l'ordre de 7 % Cr. Les limites de solubilité ajustées sur les résultats SIESTA-NC sont d'environ 16 % Cr. À très basse température ($T < 500$ K), la solubilité calculée de Fe dans Cr est nulle.

Les températures critiques calculées avec l'hamiltonien indépendant de la température varient d'environ 2300 K aux deuxièmes voisins à 2600 K quand la composition locale est assimilée à la composition globale. En désaccord avec les mesures expérimentales, les température critiques présentées sur la figure 3.9 sont trop élevées d'un facteur deux à trois, selon la portée des interactions. Ce problème de température critique est similaire à celui exposé par Malerba, Bonny et al. [61, 18] quant aux diagrammes de phases calculés avec les potentiels CDM et 2BM.

Afin de baisser la température critique de notre modèle énergétique, nous donnons la même dépendance en température à l'énergie d'ordre Ω qu'en champ moyen de point. Le diagramme de phases déduit des simulations Monte Carlo avec la paramétrisation PWSCF-PAW corrigé en température est reproduit sur la figure 3.13. La température critique est dorénavant de 950 K, en accord avec les résultats expérimentaux.

3.3.4 Comparaison champ moyen – Monte Carlo pour les modèles

On représente sur la figure 3.14 les limites de solubilité calculées en champ moyen de point et en Monte Carlo, avec des interactions aux deuxièmes voisins et l'hamiltonien dépendant à la fois de la concentration et de la température.

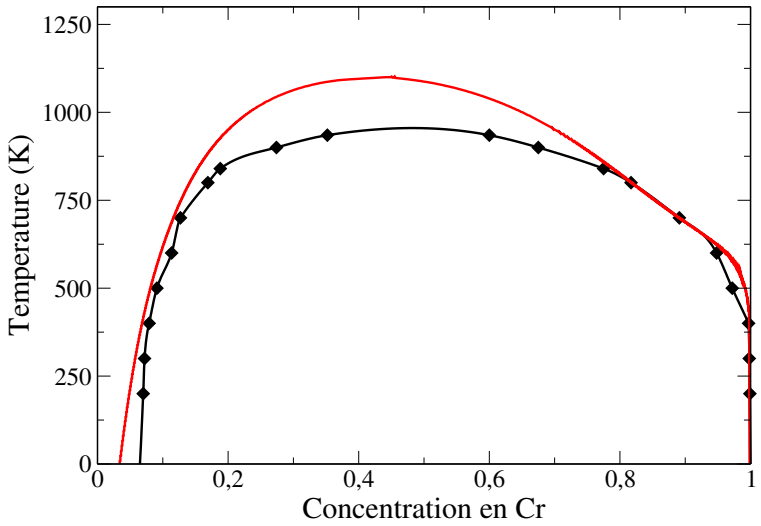


Figure 3.14 – *Limites de solubilité calculées en champ moyen de point (en rouge) et en Monte Carlo aux deuxièmes voisins (en noir) avec l'hamiltonien dépendant à la fois de la concentration et de la température. La paramétrisation utilisée est PWSCF-PAW. Les losanges correspondent aux résultats des simulations Monte Carlo.*

Nous décrivions ci-dessus que sans la correction en température, le décalage entre Monte Carlo et champ moyen est d'environ 38 %, ce qui est très supérieur au décalage habituel [226]. Avec la correction en température, la température critique calculée en champ moyen est de 1100 K. Elle est d'environ 950 K en Monte Carlo. La différence est de 14 %, en accord avec les résultats théoriques de Fontaine [226].

3.4 Comparaison avec l'expérience et les autres modèles énergétiques

3.4.1 Comparaison avec les limites de solubilité proposées par Xiong et al. et Bonny et al.

Sur la figure 3.15, on compare le diagramme de phases calculé en champ moyen ainsi qu'en Monte Carlo avec les limites de solubilité proposées par Xiong et al. [19] et Bonny et al. [18] dans leurs revues critiques des résultats expérimentaux.

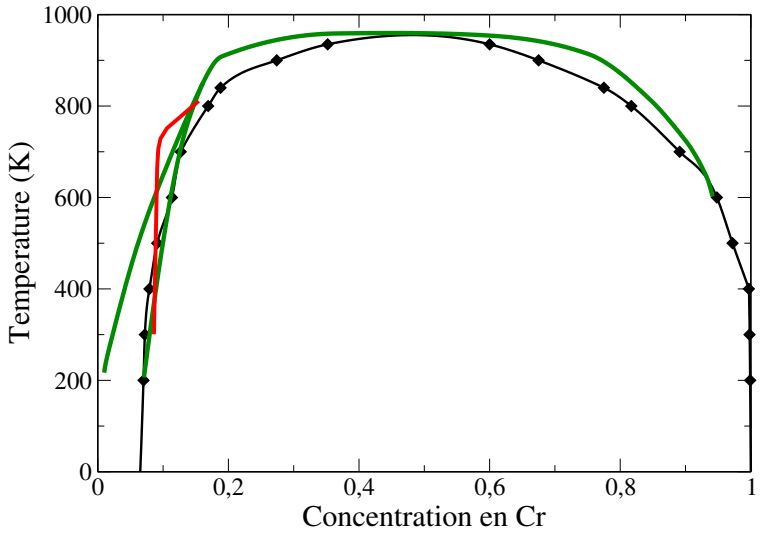


FIGURE 3.15 – *Limites de solubilité $\alpha - \alpha'$ déduites des simulations Monte Carlo (en noir). Les bornes inférieures et supérieures proposées par Xiong et al. [19] sont en vert. La limite proposée par Bonny et al. [18] tenant compte des expériences sous irradiation est en rouge.*

Notre modèle est en accord qualitatif avec ces deux études. La solubilité du chrome dans le fer est large. À 250 K, Xiong et al. considèrent qu'elle devrait être comprise entre 1 et 7 % Cr. Les limites déduites de notre hamiltonien montrent 5 (7) % Cr en champ moyen (Monte Carlo). La température critique est légèrement surévaluée en champ moyen d'environ 15 %, ce qui est classique avec ce type de traitement statistique. La solubilité du fer dans le chrome est inférieure à 1 % jusqu'aux températures supérieures à 600 K. À température nulle, la solubilité de chrome dans Fe calculée est de 3 % en champ moyen et 6 % en Monte Carlo.

3.4.2 Comparaison avec les autres modèles énergétiques

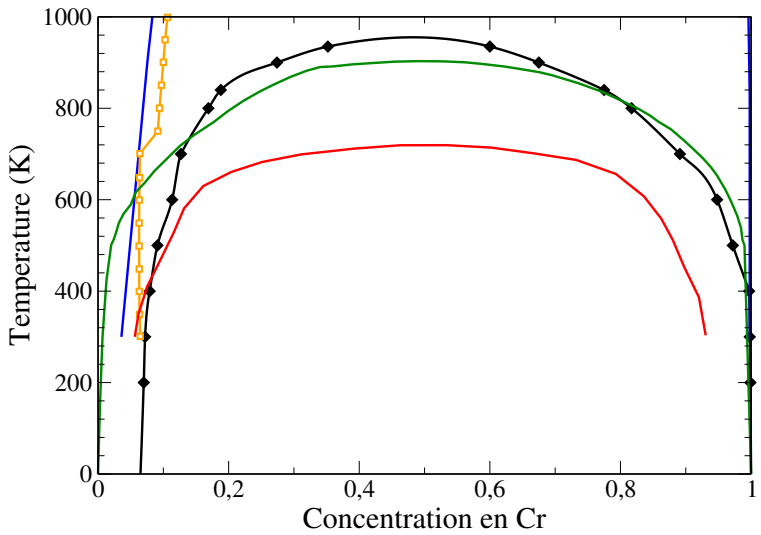


Figure 3.16 – *Limites de solubilité α–α' (points et traits noirs) de nos simulations Monte Carlo avec le modèle aux deuxièmes voisins dépendant de la concentration locale et de la température. (orange) développement en amas magnétiques de Lavrentiev, Dudarev et al. [64, 18]. (rouge) potentiel 2BM d'Olsson et al. [69, 121, 61] tenant compte de l'entropie de vibration[232]. (bleu) potentiel CDM de Caro et al. [214, 61] tenant compte de l'entropie de vibration [232]. (vert) paramétrisation CALPHAD d'Andersson et Sundman [14].*

Les limites de solubilité α–α' dans l'ensemble du domaine de concentration calculées avec les modèles CDM [214], 2BM [213, 121], développements en amas [64], CALPHAD d'après Andersson et Sundman [14] sont représentées dans la figure 3.16. Elles sont comparées avec les limites de solubilité que nous calculons par simulations Monte Carlo avec le modèle aux deuxièmes voisins dépendant de la concentration locale et de la température. Notre modèle reproduit au mieux à la fois la température critique d'environ 950 K, une solubilité non nulle du chrome dans le fer α' ainsi qu'une solubilité nulle du fer dans le chrome α.

Un focus sur le côté riche en fer du diagramme de phases d'après les mêmes auteurs mais aussi dans l'approximation de la solution régulière et à partir de notre modèle sont comparées dans la figure 3.17. Les limites de solubilité expérimentales mesurées par spéctroscopie Mössbauer après des recuits longs de Kuwano [58] et de Dubiel et Inden [25] sont également indiquées. Nous choisissons de ne pas représenter les mesures expérimentales sous irradiation car l'influence de l'irradiation sur les limites de solubilité fait débat [18, 19] (on peut penser en particulier à des effets de désordre balistiques induits par les collisions nucléaires, où à des phénomènes de ségrégation induite par l'irradiation, sous l'effet de couplage entre flux de défauts et flux d'espèces chimiques).

Le domaine biphasé calculé par Andersson et Sundman [14] dans l'approche CALPHAD est très proche de celui d'une solution régulière. Ces deux modèles sont incompatibles avec les récentes mesures expérimen-

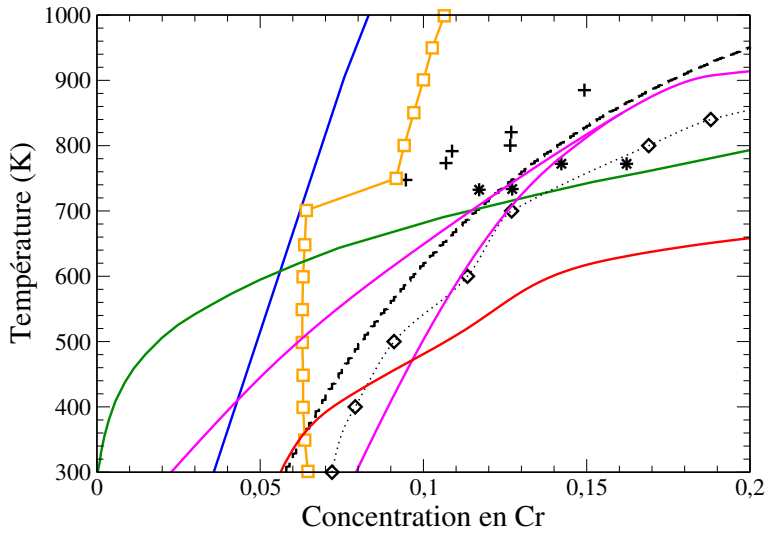


FIGURE 3.17 – *Limites de solubilité calculées à partir des modèles (orange) développements en amas [64, 18] d'après Bonny et al. [18], (rouge) potentiels 2BM [69, 121, 61, 232], (bleu) potentiels CDM [214, 61, 232], (vert) CALPHAD [14], (traits pointillés noirs et losanges noirs) notre modèle dans l'approximation de champ moyen de point, (trait pleins et carrés noirs) notre modèle par simulations Monte Carlo. On représente également les limites de solubilité expérimentales d'équilibre de Kuwano [58] (croix noires) et de Dubiel et Inden [25](étoiles noires). (traits magenta) limites de solubilité proposées par Xiong et al. après lecture critique des données expérimentales de la littérature [19].*

tales et les calculs *ab initio* du côté riche en fer. Le domaine biphasé calculé par Bonny et al. [18] à partir des potentiels 2BM [69, 121] et CDM [214] est trop stable en température : il y a un facteur deux entre la température critique expérimentale et la température critique déduite des modèles. Le potentiel 2BM produit une énergie de mélange symétrique (négative également du côté riche en chrome), ce qui induit une trop grande solubilité de Fe dans Cr. Le développement en amas classique de Lavrentiev et al. [64] semble également mener à une température critique trop élevée.

Comme on peut l'observer sur la figure 3.17 notre modèle est en accord quantitatif avec les mesures expérimentales. Il est en accord avec les revues expérimentales de Xiong et al. [19] et Bonny et al. [18]. Il semble meilleur que les modèles proposés précédemment pour reproduire des limites de solubilité $\alpha - \alpha'$.

Les autres modèles conservent tout de même d'autres avantages : les potentiels EAM permettent des calculs tenant compte des lacunes et interstitiels, par exemple pour les simulations incluant des dislocations. Il n'y a cependant pas de frein théorique à l'intégration des lacunes et interstitiels dans notre modèle. Les modèles CALPHAD permettent quant à eux de modéliser la lacune de miscibilité, mais aussi d'intégrer les phases σ, γ ou liquides, c'est à dire de calculer le diagramme de phases complet du système. L'approche CALPHAD n'est cependant pas atomistique et ne

permet de plus que l'étude des propriétés à l'équilibre. Il s'agit d'utiliser le modèle adéquate au système que l'on veut étudier.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons comparé l'ensemble des modèles énergétiques proposés dans la littérature. Afin de reproduire les résultats *ab initio*, les modèles les plus récents introduisent un nouveau degré de liberté : la variation du moment magnétique atomique en fonction de l'environnement chimique local. Ce modèle semble reproduire les propriétés essentielles de l'alliage à 0 K mais est numériquement coûteux pour calculer le diagramme de phases, les isothermes de ségrégation ou des cinétiques.

Nous développons un hamiltonien léger, ajusté sur les calculs *ab initio* présentés dans le chapitre 2 et sur les limites de solubilité expérimentales à haute températures. Il s'agit d'un modèle d'interactions de paires aux deuxièmes voisins sur réseau rigide. Nous choisissons de donner aux interactions Fe–Fe et Cr–Cr des énergies constantes, alors que nous donnons à l'interaction Fe–Cr une dépendance en concentration que nous ajustons par un polynôme de Redlich-Kister sur les énergies de mélange calculées *ab initio* à 0 K.

L'entropie de configuration est correctement prise en considération, mais notre modèle est sur réseau rigide et il n'y a pas de degré de liberté lié au moment magnétique. Les termes non-configurationnels d'entropies vibrationnelle et magnétique sont cependant pris en compte indirectement par une dépendance en température de l'énergie d'ordre ajustée sur la température critique expérimentale.

Nous commençons par traiter statistiquement cet hamiltonien en champ moyen de point. Cela permet d'extraire le maximum d'information analytique du modèle. Les limites de solubilité sont en excellent accord avec les compilations les plus récentes des mesures expérimentales. Les limites spinodales sont également en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons également déduit de cet hamiltonien les limites de solubilité par simulations Monte Carlo semi-grand-canoniques. Nous montrons que la portée des interactions n'a pas de conséquences importantes sur le diagramme de phases. De même, le volume sur lequel est calculée la concentration locale a des conséquences critiques sur l'efficacité des calculs mais a peu d'influence sur les limites de solubilité. Ce volume doit être assez étendu pour contenir un nombre d'atomes suffisant pour reproduire le changement de signe de l'énergie de mélange. Le diagramme de phases calculé est en accord très satisfaisant avec l'expérience. La température critique est de 940 K. La solubilité du chrome dans le fer est de l'ordre de 7 % à 0 K. À cette même température, la solubilité du fer dans le chrome est nulle. La limite de solubilité α' de Fe dans Cr reste très faible sur un large domaine de température, alors que la limite α dépend plus nettement de la température.

Par une comparaison avec les simulations Monte Carlo, nous montrons qu'un traitement statistique de champ moyen de point de cet hamiltonien est raisonnable. La température critique est supérieure de 14 % à la température critique déduite des simulations Monte Carlo, ce qui est en accord avec le décalage théorique dû à la mauvaise prise en compte en champ moyen de l'entropie de configuration à haute température. Sans la correction en température, ce décalage est cependant bien plus important (de l'ordre de 38 %).

Ces résultats de champ moyen de point comme de Monte Carlo sont en accord avec les limites de solubilité proposées récemment par Bonny et al. [18] ainsi que Xiong et al. [19] à la suite d'une compilation des données expérimentales de la littérature. On peut donc envisager d'utiliser ce modèle pour le calcul d'isothermes de ségrégation et ainsi prévoir les profils de concentration des surfaces libres de l'alliage.

Ségrégation de surfaces

4

Les propriétés d'une surface sont fondamentalement corrélées à la composition chimique de la surface à l'échelle nanométrique. Celle-ci peut être très différente de la composition volumique de l'alliage. En catalyse hétérogène, par exemple, ce sont ces propriétés chimiques uniques des surfaces qui sont utilisées pour accélérer des réactions chimiques [233]. Les interfaces sont aussi les premières barrières face à la corrosion. Ce sont elles qui réagissent avec le milieu. Dans le contexte nucléaire, les surfaces libres et joints de grains sont le lieu de la ségrégation induite par irradiation. Les défauts créés en volume par l'irradiation neutronique vont s'annihiler en surface, créant un flux qui se couple à la diffusion d'autre élements. L'objectif de ce chapitre est d'utiliser le modèle énergétique proposé au chapitre précédent et les calculs *ab initio* du chapitre 2 afin de calculer des isothermes de ségrégation. Il s'agit donc de prédire la composition des surfaces en fonction de la composition volumique.

Dans cette étude, nous ne tenons pas compte de l'environnement (oxygène, hydrogène ...), du potentiel de surface, des défauts en surface, des éléments d'addition ... Il ne s'agit donc pas d'expliquer l'oxydation.

Nous abordons ce chapitre par une présentation des modèles d'Ackland et de Ropo et al. qu'ils utilisent pour calculer des isothermes de ségrégation. Nous présentons ensuite un modèle général aux alliages binaires qui permet de différentier les différents moteurs à la ségrégation.

Nous adaptons ensuite notre modèle énergétique présenté au chapitre 3 pour qu'il tienne compte de la présence des surfaces et qu'ils reproduisent les propriétés calculées *ab initio* : énergie de ségrégation d'impureté et énergies de surface des éléments purs.

Enfin, nous décomposons dans l'approximation de champ moyen les effets de chacun des moteurs à la ségrégation de surface de l'alliage fer–chrome. Nous discutons également de l'effet de la dépendance en concentration locale de l'énergie d'ordre. Nous calculons enfin les isothermes de ségrégation des alliages fer–chrome.

4.1 Bibliographie expérimentale

Nous discutions au chapitre 2 de la difficulté des observations expérimentales sur les surfaces libres du fer et du chrome et de leurs alliages à cause de leur réactivité. Toutes ces études sont, à notre connaissance, dans l'orientation (100).

À haute température (600 K), le chrome déposé en quantité inférieure à une monocouche sur Fe (100) diffuse de 75 à 90 % vers le volume, dans les trois premiers plans de surface. Au contraire, si deux à trois mono-couches sont déposées sur Fe (100), les atomes de Cr ne diffusent plus [164].

Ces résultats sont confirmés par Pfandzelter et al. [234] qui montrent que des atomes de Cr déposés sur Fe ne diffusent que dans la première couche sous la surface (labellée $i = 1$ dans les calculs *ab initio* sur la ségrégation dans le chapitre 2). À 570 K, lorsqu'ils déposent une monocouche de Cr sur Fe (100), la concentration du plan de surface c_0 est de 45 ± 3 % Cr, et celle du deuxième plan c_1 est de 55 ± 5 % Cr. Le troisième plan a une concentration c_2 nulle. Lorsqu'ils déposent deux monocouches atomiques de Cr, $c_0 = 0.70 \pm 0.05$, $c_1 = 1.00 \pm 0.15$ et $c_2 = 0.30 \pm 0.25$. Toutes ces observations par microscopie à effet tunnel sont vérifiées par spectroscopie Auger [235, 236, 237].

4.2 Les modèles énergétiques de ségrégation dans la littérature

Le modèle d'Ackland

Nous avons déjà décrit le modèle d'Ackland [70] dans le paragraphe 3.1.3. Il s'agit d'un hamiltonien d'Ising avec deux degrés de liberté par site i du réseau rigide : une variable d'espèce ($S_i = \pm 1$ pour Fe ou Cr) et un moment magnétique atomique d'amplitude constante ($\sigma_i \pm 1$).

Ackland utilise cet hamiltonien pour calculer par simulations Monte Carlo les profils de ségrégation dans l'orientation (100). On les reproduit sur la figure 4.1.

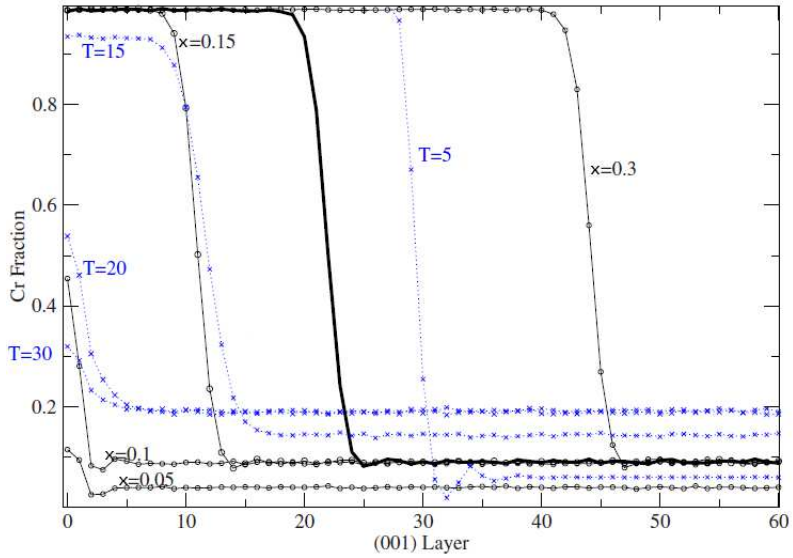


FIGURE 4.1 – *Profils de concentration à différentes concentrations volumiques x et température T. La température est en unités réduites correspondant au diagramme de phases de la figure 3.5. La température critique est environ $T_c \approx 22$. La concentration volumique (température) de référence est $x = 0.2$ ($T = 10$). Le profil de concentration en trait noir épais correspond à ces références. Les profils de concentration de couleur bleue correspondent à l'évolution du profil de concentration volumique $x = 0.2$ à différentes températures. Les traits noirs correspondent à l'évolution des profils de concentration à température fixe $T = 10$ pour différentes concentrations volumiques. Figure de Ackland [71].*

Dans le domaine monophasé α riche en fer, la surface est enrichie en chrome ($x_0\,(x_v = 0.05) \approx 0.11$ et $x_0\,(x_v = 0.1) \approx 0.46$). Dans le domaine biphasé, la précipitation de la phase α' riche en chrome a lieu préférentiellement en surface, quelles que soient la concentration et la température.

Le choix du paramètre A_N pour que T_C soit supérieure à T_N induit une énergie de cohésion du chrome inférieure à celle du fer. Dans un modèle d'interactions de paires constantes, cela signifie que l'énergie de surface du chrome est inférieure à celle du fer ($T_C/T_N > 1 \Rightarrow A_N \Rightarrow E_{coh}^{Cr} < E_{coh}^{Fe} \Rightarrow \gamma_{Cr} < \gamma_{Fe}$). Or, les calculs *ab initio* (voir le chapitre 2) montrent qu'à basse température au moins, les énergies de surface du chrome sont supérieures à celles du fer. Ainsi, du fait de la paramétrisation de l'hamiltonien 3.10 sur le rapport T_C/T_N, il est favorable énergétiquement de créer une surface de chrome plutôt qu'une surface de fer.

Dans le domaine monophasé α, c'est la répulsion entre atomes de chrome qui empêche la surface de se recouvrir de cette élément. Dans le domaine biphasé, la phase α' riche en chrome précipite préférentiellement en surface pour y diminuer le nombre d'atomes de fer. Les calculs *ab initio* montrent au contraire une énergie de surface de Cr supérieure à celle de Fe. Ainsi, si le modèle d'Ackland reproduisait les résultats *ab initio*, la phase α' précipiterait peut-être en volume.

La principale approximation de l'hamiltonien d'Ackland est l'ampli-

tude constante du moment magnétique atomique. Or, les résultats *ab initio* montrent qu'en plus de dépendre de l'environnement chimique local, le moment magnétique des atomes augmente en surface. L'intensité de cette augmentation dépend de l'espèce chimique et de l'orientation mais a toujours lieu. Les calculs *ab initio* montrent que cela induit par exemple une répulsion plus intense entre atomes de chrome dans les surfaces.

Le modèle de Ropo et al.

Ropo et al. [78] font des calculs de structure électronique d'énergie de ségrégation. Ils modélisent la surface libre (100) de l'alliage Fe–Cr par : d'une part une mono-couche atomique de concentration homogène (la surface) et d'autre part un empilement de huit mono-couches de concentration fixe (le volume). Le système est donc entièrement défini par deux concentrations : celle du plan de surface et celle du volume. En égalisant les potentiels chimiques en surface et en volume, ils déduisent la concentration de surface correspondant à chaque concentration de volume.

Ces calculs sont réalisés dans l'hypothèse d'un désordre substitutionnel parfait. La structure électronique de chaque sous-système (plan de surface / volume) est ainsi traitée dans l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Or, dans le domaine de concentration où l'alliage tend à démixer, la concentration n'est plus homogène. Cela n'a donc pas de sens physique d'y calculer des isothermes de ségrégation dans l'approximation CPA.

Ropo et al. calculent une enthalpie de mélange qui change de signe à environ 7 % Cr et dont on peut attendre une limite de démixtion à 0 K de l'ordre de 5 % Cr. L'ensemble des isothermes que les auteurs proposent au-delà de cette concentration volumique n'ont donc pas de sens.

On reproduit cependant sur la figure 4.2 ces isothermes calculées par Ropo et al. en EMTO-CPA [78] à 0, 300 et 600 K. L'entropie est prise en compte par une contribution configurationnelle uniquement.

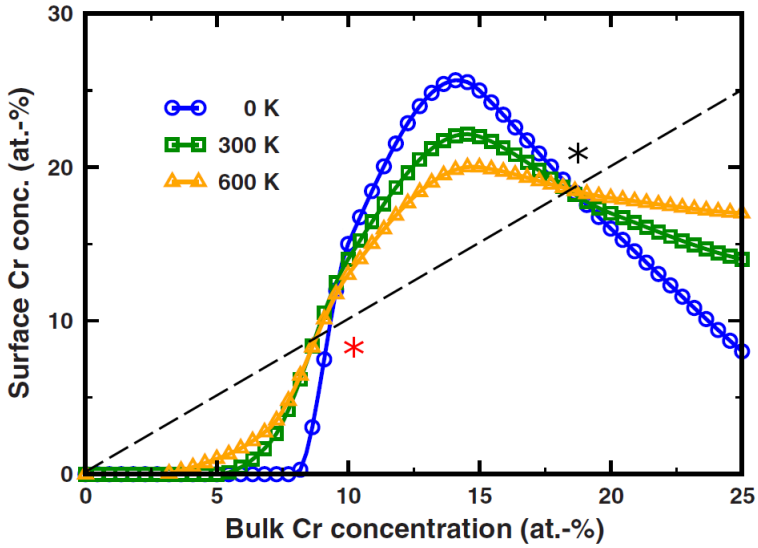


FIGURE 4.2 – *Évolution de la concentration surfacique en Cr en fonction de la concentration volumique à 0, 300 et 600 K. Les calculs sont de type DFT-GGA-EMTO-CPA. La ligne en traits pointillés correspond au cas où surface et volume ont la même concentration. Ses intersections avec les isothermes de ségrégation sont représentées par des étoiles rouges et noires. Figure de Ropo et al. [78].*

Dans une isotherme de ségrégation, il ne peut y avoir d'effet de la température où la concentration surfacique est égale à la concentration volumique dans le cas où seule l'entropie de configuration est prise en compte. C'est bien ce qu'on observe sur la figure 4.2 à la concentration indiquée par l'étoile noire. Ce n'est par contre pas le cas à l'intersection indiquée par l'étoile rouge, ce qui ne nous semble pas justifié.

Entre 0 et 5 % Cr, où ces résultats nous semblent valides, les isothermes montrent une surface très appauvrie en chrome. La concentration surfacique ne dépasse pas 1 % Cr à 0 K. Ces calculs EMTO-CPA permettent d'obtenir les énergies de surface des éléments purs à 0 K. Ils ne les indiquent pas mais celles du chrome sont supérieures à celles du fer. C'est la raison pour laquelle la surface est appauvrie en chrome.

Alliages binaires standards – le modèle classique avec interactions de paires

Le modèle le plus classique de ségrégation de surface est le modèle de Tréglia et Legrand [238]. La base de ce modèle pour un alliage $A_{1-x}B_x$ est le hamiltonien d'Ising que nous décrivons au chapitre 3 :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n,m} \epsilon_{ij}^{nm} p_i^n p_j^m \tag{4.1}$$

où ϵ_{ij}^{nm} est l'énergie d'interaction entre un atome i sur le site n et un atome j sur le site m ($i, j = A, B$). p_i^n est la probabilité d'occupation de site égale à 1 (0) si le site est (n'est pas) occupé par un atome de type i.

Pour un alliage binaire sans défaut, $p_A^n + p_B^n = 1$. On peut réécrire l'équation 4.1 avec une seule variable $p_n = p_B^n$:

$$E = E_0 + \sum_n p_n \sum_{m \neq n} (\tau_{nm} - V_{nm}) + \sum_{n,m \neq n} p_n p_m V_{nm} \tag{4.2}$$

où

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} \epsilon_{AA}^{nm},\ \tau_{nm} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{BB}^{nm} - \epsilon_{AA}^{nm} \right), \tag{4.3}$$

et

$$V_{nm} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{nm} + \epsilon_{BB}^{nm} - 2\epsilon_{AB}^{nm} \right). \tag{4.4}$$

La quantité τ_{nm} peut être reliée à la différence entre les énergies de surface des éléments A et B. V_{nm} est la différence entre les énergies des interactions de paires homo- et hétéro-atomiques qui caractérisent la tendance du système à s'ordonner ou à démixer.

Pour cette présentation du modèle, on se limite aux interactions entre premiers voisins. Si l'on fait l'hypothèse que les interactions ne sont pas modifiées en présence de la surface, alors on peut réécrire $\tau_{nm} = \tau$ et $V_{nm} = V$, ce qui permet de réécrire l'équation 4.2 en :

$$E = E_0 + (\tau - V) \sum_n p_n Z^n + V \sum_{n,m \neq n} p_n p_m \tag{4.5}$$

où Z^n est le nombre de coordination du site n.

Selon notre convention de signe, $V > 0$ (< 0) indique une tendance à l'ordre (démixtion), et $\tau < 0$ (> 0) indique que l'élément A (B) est celui de plus basse énergie de surface.

On pourrait rajouter un terme à l'équation 4.5 pour tenir compte des différences de taille entre les éléments A et B [239, 240] mais cette différence est inférieure à 1 % entre les atomes de Fe et Cr.

En champ moyen de point, les fonctions de corrélation à deux sites $\langle p_n p_m \rangle$ peuvent se factoriser en fonction des corrélations sur site $\langle p_n \rangle \langle p_m \rangle$. On peut donc écrire $\langle p_n \rangle = x_n$ et $\langle p_n \rangle \langle p_m \rangle = x_n x_m$. On choisit un modèle dans lequel x_n ne dépend pas de n. Il y a une concentration homogène dans le plan. La concentration peut être différente d'un plan parallèle à la surface à un autre. On définit donc des concentrations par plan x_p ($x_n = x_p, \forall n \in p$). $p = 0$ indique le plan de surface, $p = 1$ le premier plan sous-jacent à la surface et $p = v$ un plan de volume qui ne voit plus l'effet de la surface.

L'énergie interne du système est la somme des énergies internes dues à chaque plan :

$$\begin{aligned} E &= E_0 + N(\tau - V) \sum_p x_p \left(Z_{pp} + \sum_{\substack{k=-b,b \\ b \in \mathbb{N}^*}} Z_{pp+k} \right) \\ &\quad + NV \sum_p x_p \left(Z_{pp} x_p + \sum_{\substack{k=-b,b \\ b \in \mathbb{N}^*}} Z_{pp+k} x_{pp+k} \right) \end{aligned} \tag{4.6}$$

où N est le nombre d'atomes par plan. Z_{pp+k} est le nombre de liaisons entre les plans p et $p+k$. La portée maximale des interactions et l'orientation de la surface déterminent la valeur maximum de k. Dans le cas d'une surface (100) d'un cristal cubique centré avec des interactions aux premiers voisins seulement, il n'y a de liaisons qu'entre plans adjacents. Ainsi, dans cet exemple, la valeur maximum de k est 1.

L'entropie de configuration du système est également la somme des entropies de configuration par plan et s'écrit :

$$S = -Nk_B \sum_p \left[x_p \ln x_p + \left(1 - x_p\right) \ln \left(1 - x_p\right) \right] \tag{4.7}$$

Ce modèle étant sur réseau rigide, il néglige l'entropie de vibration. Le grand potentiel G du système s'écrit donc :

$$G = E - TS - N \sum_p x_p \Delta\mu \tag{4.8}$$

où $\Delta\mu$ est le potentiel chimique de l'alliage. Le profil de concentration d'équilibre est celui qui minimise le grand potentiel ($\frac{\partial G}{\partial x_p} = 0, \forall p$). Cela conduit au système d'équations couplées suivant :

$$\begin{aligned} \forall p, \frac{x_p}{1 - x_p} &= \exp \left\{ -\beta \left[(\tau - V) \left(Z_{pp} + \sum_{\substack{k=-b,b \\ b \in \mathbb{N}^*}} Z_{pp+k} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + V \left(Z_{pp} x_p + \sum_{\substack{k=-b,b \\ b \in \mathbb{N}^*}} Z_{pp+k} x_{pp+k} \right) \right] \right\} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Dans la pratique, on choisit un plan v à partir duquel tous les plans ont la concentration du volume. Seuls les plans de 0 à $v-1$ ont donc leur concentration libre. Cela permet d'écrire la relation suivante entre les plans de surface et de volume :

$$\frac{x_p}{1 - x_p} = \frac{x_v}{1 - x_v} \exp \left\{ -\beta \Delta E_{seg}\left(p\right) \right\} \tag{4.10}$$

où $\Delta E_{seg}\left(p\right)$ est l'énergie de ségrégation pour le plan p. Comme nous le discutons plus avant dans la suite du chapitre, nous choisissons un raccord au 20e plan avec des interactions jusqu'aux deuxièmes voisins. Afin de présenter une version simple des équations, on se place pour les équations 4.11 à 4.14 dans le cas d'un alliage cubique centré orienté (100) avec des interactions entre premiers voisins seulement et un raccord entre volume et surface au troisième plan ($x_3 = x_4 = \ldots = x_v$). Dans ce cas très simple on peut écrire ΔE_{seg} :

$$\begin{aligned} \Delta E_{seg}\left(0\right) &= -Z_{pp+1}\left(\tau - V\right) \\ &\quad +2V \left[Z_{pp}\left(x_0 - x_v\right) + Z_{pp+1}\left(x_1 - 2x_v\right) \right] && (4.11) \\ \Delta E_{seg}\left(1\right) &= 2V \left[Z_{pp}\left(x_1 - x_v\right) + Z_{pp+1}\left(x_0 + x_2 - 2x_v\right) \right] && (4.12) \\ \Delta E_{seg}\left(2\right) &= 2V \left[Z_{pp}\left(x_2 - x_v\right) + Z_{pp+1}\left(x_1 - x_v\right) \right] && (4.13) \\ \Delta E_{seg}\left(3\right) &= \Delta E_{seg}\left(4\right) = \ldots = \Delta E_{seg}\left(v\right) = 0. && (4.14) \end{aligned}$$

où les énergies de ségrégation pour la limite infiniment diluée ($\lim_{x_k \to 0, \forall k} \Delta E_{seg}(p)$) peuvent être calculées *ab initio*.

Les énergies de ségrégation définies dans les équations 4.11 à 4.14 sont la somme de deux contributions.

La première ne dépend pas de la concentration. Il s'agit du terme proportionnel au nombre de liaisons perdues par le plan en l'absence de plans supérieurs. Dans cet exemple, seul le plan 0 perd des liaisons. Ce terme est également proportionnel à la différence d'énergie de surface des deux éléments. Cet effet d'énergie de surface tend à faire ségréger l'élément de plus basse énergie de surface.

La seconde dépend de la concentration des différents plans et est proportionnel à V. Dans un alliage à tendance à la démixtion ($V < 0$), le système favorise les paires homo-atomiques. Cet effet d'alliage tend à faire ségréger l'élément minoritaire. Dans un alliage à tendance à l'ordre ($V > 0$), le système favorise les paires hétéro-atomiques. L'effet d'alliage tend donc à faire ségréger l'élément majoritaire en surface, puis à alterner les plans riches en A et en B.

Dans ce modèle, la ségrégation est donc le résultat de la compétition ou de la synergie entre l'effet d'énergie de surface et l'effet d'alliage.

4.3 Modèle d'interactions de paires dépendant de la concentration locale en présence de surfaces libres

Nous utilisons pour les surfaces le modèle énergétique développé au chapitre 3. Il s'agit donc d'un modèle d'interactions de paires dépendantes de la concentration locale et de la température sur réseau rigide.

Dans le chapitre 3, nous avons discuté de l'effet de l'énergie d'ordre sur le diagramme de phases de l'alliage. Nous avons montré qu'il n'était pas nécessaire de décrire individuellement chaque énergie de paire $\epsilon^{(i)}_{FeFe}$, $\epsilon^{(i)}_{CrCr}$ et $\epsilon^{(i)}_{FeCr}$ pour décrire la tendance à la démixtion de l'alliage. Seul le signe de l'énergie d'ordre Ω [1] est déterminant.

L'équation 4.9 indique que dans un modèle d'interactions de paires la ségrégation de surface est également due au terme τ de l'équation 4.3. Celui-ci est proportionnel à la différence d'énergies de surfaces des éléments purs. Il est donc important, en présence de surfaces (ou plus exactement de liaisons coupées), de discuter précisément de la distribution de l'énergie sur les paires homo- et hétéro-atomiques.

Nous ajustons ce modèle afin qu'il reproduise les résultats *ab initio* sur les surfaces. Notre modèle est donc une déclinaison dépendante en concentration et température du modèle de Tréglia et Legrand présenté au paragraphe 4.2.

1. On rappelle que l'énergie d'ordre s'exprime : $\Omega = \sum_i V^{(i)} = \sum_i 1/2 \left(\epsilon^{(i)}_{FeFe} + \epsilon^{(i)}_{CrCr} - 2\epsilon^{(i)}_{FeCr}\right)$.

Tréglia et Legrand montrent que la ségrégation est la conséquence de deux moteurs. On s'attachera donc à reproduire ces deux effets :

1. il faut que les énergies de surfaces des éléments purs soient reproduites. On montrait précédemment que les énergies de surfaces évaluées à partir de mesures de tension de surface dans la phase liquide à haute température sont erronées car on ne prend pas en compte des phénomènes magnétiques dans la phase solide cubique centrée.
2. il faut que l'effet d'alliage particulier en volume avec le changement de signe de l'énergie de mélange soit reproduit.

4.3.1 Ajustement des énergies de paires homo-atomiques sur les énergies de surface *ab initio*

On ajuste les énergies de paires homo-atomiques sur les énergies de surface des éléments purs calculées *ab initio*. L'effet d'énergie de surface décrit dans les équations 4.11 à 4.14 reproduit exactement les résultats *ab initio*.

Dans un modèle de paires, l'énergie de surface γ_A de l'élément A est proportionnelle au nombre de liaisons coupées pour créer une unité de surface :

$$\gamma_A = -\frac{1}{2}\sum_i\sum_q Z^{(i)}_{p,p+q}\epsilon^{(i)}_{AA}, \forall i, q \in \mathbb{N}^* \tag{4.15}$$

où $Z^{(i)}_{p,p+q}$ est le nombre de i^{e} voisins entre les plans p et $p+q, \forall q \in \mathbb{N}$. Le nombre total de voisins d'un atome $Z = \sum_i Z^{(i)}$ s'écrit :

$$\sum_i\sum_q 2Z^{(i)}_{p,p+q} + Z^{(i)}_{p,p}, \forall i, q \in \mathbb{N}^* \tag{4.16}$$

On indique dans le tableau 4.1 le nombre de liaisons coupées entre deux plans dans les orientations (100), (110), (111) et (211) d'un réseau cubique centré.

Pour les quatre orientations (100), (110), (111) et (211), la portée maximale des interactions est entre un plan p et un plan $p+3$. Dans les plans (100) et (111), il n'y a pas de premiers voisins dans le plan ($Z^{(1)}_{p,p} = 0$). Le plan (100) a, comme nous en discutions au paragraphe 2.5.3, tous ses premiers voisins dans les plans adjacents ($Z^{(1)}_{p,p+q} = 0, \forall q \neq 1$). L'orientation (111) est également particulière car elle n'a ni premiers ni deuxièmes voisins dans le plan ($Z^{(1)}_{p,p} = Z^{(2)}_{p,p} = 0$). Elle est donc la plus proche de l'adatome isolé.

En volume, les énergies de paires homo-atomiques sont ajustées sur les énergies de cohésion, alors que dans les plans ayant des liaisons coupées du fait de la surface, on a des énergies de paires dépendant de l'orientation et ajustées sur les énergies de surface calculées *ab initio*.

	(100)	(110)	(111)	(211)
$Z^{(1)}_{p,p}$	0	4	0	2
$Z^{(1)}_{p,p+1}$	4	2	3	2
$Z^{(1)}_{p,p+2}$	0	0	0	1
$Z^{(1)}_{p,p+3}$	0	0	1	0
$Z^{(1)}_{p,p+q>3}$	0	0	0	0
$Z^{(2)}_{p,p}$	4	2	0	0
$Z^{(2)}_{p,p+1}$	0	2	0	2
$Z^{(2)}_{p,p+2}$	1	0	3	1
$Z^{(2)}_{p,p+3}$	0	0	0	0
$Z^{(2)}_{p,p+q>3}$	0	0	0	0

Table 4.1 – $Z^{(i)}_{p,p+q}$ *est le nombre de* i^e *voisins entre les plans* p *et* $p+q, \forall q \in \mathbb{N}$ *dans les orientations* (100), (110), (111) *et* (211) *d'un réseau cubique centré.*

Des énergies de surface calculées *ab initio* en SIESTA-NC, on déduit grâce à la relation 4.15 et au tableau 4.1 les énergies de paires homo-atomiques aux 1ers et 2e voisins. On les résume dans le tableau 4.2.

(eV)	volume	(100)	(110)	(111)	(211)
$\epsilon^{(1)}_{FeFe}$	0.311	0.608	0.563	0.852	0.682
$\epsilon^{(2)}_{FeFe}$	0.270	0.527	0.487	0.738	0.591
$\epsilon^{(1)}_{CrCr}$	0.325	0.740	0.697	1.040	0.854
$\epsilon^{(2)}_{CrCr}$	0.281	0.641	0.603	0.900	0.739

Table 4.2 – *Énergies d'interactions homo-atomiques des éléments purs Fe et Cr aux 1ers et 2e voisins en eV. En volume, elles sont ajustées sur les énergies de cohésion expérimentales. En surface, elles sont ajustées sur les énergies de surface calculées* ab initio *des orientations* (100), (110), (111) *et* (211). *Le rapport entre énergies de paire premiers et deuxièmes voisins* $\eta^{(2)}$ *est égal à 0.866 (voir relation E.2).*

Pour pouvoir reproduire chacune des énergies de surface, les énergies de paires sont dépendantes de l'orientation de la surface. Cet ajustement des énergies de paires sur les calculs *ab initio* permet de tenir compte, de façon indirecte, de l'effet des surfaces sur les propriétés énergétiques (énergies de paires, stabilisation des surfaces par le magnétisme).

4.3.2 Ajustement des énergies de ségrégation à dilution infinie sur les résultats *ab initio*

On peut déduire une expression analytique 4.11 à 4.14 ou plus généralement 4.9 des énergies de ségrégation dans le plan de surface à

dilution infinie $\Delta E^0_{seg}(p)$:

$$\Delta E^0_{seg}(p) = \lim_{x_v \to 0} \Delta E_{seg}(p). \tag{4.17}$$

Or, nous avons calculé ces dernières *ab initio* à la section 2.6. Si l'on se base sur les calculs PWSCF-PAW, elle est de +0.180 eV pour l'orientation (100). Afin de reproduire cette énergie de ségrégation à dilution infinie dans le plan de surface avec notre modèle énergétique, on ajoute des énergies de site sur les trois premiers plans de surface. Ces énergies de site $E_{site}(p)$ compensent les résultats analytiques décrits dans l'équation 4.17. On a donc :

$$\Delta E^0_{seg}(p) = \Delta E^{DFT}_{seg}(p) \tag{4.18}$$

$$= \lim_{x_v \to 0} \Delta E_{seg}(p) + E_{site}(p), \tag{4.19}$$

où $\Delta E^{DFT}_{seg}(p)$ est l'énergie de ségrégation dans le plan de surface à dilution infinie calculée *ab initio*. On ajuste ici les énergies de site uniquement sur les énergies de ségrégation dans le plan de surface. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour reproduire le profil de ségrégation complet sur les 2 à 3 premiers plan de surface que les calculs *ab initio* ont montré atypiques.

Afin de donner un sens plus physique de l'énergie de site $E_{site}(p)$, on peut montrer qu'il s'agit d'une expression équivalente à une énergie d'interaction avec des lacunes en surface. Notre modèle correspond donc à un empilement de plans d'atomes de Fe et Cr puis de plans purs en lacunes. On schématise ce modèle sur la figure 4.3.

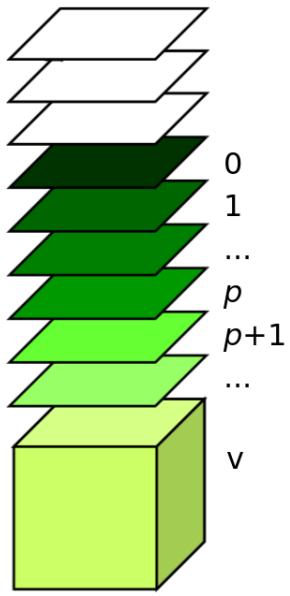


FIGURE 4.3 – *Schéma du modèle d'empilement. Les plans blancs sont des plans des lacunes. La concentration dans chaque plan p de 0 à ∞ est homogène. Pour p → ∞ la concentration est égale à la concentration volumique.*

4.3.3 Les dépendances en concentration locale et en température

La dépendance en concentration des énergies de paires hétéro-atomiques est présentée dans l'équation 3.28 du chapitre précédent. L'ensemble des paramètres de cette dépendance en concentration est indiqué dans le tableau 3.1. Cette dépendance en concentration de l'énergie de paire hétéro-atomique, et en conséquence de l'énergie d'ordre, induit une modification des développements de Tréglia et Legrand à partir de l'équation 4.2 dans laquelle τ_{nm} et V_{nm} sont indépendants des sites n et m. La correction en température est également prise en compte selon la définition 3.35.

Définition de la concentration locale

Dans le cadre de cette approche phénomènologique, il n'apparait pas de critère évident pour choisir l'étendue de la région sur laquelle on définit une concentration locale. Nous montrons cependant au chapitre 3 que ce choix n'a pas de conséquences sur les limites de solubilité calculées en volume. Dans le cadre du modèle de surface dans l'approximation de champ moyen, nous définissons la concentration locale x, dont dépend l'énergie d'interaction entre un atome A sur un plan p et un atome B sur un plan q, comme la moyenne des concentrations des plans p et q.

$$x = \frac{x_p + x_q}{2}. \tag{4.20}$$

On prendra soin de ne pas confondre la concentration locale x prise en considération pour le calcul des énergies de paires hétéro-atomiques et la concentration x_p de chaque plan p.

Effet sur le modèle de Legrand et Tréglia

Avec un modèle aux premiers voisins seulement, on conserve $V_{nm}^{(1)} = V_{nm}$. Ce dernier est fonction des énergies de paires hétéro-atomiques et devient alors dépendant de la concentration locale x avec ϵ_{FeCr}. En réécrivant l'énergie totale de l'alliage E :

$$E = E_0 + \sum_{n,m\neq n} p_n \left(\tau - V_{nm}\right) + \sum_{n,m\neq n} p_n p_m V_{nm} \tag{4.21}$$

qui peut s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} E \;=\; & E_0 + \textstyle\sum_p Z_{p,p} x_p \left(\tau - V_{pp}\right) + \sum_p Z_{p,p+1} \left(x_p + x_{p+1}\right) \left(\tau - V_{pp+1}\right) \\ & + \textstyle\sum_p x_p^2 V_{pp} Z_{p,p} + \sum_p 2 x_p x_{p+1} V_{pp+1} Z_{p,p+1} \end{aligned} \tag{4.22}$$

et en appliquant la condition d'équilibre :

$$\frac{\partial F}{\partial x_p} = 0, \tag{4.23}$$

on déduit des énergies de ségrégation en champ moyen plus complexes que dans le modèle de Tréglia et Legrand :

$$\begin{aligned}
\Delta E^{p}_{seg} \;=\;& Z_{p,p}\left[\left(\tau - V_{pp}\right) - \left(\tau - V_{vv}\right)\right] + Z_{p,p}\left(c_p \frac{\partial\left(\tau - V_{pp}\right)}{\partial x_p} - c_v \frac{\partial\left(\tau - V_{vv}\right)}{\partial x_v}\right) \\
&+ Z_{p,p+1}\left[\left(\tau - V_{pp-1}\right) + \left(\tau - V_{pp+1}\right) - 2\left(\tau - V_{vv}\right)\right] \\
&+ Z_{p,p+1}\left[\left(x_p + x_{p-1}\right)\frac{\partial\left(\tau - V_{pp-1}\right)}{\partial x_p} + \left(x_p + x_{p+1}\right)\frac{\partial\left(\tau - V_{pp+1}\right)}{\partial x_p} - 4c_b \frac{\partial\left(\tau - V_{vv}\right)}{\partial x_v}\right] \\
&+ 2Z_{p,p}\left(x_p V_{pp} - x_v V_{vv}\right) + Z_{p,p}\left(x_p^2 \frac{\partial V_{pp}}{\partial x_p} - x_v^2 \frac{\partial V_{vv}}{\partial x_v}\right) \\
&+ 2Z_{p,p+1}\left(x_{p-1} V_{pp-1} + x_{p+1} V_{pp+1} - 2x_v V_{vv}\right) \\
&+ 2Z_{p,p+1}\left(x_p x_{p-1} \frac{\partial V_{pp-1}}{\partial x_p} + x_p x_{p+1} \frac{\partial V_{pp+1}}{\partial x_p} - 2x_v^2 \frac{\partial V_{vv}}{\partial x_v}\right)
\end{aligned} \tag{4.24}$$

L'énergie de ségrégation dans le plan de surface s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
\Delta E^{0}_{seg} \;=\;& Z_{p,p}\left[\left(\tau - V_{00}\right) - \left(\tau - V_{vv}\right)\right] \\
&+ Z_{p,p}\left(x_0 \frac{\partial\left(\tau - V_{00}\right)}{\partial x_0} - x_v \frac{\partial\left(\tau - V_{vv}\right)}{\partial x_v}\right) \\
&+ Z_{p,p+1}\left[\left(\tau - V_{01}\right) - 2\left(\tau - V_{vv}\right)\right] \\
&+ Z_{p,p+1}\left[\left(x_0 + x_1\right)\frac{\partial\left(\tau - V_{01}\right)}{\partial x_0} - 4x_v \frac{\partial\left(\tau - V_{vv}\right)}{\partial x_v}\right] \\
&+ 2Z_{p,p}\left(x_0 V_{00} - x_v V_{vv}\right) + Z_{p,p}\left(x_0^2 \frac{\partial V_{00}}{\partial x_0} - x_v^2 \frac{\partial V_{vv}}{\partial x_v}\right) \\
&+ 2Z_{p,p+1}\left(x_1 V_{01} - 2x_v V_{vv}\right) + 2Z_{p,p+1}\left(x_0 x_1 \frac{\partial V_{01}}{\partial x_0} - 2x_v^2 \frac{\partial V_{vv}}{\partial x_v}\right)
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Dans le cas où l'interaction de paire hétéro-atomique ϵ_{AB} ne dépend plus de la concentration locale x, on retrouve les équations 4.11 à 4.14 de champ moyen non-dépendant de la concentration locale.

On observe dans les équations 4.24 et 4.25 que les énergies de ségrégation conservent une partie liée à la différence d'énergie de surface des éléments purs (première ligne des équations 4.24 et 4.25) et une partie liée au signe de l'énergie d'ordre (deuxième ligne des équations). Un troisième terme apparaît, lié aux variations des énergies d'interactions de paires lorsqu'on se rapproche de la surface.

Les équations de champ moyen déduites ici sont limitées aux interactions aux premiers voisins pour des raisons de lisibilité. Dans ce dernier chapitre, comme dans le chapitre 3 dédié aux propriétés thermodynamique de volume, la portée des interactions est limitée aux deuxièmes voisins. Le rapport $\eta^{(i)}$ entre énergies de paires aux premiers et deuxièmes voisins est celui utilisé en conclusion du chapitre 2, c'est-à-dire 0.86.

4.3.4 Bilan sur le modèle

On a présenté dans cette section 4.3 un modèle énergétique associé à un traitement statistique de champ moyen dans le plan. Celui-ci reproduit exactement :

- les énergies de surface des éléments purs calculées *ab initio*,
- l'énergie de ségrégation de Cr dans le plan de surface du fer à dilution infinie calculées *ab initio*,
- une énergie d'ordre telle que l'énergie de mélange change de signe à 7 % Cr tel que cela a été calculé *ab initio*.

Il ne reproduit pas l'énergie de ségrégation sur le plan sous-jacent de la surface.

Le modèle énergétique et la paramétrisation de l'énergie d'ordre étant les mêmes que dans le chapitre 3, le diagramme de phases volumique reste inchangé. On pourra se référer à la figure 3.14.

Les énergies de paires homo-atomiques ne dépendent pas de la température. Les énergies de surface ne dépendent donc pas de la température. Quand la température s'approche de la température critique, on ne retrouve donc pas les énergies de surface qu'on peut déduire de mesures de tension de surface dans la phase liquide. On surestime donc l'effet de l'énergie de surface à très haute température.

4.4 Isothermes de ségrégation

Dans cette sous-section, nous voulons décomposer et illustrer l'effet de chacun des moteurs à la ségrégation identifiés par Tréglia et Legrand :

1. l'effet d'énergie de surface lié à la différence d'énergie de surface des éléments purs,
2. l'effet d'alliage, lié au signe de l'énergie d'ordre, c'est-à-dire à la tendance du système à former des liaisons homo- ou hétéro-atomiques.

Nous présentons donc l'effet de chacun de ces moteurs à la ségrégation sur un alliage $A_{1-x_v}B_{x_v}$. Nous illustrons et discutons également l'effet de la dépendance en concentration locale sur chacun des deux moteurs.

4.4.1 Effet d'énergie de surface

On trace sur la figure 4.4 une isotherme de ségrégation dans le cas où l'effet d'alliage est nul ($\Omega = 0$) et où l'élément B a une énergie de surface supérieure à l'élément A. On choisit les énergies de paires homo-atomiques telles que les énergies de surface des éléments purs soient les mêmes que celles de Fe et Cr ($\gamma_A = \gamma_{Fe}$ et $\gamma_B = \gamma_{Cr}$).

On représente les isothermes du plan de surface ($p = 0$), du plan sous-jacent et du plan de volume. Ce sont ici les isothermes pour l'orientation (100). Cependant, quelle que soit l'orientation, les isothermes de ségrégation ont même allure.

La différence d'énergie de surface entre fer et chrome est un moteur fort à la ségrégation dans les deux premiers plans de surface. En se

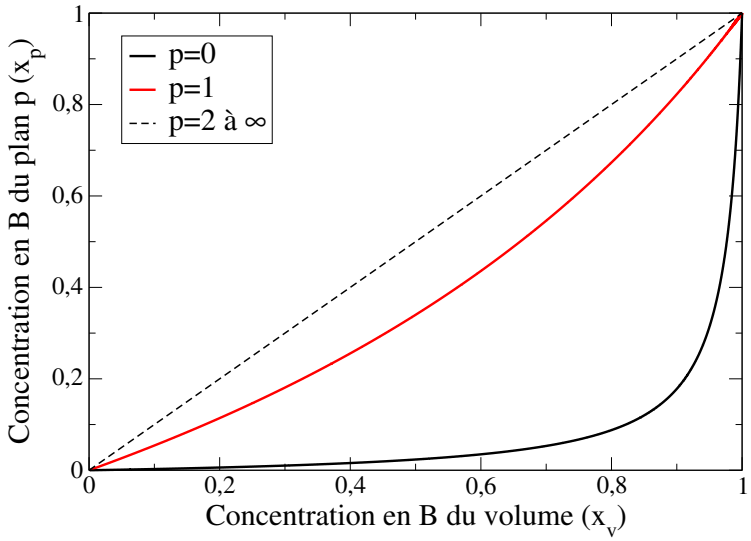


FIGURE 4.4 – *Isotherme de ségrégation des plans 0 (surface), 1 (sous-jacent à la surface) et ∞ (volume) pour l'orientation* (100) *à 1000 K dans le cas où seul l'effet d'énergie de surface est moteur à la ségrégation. Les* $\epsilon_{AA}^{(i)}$ *sont issus du tableau 4.2.* $\epsilon_{AB}^{(2)} = \eta^{(2)}\epsilon_{AB}^{(1)} = \eta^{(2)}\frac{\epsilon_{AA}^{(1)}+\epsilon_{BB}^{(1)}}{2}$*, telle que* $\Omega = 0$.

référant au tableau 4.1, les deux premiers plans sont les seuls qui ont des liaisons coupées. Pour toutes les concentrations volumiques x_v inférieures à 80 % Cr, le plan de surface contient moins de 10 % en chrome.

Les liaisons entre atomes de B sont plus fortes qu'entre atomes de A. Il coûte donc moins d'énergie de couper des liaisons A–A que des liaisons B–B : la surface s'appauvrit en B. Dans l'orientation (100), le plan de surface ($p = 0$) perd la moitié de ses 1ers voisins, et $\frac{1}{6}$ de ses 2e voisins : le premier plan est très appauvri (trait noir continu sur la figure 4.4). Le plan suivant ($p = 1$) perd seulement $\frac{1}{6}$ de ses 2e voisins. Il est donc également appauvri, mais dans une proportion moindre (trait rouge continu sur la figure 4.4). Comme l'indique le tableau 4.1, les plans suivants ($p > 2$) ne perdent ni 1ers ni 2e voisins : la surface n'a plus d'effet sur eux en terme de liaisons coupées. Ils ont en conséquence la même concentration que les plans de volume (traits pointillés noirs sur la figure 4.4).

C'est l'élément de plus basse énergie de surface qui ségrège en surface. Les énergies de paires homo-atomiques ne dépendent pas de la concentration locale, qui n'a donc pas d'effet sur ce moteur de la ségrégation. Seuls les plans qui ont des liaisons coupées à cause de la surface sont concernés par ce moteur.

4.4.2 Effet d'alliage

On ajuste maintenant les énergies de paires dans le système $A_{1-x_v}B_{x_v}$ pour que l'effet d'énergie de surface soit nul. Pour que les énergies de surface des éléments A et B soient identiques, il faut que les énergies

de paires homo-atomiques soient égales ($\epsilon_{AA}^{(i)} = \epsilon_{BB}^{(i)}, \forall i$ que l'on choisit arbitrairement nuls).

On choisit l'énergie de paire hétéro-atomique pour que l'énergie d'ordre Ω soit égale à celle dans l'alliage fer–chrome. Afin de mettre en évidence l'effet du changement de signe de l'énergie d'ordre sur le moteur à la ségrégation, on considère les deux cas suivants :

- avec une énergie d'ordre constante $\Omega = -0.166$ eV ajustée sur la température critique expérimentale $T_c = 965$ K. Cela induit une énergie de paire hétéro-atomique $\epsilon_{AB}^{(1)}$ égale à 0.0126 eV. L'énergie de paire hétéro-atomique aux deuxièmes voisins $\epsilon_{AB}^{(2)} = \eta^{(2)}\epsilon_{AB}^{(1)}$ est égale à 0.0109 eV.
- avec une énergie d'ordre Ω dépendante de la concentration locale ajustée sur les calculs *ab initio* PWSCF-PAW et de la température. Il s'agit des dépendances décrites dans le chapitre précédent dans le tableau 3.1 et résumées dans la relation 3.35.

Dans ces deux cas, l'effet d'alliage est le seul moteur à la ségrégation. Dans le cas d'un alliage à tendance à la démixtion comme l'alliage Fe–Cr, le système tend à maximiser le nombre de liaisons homo-atomiques. L'élément minoritaire tend donc à minimiser le nombre de liaisons avec la matrice : il ségrège à la surface.

4.4.3 Effet d'alliage au-dessus de la température critique

On étudie d'abord le système fer–chrome au-dessus de la température critique T_c. On est donc dans un régime dans lequel la solution solide est stable quelle que soit la concentration. On représente l'isotherme de ségrégation à la température $T = 1.1T_c$ pour l'orientation (100) sur la figure 4.5. Les deux cas (énergie d'ordre constante et dépendante de la concentration et de la température) sont indiqués pour comparaison.

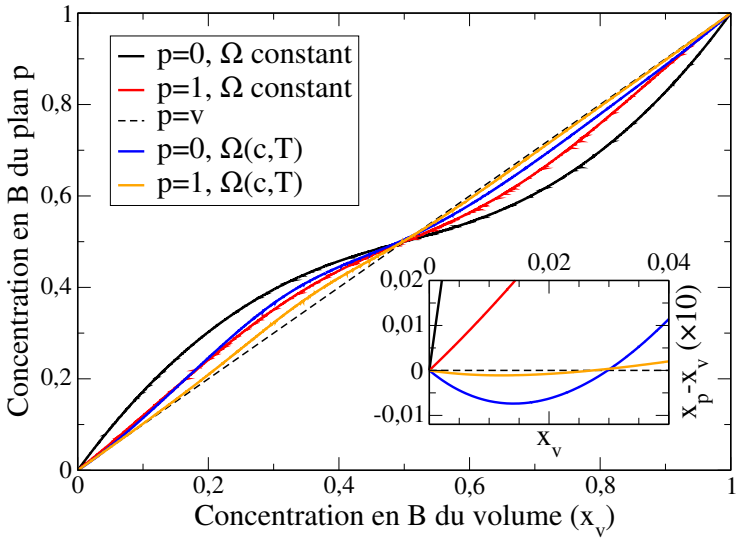


FIGURE 4.5 – *Isothermes de ségrégation d'un alliage modèle $A_{1-x}B_x$ piloté uniquement par l'énergie d'ordre d'un alliage ayant tendance à la démixtion à $T = 1.1T_c$, pour une énergie d'ordre constante et une énergie d'ordre dépendant de la concentration locale et de la température.*

À cette température, que l'énergie d'ordre soit constante ou pas, l'effet d'alliage ajusté dans les conditions discutées ci-dessus est un moteur à la ségrégation moins fort que l'effet d'énergie de surface. C'est aux concentrations x_v égales à 0.25 et à 0.75 que l'écart entre concentration volumique et surface est le plus fort. La surface y est respectivement enrichie (appauvrie) de 40 % par rapport au volume.

Dans le cas où l'énergie d'ordre Ω est constante, les isothermes de ségrégation de tous les plans ($\forall p$) sont symétriques par rapport à la concentration $x_v = 0.5$. Les concentrations surfaciques et volumiques sont alors égales. À cette concentration précise, il n'y a plus d'élément minoritaire ou majoritaire, ce qui annule le moteur à la ségrégation. Dans tout le domaine de concentration, c'est l'élément minoritaire qui ségrège en surface afin de maximiser le nombre de liaisons homo-atomiques.

Dans le cas où l'énergie d'ordre Ω est dépendante de la concentration et de la température, on observe la même tendance globale. Cependant, trois phénomènes nouveaux apparaissent :

1. La tendance à l'enrichissement des plans de surface en élément minoritaire est environ deux fois plus faible que dans le cas où l'énergie d'ordre est constante.
2. La symétrie autour de $A_{0.5}B_{0.5}$ est brisée (comme celle du diagramme de phases de volume). En particulier, l'enrichissement en élément minoritaire A pour $x_v > 0.5$ est quasiment négligeable (traits bleu et orange sur la figure 4.5).
3. Enfin, on observe un changement de comportement de la surface du côté très riche en A. Pour des concentrations x_v inférieures à 3 % on observe un très faible enrichissement de la surface en l'élément majoritaire A. C'est une tendance inverse à l'enrichissement global

de la surface en élément minoritaire. Ce phénomène est très faible ($x_0 - x_v < 10^{-2}$) et la tendance change très vite avec la concentration.

4.4.4 Effet d'alliage en-dessous de la température critique

En-dessous de la température critique, à la température $T = 0.9T_c$, l'alliage est biphasé à l'intérieur des limites de solubilité.

Tant que la solution solide homogène est stable ou métastable (dérivée seconde de l'énergie de mélange positive), on peut toujours trouver une solution physique au système d'équations non-linéaires 4.24. Au contraire, sous la limite spinodale, la solution solide est instable. On ne peut donc plus trouver de solution au système d'équations 4.24. C'est la raison pour laquelle les isothermes tracées sur la figure 4.6 ne peuvent être représentées pour des compositions volumiques comprises entre 0.34 et 0.66.

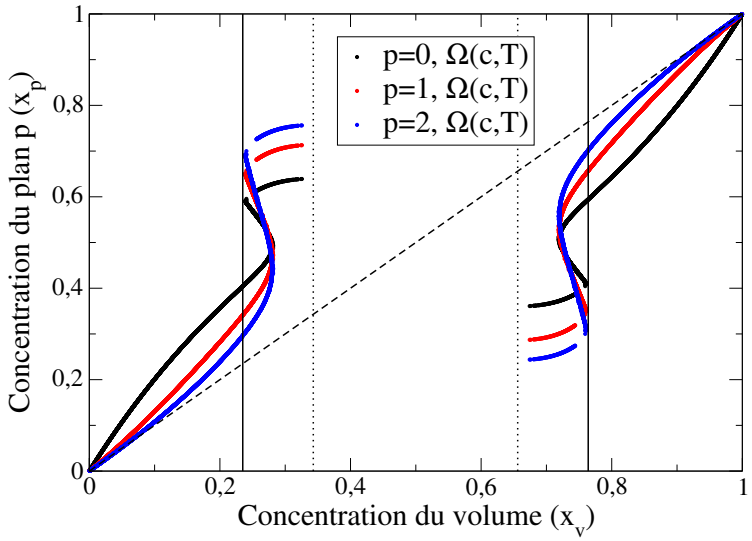


Figure 4.6 – *Isotherme de ségrégation des 3 premiers plans de surface d'un alliage $A_{1-x_v}B_{x_v}$ à une température $T = 0.9T_c$ et dont les énergies d'interaction de paire homo-atomiques sont égales ($\gamma_A = \gamma_B$) et arbitrairement nulles ($\epsilon_{kk}^{(i)} = 0, \forall i = 1,2; k = A, B$). (lignes verticales continues noires) limites de solubilité de l'alliage en volume, (pointillés verticaux noirs) limites de décomposition spinodale en volume.*

On observe des boucles de Van der Waals annonçant des transformations de phases en volume. Lorsque la composition d'un plan atteint la limite de solubilité, une transition de phases a lieu en surface, induisant un saut en concentration de la surface pour une très faible augmentation de concentration en volume.

Ainsi, on observe une transition de phase en surface pour une concentration volumique en chrome de 26 %, passant d'une concentration dans le plan de surface de 0.44 à 0.62.

4.5 Isothermes de ségrégation dans l'alliage Fe–Cr

On intègre maintenant à la fois les effets de surface et d'alliage. Les deux sont ajustées sur l'alliage Fe–Cr. Les énergies d'interactions de paires homo-atomiques sont indiquées dans le tableau 4.2. Elles reproduisent les énergies de surface de Fe et Cr purs calculées *ab initio*. Elles dépendent pour cela de l'orientation de la surface. La dépendance en concentration locale et en température de l'énergie de paires hétéro-atomiques est toujours définie par les équations 3.28 et 3.35 du chapitre 3. La portée des interactions est aux deuxièmes voisins.

4.5.1 Au-dessus de la température critique

La figure 4.7 reproduit l'isotherme de ségrégation des quatre premiers plans de surface (p =0, 1, 2 et 3) dans les quatre orientations (111), (211), (100) et (110) à 1200 K, c'est-à-dire à $1.1T_c$.

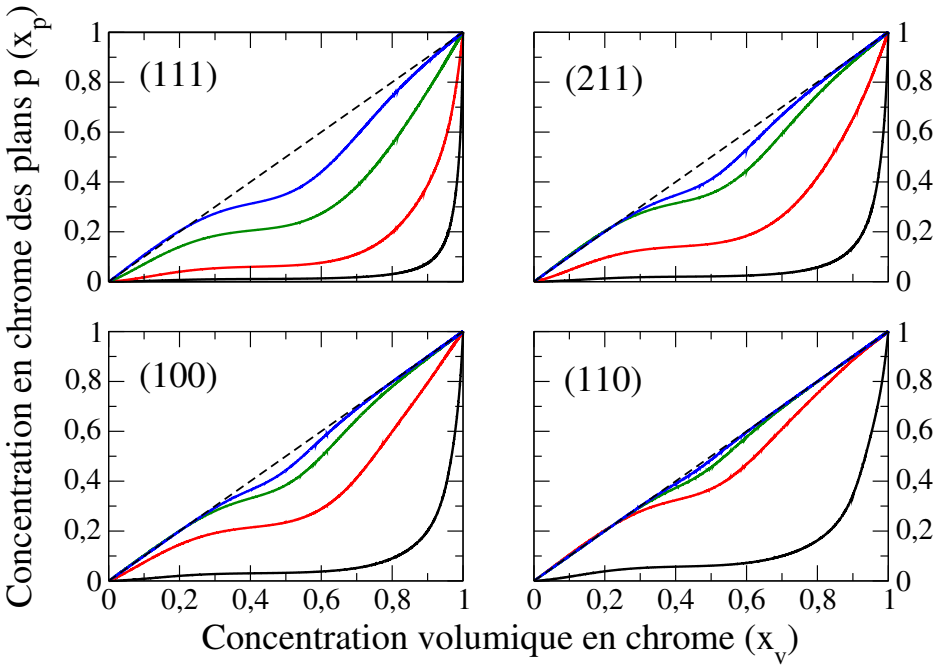


FIGURE 4.7 – *Isothermes de ségrégation du chrome dans le fer des quatre premiers plans de surface (p =0, 1, 2 et 3) en noir, rouge, vert puis bleu, à 1200 K, c'est-à-dire à $1.1T_c$. Les tirets pointillés indiquent un plan de concentration égale à la concentration de volume ($c_p = c_v$). Les orientations sont classées de gauche à droite et de haut en bas par densité croissante : $\rho_{(111)} < \rho_{(211)} < \rho_{(100)} < \rho_{(110)}$.*

Quel que soit le plan de surface, celui-ci est appauvrit en chrome sur l'ensemble du domaine de concentration volumique. Plus la surface est ouverte (moins elle est dense), plus l'appauvrissement du plan de surface ($p = 0$) est prononcé. Les surface sont ainsi composées de moins de 5 % Cr jusqu'à environ 70 % Cr en volume. À partir du cinquième plan sous la surface, les concentrations volumiques et surfaciques sont indiscernables.

À 1200 K, pour une composition volumique en chrome de 10 %, les concentrations surfaciques sont comprises entre 10^{-4} et $3 \cdot 10^{-2}$ selon les orientations.

Plus la surface est dense, moins les effets sont prononcés. Ainsi, le quatrième plan de la surface (111), la plus ouverte, a une concentration encore largement différente de celle de volume, alors qu'il est indiscernable du volume dans la surface (110).

Ces isothermes sont typiques d'isothermes de ségrégation dont la force motrice principale est la différence d'énergies de surface. On reconnaît le même type que sur la figure 4.4. Notons l'épaulement à 10 % Cr volumique environ. Équivalent à l'épaulement aux mêmes concentrations sur la figure 4.5, il est dû à la dépendance en concentration de l'énergie d'ordre.

4.5.2 Descente en température

Sur la figure 4.8, on représente l'évolution de la concentration en chrome du plan de surface (100) lorsque la température diminue de 1200 K à 300 K.

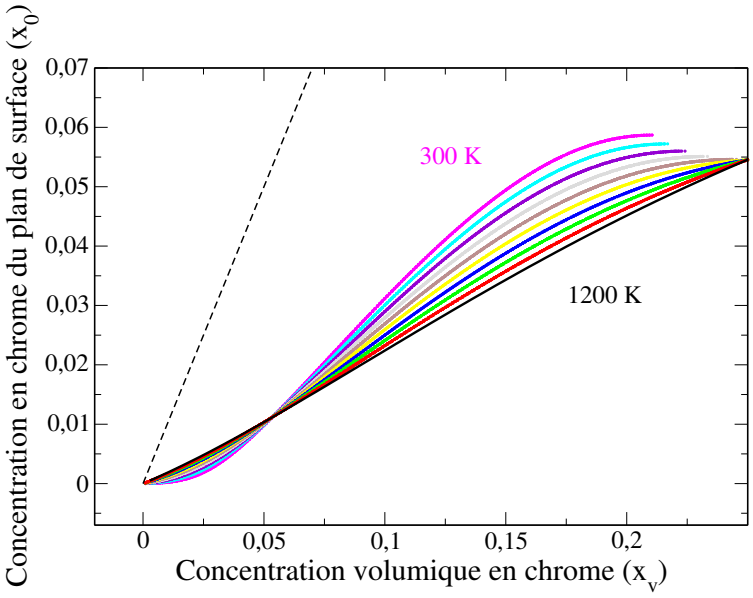


Figure 4.8 – *Évolution de la composition x_0 du plan de surface (100) en fonction de la composition volumique x_v pour des températures comprises entre 1200 K (en noir) et 300 K (en magenta). Le pas en température est de 100 K. En tirets pointillés un repère pour $x_0 = x_v$.*

À l'intérieur des limites de décomposition spinodale, la solution solide est instable. Il n'y a donc pas de solution aux systèmes d'équations de champ moyen couplées 4.24.

La concentration x_0 du plan de surface reste faible pour toutes les températures et compositions volumiques. En accord avec les résultats de Ropo et al. [78], la concentration surfacique ne dépasse pas 10 % Cr.

Au-dessous de 5 % Cr en volume, la concentration surfacique augmente avec la température. Au-delà, le plan s'appauvrit en chrome quand la température augmente. Pour toutes les températures, c'est à cette composition volumique de 0.05 que se produit ce changement de régime. Ce phénomène est induit par le changement de signe de l'énergie de mélange à ces compositions.

Nous n'observons pas de phénomènes qui pourraient expliquer ce qui est observer expérimentalement et que nous décrivions en début de ce chapitre. Il est observé que si l'on dépose moins d'une mono-couche de Cr sur du fer, une partie du chrome diffuse vers le volume. Si on dépose plus d'une mono-couche, il n'y a plus de diffusion. Il nous semble que ces phénomènes sont loin de l'équilibre thermodynamique et qu'il est difficile de découpler ce qui relève ici de propriétés d'équilibre de phénomènes cinétiques. Les résultats *ab initio* montrent justement que la présence d'une monocouche de chrome sur Fe (100) et (110) est très défavorable. La présence de chrome dans le plan sous-jacent de la surface est également défavorable. Il s'agit donc là peut-être de barrières énergétiques à franchir. Il nous semble donc difficile de conclure quant aux observations expérimentales.

4.6 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons commencé par présenter les observations expérimentales concernant la ségrégation du chrome dans le fer. Il semblerait que peu d'atomes de Cr déposés sur Fe (100) diffusent vers le volume alors que plusieurs mono-couches de Cr déposées ne diffuseraient pas. Il est probable que ces observations soient des conséquences de phénomènes cinétiques, et non de phénomènes d'équilibre.

Nous discutons ensuite des modèles proposés dans la littérature. Les modèles d'Ackland [71] et de Ropo et al. [78] sont plus spécifiques aux alliages fer–chrome. Il s'agit dans le modèle d'Ackland de prendre en compte des interactions de paires chimiques à courte portée et magnétiques à longue portée. Les conclusions sont faussées par des énergies de surface erronées. Ropo et al. font des calculs DFT-EMTO désordonnés dans l'approximation CPA de l'évolution de la concentration d'un plan de surface (100) en équilibre avec une infinité de plans de composition homogène. Les calculs CPA permettent de tracer les isothermes dans le domaine monophasé du diagramme de phases, c'est-à-dire en-dessous d'environ 5 % Cr seulement. Ropo et al. ainsi qu'Ackland sont en accord pour noter l'importance de l'effet d'énergie de surface sur la ségrégation, bien que cela mène les auteurs à des conclusions contradictoires.

Bien qu'il existe de nombreux modèles généraux pour les alliages binaires, celui de Tréglia et Legrand permet de mettre en évidence deux moteurs principaux à la ségrégation : l'effet d'énergie de surface et l'effet d'alliage. Le premier est lié à la différence d'énergie de surface des éléments purs. C'est l'élément de plus basse énergie de surface qui tend à ségréger.

Le deuxième est lié au signe de l'énergie d'ordre de l'alliage, c'est-à-dire à la tendance à former des liaisons homo- ou hétéro-atomiques. Un alliage ayant tendance à la démixtion tend à ségréger l'élément minoritaire en surface.

Pour qu'un modèle énergétique puisse capter les propriétés de ségrégation d'équilibre d'un alliage, il est donc important qu'il reproduise les énergies de surface des éléments purs ainsi que les propriétés de mélange en volume. Ce n'est ni le cas du modèle d'Ackland qui produit une énergie de surface du fer supérieure à celle du chrome, ni celui du modèle de Ropo et al. dont les calculs ne tiennent pas compte de la tendance à la démixtion.

Nous proposons un modèle énergétique qui reproduit à la fois les énergies de surface calculées *ab initio*, l'énergie de ségrégation dans le plan de surface à dilution infinie calculée également *ab initio* et l'effet d'alliage avec le changement de signe de l'énergie d'ordre qui donne sa large solubilité au chrome dans le fer. Il s'agit du modèle d'interactions de paires aux deuxièmes voisins dépendant de la concentration locale et de la température présenté au chapitre 3. Afin de reproduire les énergies de surface dans toutes les orientations, les interactions dépendent de l'orientation. L'énergie d'ordre n'est pas modifiée par rapport au modèle volumique du chapitre 3. Le diagramme de phases, déduit des simulations Monte Carlo ou du traitement de champ moyen, est donc le même qu'au chapitre précédent.

Nous traitons ce modèle énergétique en champ moyen de plan. Nous reproduisons séparément les effets d'alliage et de surface pour le binaire Fe–Cr. Ainsi, un alliage A–B dont les éléments A et B ont les mêmes énergies de surface que Fe et Cr mais dont l'énergie d'ordre est nulle tend fortement à faire ségréger l'élément de plus basse énergie de surface. C'est une tendance très forte, pouvant induire des surfaces jusqu'à neuf fois plus pauvres que le volume. Lorsque les éléments ont les mêmes énergies de surface mais que l'énergie d'ordre est ajustée sur les calculs *ab initio* d'énergie de mélange, la composition de surface reste proche de la composition volumique. Le changement de signe de l'énergie de mélange a peu de conséquence sur les isothermes de ségrégation. Lorsque l'énergie d'ordre dépend de la concentration, on observe une légère tendance à la ségrégation de l'élément majoritaire dans le domaine de concentration où il y a tendance à l'ordre. On retrouve une tendance classique à la ségrégation du minoritaire au-dessus de 3 % B en volume. En-dessous de la température critique, le changement de signe de l'énergie de mélange a un effet négligeable.

Dans l'alliage Fe–Cr, en tenant compte à la fois de l'effet d'alliage et d'énergie de surface, on observe que c'est ce dernier qui est prépondérant la ségrégation. Dans l'ensemble du domaine de concentration dans lequel la solution solide est stable ou métastable, la concentration surfacique est très inférieure à la concentration volumique.

Nous avons donc présenté un modèle énergétique pour la ségrégation

de surfaces qui reproduit les résultats *ab initio* qui montre que c'est l'effet d'énergie de surface qui est le moteur principal de la ségrégation, et que le changement de signe de l'énergie de mélange récemment mis en évidence par les calculs *ab initio* n'a pas de conséquence importante sur ségrégation surfacique.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette étude, nous avons étudié l'alliage binaire fer–chrome comme modèle de base des aciers ferritiques envisagés comme matériaux de structure pour les réacteurs nucléaires du futur.

Nous commençons par des calculs dans la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les codes SIESTA et PWSCF. Ces deux codes utilisent des approximations de pseudo-potentiels et de bases différentes. SIESTA a l'avantage de permettre l'étude systématique de très grands systèmes, au prix de résultats mois robustes. Les résultats clés sont donc vérifiés avec le code PWSCF qui utilise des pseudo-potentiels de type PAW. Avec ces deux méthodes de calcul, nous reproduisons les résultats issus de la littérature comme la mise en solution favorable du chrome dans le fer et défavorable du fer dans le chrome. Nous reproduisons également le changement de signe de l'énergie de mélange avec la composition. Ces deux propriétés sont intimement corrélées aux moments magnétiques des atomes, en particulier de chrome. Nous montrons que le moment magnétique des atomes de Cr est particulièrement sensible à leur environnement chimique local. Ce moment magnétique est fortement augmenté lorsque les Cr sont dilués dans une matrice de fer. Les pseudo-potentiels à norme conservée utilisés par SIESTA surestiment les effets du magnétisme et, en conséquence, les énergies de mise en solution et de mélange. Ces tendances sont confirmées par les calculs plus robustes en pseudo-potentiels PAW. Selon l'approximation utilisée, le changement de signe de l'énergie de mélange a lieu pour une concentration en chrome comprise entre 7 et 16 %. Les paramètres de maille calculés et expérimentaux des deux éléments sont similaires, ce qui rend négligeable l'effet des relaxations atomiques.

Les tensions de surface expérimentales dans la phase liquide du fer et du chrome sont approximativement égales. Extrapolées depuis la phase liquide aux faibles températures, elles conduiraient à des énergies de surface également proches. Afin de vérifier la validité de cette extrapolation, nous avons calculé *ab initio* les énergies de surfaces des quatre orientations (100), (110), (111) et (211) des éléments purs. On observe une nette différence entre les énergies de surface du fer et du chrome. Celles du chrome sont supérieures de $0.4\,\mathrm{J/m^2}$ en moyenne sur les quatre orientations à celles du fer. C'est de nouveau la plus grande sensibilité électronique du chrome à son environnement, ici aux surfaces libres, qui induit

cette différence. Le moment magnétique des atomes de surface est très largement augmenté, parfois de plus de 100 % pour Cr. Alors que l'énergie de surface varie linéairement avec la densité surfacique, l'orientation (100) de Fe et Cr est singulière. Dans cette orientation, tous les premiers voisins sont dans les plans adjacents et il n'y a aucun premier voisin dans le plan, ce qui augmente davantage le moment magnétique atomique. Cet effet est plus prononcé dans le chrome qui présente un ferromagnétisme par plan.

La ségrégation d'une impureté de chrome dans des surfaces de fer est également intimement liée aux effets du magnétisme. L'ensemble des calculs *ab initio* antérieurs à ce travail se limitait à des alliages très concentrés de concentration surfacique supérieure à 25 % dans lesquels les interactions entre impuretés en surface ne peuvent être négligées. Les calculs SIESTA nous permettent d'étudier les surfaces très diluées. L'énergie de ségrégation dépend cependant fortement des approximations de calcul. L'amplitude du moment magnétique du chrome en impureté dans le fer, qui est déjà augmentée en volume, est encore accrue en présence de surface. Cela induit, quelle que soit la méthode de calcul, des répulsions fortes entre impuretés dans la surface.

Dans un deuxième temps, nous développons un hamiltonien pour les calculs thermodynamiques. L'hamiltonien le plus physique pour l'alliage fer–chrome devrait tenir compte de l'effet de l'environnement chimique local sur l'amplitude du moment magnétique des atomes de Cr. C'est une voie riche d'un point de vue physique, mais tellement lourde numériquement qu'il ne semble pas possible de réaliser des calculs d'équilibre ou cinétiques avec un tel modèle. Avec un point de vue pragmatique, nous choisissons d'étendre le modèle le plus simple qui puisse reproduire une lacune de miscibilité : le modèle d'Ising. Il s'agit donc d'un modèle d'interactions de paires sur réseau rigide. Afin de reproduire les énergies de mélange calculées *ab initio*, on introduit une dépendance en concentration chimique locale des énergies de paires hétéro-atomiques, tandis que les énergies de paires homo-atomiques sont ajustées sur les énergies de cohésion des éléments purs. Ne tenant pas explicitement compte du moment magnétique des atomes, cet hamiltonien ne capte pas les phénomènes ayant lieu aux hautes températures, à proximité des transitions de phases magnétiques. On le corrige donc par une dépendance simple en température de l'énergie d'ordre. On reproduit ainsi indirectement les phénomènes entropiques non-configurationnels que sont l'entropie de vibration et l'entropie magnétique. Ce modèle très efficace numériquement permet le calcul du diagramme de phases du système dans l'approximation de champ moyen de site et par simulations Monte Carlo. Ces dernières permettent d'évaluer l'effet de la zone dans laquelle on calcule la concentration locale qui est négligeable. Les limites de solubilité déduites à partir de notre modèle sont en accord quantitatif avec les compilations expérimentales les plus récentes.

Enfin, nous étendons l'utilisation de ce modèle au calcul d'isothermes

de ségrégation dans les surfaces libres, c'est-à-dire au calcul des concentrations des plans de surface en fonction de la composition volumique. Sans rien modifier à l'hamiltonien pour les concentrations volumiques, c'est-à-dire en conservant le même diagramme de phases, on reproduit exactement les énergies de surface des éléments purs. On reproduit également exactement les énergies de ségrégation dans le plan de surface calculées *ab initio* dans l'approximation des PAW en ajoutant au modèle des énergies de site, ou interactions de paires avec des lacunes au-dessus du plan de surface. Ce modèle ne reproduit cependant pas le profil complet de ségrégation. En particulier, les calculs *ab initio* ont mis en évidence que l'énergie de ségrégation dans le deuxième plan est inhabituellement positive. Le traitement statistique en champ moyen de plan dans lequel la concentration est homogène dans le plan permet de décomposer les moteurs à la ségrégation en deux contributions : l'effet d'énergie de surface, lié à la différence d'énergies de surface entre les éléments purs Fe et Cr, et l'effet d'alliage lié à l'énergie d'ordre et à la tendance à l'ordre ou à la démixtion en volume. C'est la première fois qu'un modèle énergétique de ségrégation reproduit les résultats *ab initio* d'énergies de surface des éléments purs, d'énergie d'ordre et d'énergie de ségrégation dans le plan de surface. On montre ainsi que l'effet d'énergie de surface est très fort pour ce système. Au contraire, l'effet d'alliage, déjà faible, n'est pas nettement modifié par le changement de signe de l'énergie de mélange. C'est donc l'effet d'énergie de surface qui est le moteur principal à la ségrégation. Celui-ci tend à faire ségréger l'élément de plus faible énergie de surface, c'est-à-dire le fer. En dehors des limites spinodales inaccessibles au traitement de champ moyen par plan, les surfaces libres de l'alliage fer-chrome sont en conséquence appauvries en chrome dans tout le domaine de concentration.

Nous terminons ce mémoire par quelques perspectives.

Il nous semblerait intéressant de combler le manque de données expérimentales à basses températures. Cela demande bien sûr un grand effort de recherche du fait des temps de mise à l'équilibre relativement longs. Cependant, les limites de solubilité déduites à basse température ne sont actuellement que des propositions basées pour la plupart sur des calculs *ab initio* à température nulle.

Nous avons montré que les résultats *ab initio* pour le système FeCr sont très sensibles aux approximations de calcul. Les pseudo-potentiels PAW confirment leur robustesse, mais les bases d'onde planes ne sont pas assez efficaces numériquement pour des études systématiques, en particulier dans les domaines de compositions très diluées et en présence de surfaces. Afin d'associer l'avantage numérique des bases localisées et la robustesse des calculs PAW, Tristana Sondon, en post-doctorat au SRMP, implémente actuellement le formalisme PAW dans le code SIESTA.

Enrique Martinez utilise actuellement le modèle énergétique présenté au chapitre 3 pour le calcul de cinétiques de précipitation par simulations

Monte Carlo cinétiques. Le pragmatisme de l'approche rend les calculs très efficaces numériquement, et les premiers résultats semblent en accord avec les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles et de sonde tomographique.

Nous avons également commencé les simulations Monte Carlo pour la ségrégation de surface. Les calculs de champ moyen sont beaucoup plus rapides que les simulations Monte Carlo car ils permettent parfois des études analytiques et autorisent une étude systématique de l'influence de chacun des paramètres du modèle énergétique. Nous continuons de développer ce modèle de champ moyen pour qu'il reproduise le profil complet de ségrégation calculé *ab initio*. Les simulations Monte Carlo permettent cependant de travailler dans l'ensemble du domaine de concentration et d'étudier les cinétiques de précipitation et de ségrégation. Les limites du champ moyen de concentrations homogènes dans le plan sont ainsi dépassées.

L'extension de l'étude aux joints de grains est également en cours. Ceux-ci sont technologiquement très importants car la ségrégation intergranulaire est mise en cause dans de nombreux phénomènes dans les alliages : corrosion, accélération des cinétiques de diffusion ... Les joints de grains ont également l'avantage d'être plus facilement observables que les surfaces libres car ils sont à l'abri de l'environnement. On pourrait ainsi comparer de façon plus rigoureuse les isothermes de ségrégation expérimentales et théoriques.

Dans une perspective plus éloignée, nous pourrions utiliser notre modèle pour étudier les phénomènes d'oxydation aux surfaces libres. Cela nécessiterait de prendre en compte la présence d'oxygène. Notre modèle tient compte de la présence de sites en surface occupés par des lacunes. On pourrait ainsi imaginer occuper ces sites par des atomes d'oxygène. Même si ce traitement statistique de champ moyen de l'oxydation présente des limitations claires comme par exemple les symétries imposées, les simulations Monte Carlo cinétiques semblent bien adaptées.

Paramètres d'ordre local de Warren-Cowley

A

Le paramètre d'ordre à courte distance (SRO) mesure les corrélations entre les probabilités d'occupations de sites. La définition la plus classique du SRO est donnée par Cowley [37]. Elle relie la probabilité p_{Fe}^{lmn} d'occupation par un atome de Fe du site de coordonnées $\{l, m, n\}$ à la présence en $\{0, 0, 0\}$ d'un atome de Cr. Le paramètre α_{Cr}^{lmn} dans un alliage $\mathrm{Fe}_{x_{Fe}}\mathrm{Cr}_{x_{Cr}}$ est défini par :

$$\alpha_{Cr}^{lmn} = 1 - \frac{p_{Fe}^{lmn}}{x_{Fe}}. \tag{A.1}$$

Si le site $\{l, m, n\}$ appartient à la i^{e} sphère de coordination de Cr pris pour origine, alors

$$\alpha_{Cr}^{(i)} = 1 - \frac{n_{Fe}^{(i)}}{x_{Fe} N^{(i)}} \tag{A.2}$$

où $n_{(i)}$ est le nombre de Fe parmi les $N^{(i)}$ atomes de la i^{e} sphère de coordination. $n_{Fe}^{(i)}/N^{(i)} = p_{Fe}^{(i)}$ est donc la probabilité de trouver un atome de Fe dans la i^{e} sphère de coordination de l'atome de Cr pris pour origine. Si $p_{Fe}^{(i)}$ est égal à la probabilité moyenne de trouver un atome de fer dans l'alliage x_{Fe}, il n'y a pas de corrélation entre Fe et Cr à la portée i ($\alpha_{Cr}^{(i)} = 0$).

Si le SRO est négatif, la présence de Cr augmente la probabilité de trouver un atome de Fe dans sa i^{e} sphère de coordination. Il y a donc un ordre local qui tend à former des paires Fe–Cr i^{e} voisins. Au contraire, un SRO positif indique une tendance à former des paires homo-atomiques aux i^{e} voisins.

Certains auteurs dont Mirebeau et al. [36] utilisent un paramètre d'ordre local β spécifique aux alliages cubiques centrés :

$$\beta = \frac{8\alpha_{Cr}^{(1)} + 6\alpha_{Cr}^{(2)}}{14} \tag{A.3}$$

où β est une moyenne pondérée[1] des paramètres de Warren-Cowley des deux premières sphères de coordination.

1. Il y a 8 premiers voisins et 6 deuxièmes voisins dans un réseau cubique centré.

Si les SRO tendent vers une limite finie non-nulle quand i devient grand, alors il existe un ordre à longue distance.

Les structures quasi-aléatoires (SQS)

B

Les structures désordonnées d'un alliage $A_{1-x}B_x$ sont généralement générée par tirage aléatoire. Chaque site du réseau a la probabilité $1-x$ d'être occupé par un atome A et x d'être occupé par un atome B. Il existe une méthode permettant de générer des structures plus proches des structures parfaitement aléatoires [241]. Pour cela, il faut définir des fonctions de corrélations.

Une configuration σ est discrétisée en figures d'interactions $f = (k, m)$ de k sites m^{e} voisins. Sur chaque site i, la variable d'occupation $\hat{S}_i$ prend la valeur -1 $(+1)$ si le site est occupé par l'espèce A (B). Pour une solution solide $A_{1-x}B_x$ *parfaitement aléatoire*, la fonction de corrélation pour la figure de type f est

$$\begin{aligned}
\left\langle \overline{\Pi}_f \right\rangle_{aléatoire} &= \left\langle \overline{\Pi}_{k,m} \right\rangle_{aléatoire} && \text{(B.1)}\\
&= \left\langle \hat{S}_i \right\rangle^k && \text{(B.2)}\\
&= \left[(+1)\,(x) + (-1)\,(1-x)\right]^k && \text{(B.3)}\\
&= (2x-1)^k\,. && \text{(B.4)}
\end{aligned}$$

Le principe de la SQS est de construire une configuration telle que sa fonction de corrélation $\left\langle \overline{\Pi}_{k,m} \right\rangle_{SQS}$ tende vers la fonction de corrélation de la solution solide parfaitement aléatoire $\left\langle \overline{\Pi}_{k,m} \right\rangle_{aléatoire}$ pour le maximum de figures f :

$$\left\langle \overline{\Pi}_{k,m} \right\rangle_{SQS} \cong \left\langle \overline{\Pi}_{k,m} \right\rangle_{aléatoire}\,. \qquad \text{(B.5)}$$

Pratiquement, on génère un grand nombre de structures de concentration x dont on calcule les fonctions de corrélations $\overline{\Pi}_{k,m}$. On sélectionne ensuite la structure ayant les fonctions de corrélation les plus proches de la fonction de corrélation B.4 d'une solution solide parfaitement aléatoire.

Les simulations Monte Carlo

C

C.1 Description théorique succincte

Chaque répartition des atomes Fe et Cr sur le réseau cubique centré représente une configuration σ_i du système. Au cours de la simulation numérique, des permutations entre atomes ou des transmutations (selon l'ensemble statistique dans lequel on travaille) font transiter le système d'une configuration vers une autre. Pour l'étude des propriétés d'équilibre d'un système on définit le *bilan détaillé* suivant :

$$P(\sigma_i) W_{\sigma_i \to \sigma_j} = P(\sigma_j) W_{\sigma_j \to \sigma_i} \tag{C.1}$$

où $P(\sigma_i)$ est la probabilité que le système soit dans la configuration σ_i et $W_{\sigma_i \to \sigma_j}$ est la probabilité de transiter de la configuration σ_i vers la configuration σ_j. Si le bilan détaillé C.1 est vérifié, le système converge vers l'état d'équilibre stationnaire, où les probabilités $P(\sigma_i)$ sont données par :

$$P(\sigma_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(\sigma_i)}{k_B T}\right). \tag{C.2}$$

$E(\sigma_i)$ est l'énergie totale de la configuration σ_i et Z est la fonction de partition du système définie par :

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E(\sigma_i)}{k_B T}\right). \tag{C.3}$$

L'algorithme que nous utilisons pour le choix des transitions est l'algorithme de Metropolis [242] On peut le résumer ainsi :

1. À partir de la configuration σ_{ini}, on tire aléatoirement deux atomes qu'on échange ou un atome qu'on transmute selon qu'on réalise ces simulations dans l'ensemble canonique ou semi-grand-canonique (voir annexe C.2). On définit ainsi une configuration σ_{fin}.
2. On calcule la différence d'énergie $\Delta E = E(\sigma_{fin}) - E(\sigma_{ini})$.
3. Si $\Delta E < 0$, alors on réalise la transition de σ_{ini} vers σ_{fin}. Si $\Delta E > 0$, alors on tire un nombre aléatoire $\varsigma \in [0;1]$. Si $\varsigma < \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, alors on réalise également la transition.

4. Retour à l'étape 1.

Cet algorithme assure d'échantillonner l'espace des phases de façon homogène. Ses limitations sont la précision à haute température nécessitant un échantillonnage très précis et le temps nécessaire à l'échantillonnage à basse température puisque la transition de σ_{ini} vers σ_{fin} est la plupart du temps refusée.

C.2 Déterminer des limites de solubilité à partir de simulations Monte Carlo

Les simulations Monte Carlo décrites dans ce manuscrit sont réalisées dans les ensembles statistiques canonique (nombre de sites [1], volume et température constants) ou semi-grand-canonique (nombre de sites [2], potentiel chimique, volume et température constants).

Les limites de solubilité d'un alliage A–B peuvent être déterminées dans l'ensemble canonique par plusieurs méthodes :

- en observant la présence de précipités à l'issue de la simulation Monte Carlo réalisée soit avec un algorithme cinétique, soit avec un algorithme Metropolis (voir section C.1 de cette annexe).
- en observant l'évolution avec le temps (algorithme cinétique) du profil de concentration dans un système initialement totalement démixé (tous les atomes A d'un côté, tous les atomes B de l'autre). La présence de l'interface A/B a cependant un coût énergétique qui biaise la simulation.

Le défaut majeur de cet ensemble pour déterminer des limites de solubilité est qu'on ne peut vérifier si la simulation a atteint la solution d'équilibre stationnaire. Pour s'en convaincre, on ne peut que faire réaliser au système de nouveaux pas Monte Carlo et en observer l'effet. On peut également estimer l'évolution de paramètres d'ordre locaux au cours de la simulation, mais ils indiquent seulement la proximité de la limite de solubilité [19].

L'ensemble semi-grand-canonique est beaucoup plus pratique pour déterminer des limites de solubilité. En imposant un potentiel chimique $\Delta\mu$, le système adapte la proportion entre éléments A et B, c'est-à-dire la concentration globale x. On boucle sur les paramètres chimiques afin de pouvoir tracer la concentration globale du système en fonction du potentiel chimique $x\,(\Delta\mu)$. La présence d'une boucle d'hystérésis permet de déterminer les limites de solubilité.

L'ensemble semi-grand-canonique est donc le plus adapté pour déterminer des limites de solubilité ou plus généralement pour observer des transformations de phases thermodynamiques.

1. La concentration de l'alliage est également constante dans l'ensemble canonique.
2. Alors que le nombre de sites n'est pas constant dans l'ensemble grand-canonique, il est imposé dans l'ensemble semi-grand-canonique. La concentration globale du système reste cependant libre.

Notion de concentration locale dans les simulations Monte Carlo

D

D.1 Définition de la concentration locale

Dans notre modèle énergétique, l'énergie de paire hétéro-atomique $\epsilon^{(i)}_{FeCr}$ dépend de la concentration locale autour des deux atomes Fe et Cr. On définit la concentration locale x_{local} comme le nombre de Cr présents dans les i premières sphères de coordination.

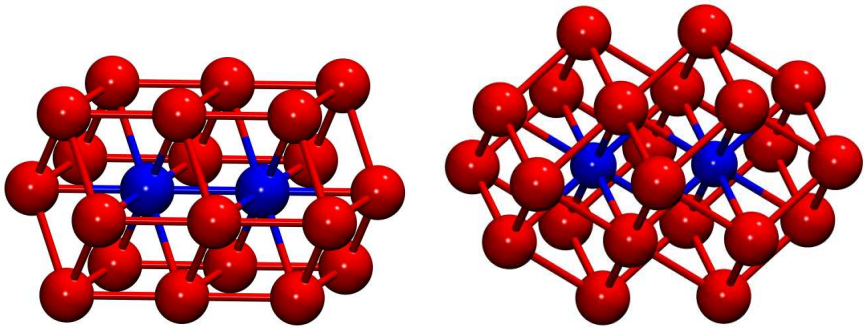
Il est important de noter la différence entre la concentration locale définie ci-dessus, et la portée des interactions inter-atomiques. Si notre modèle est aux deuxièmes voisins, cela signifie que seules les énergies de paires entre premiers et deuxièmes voisins sont non-nulles ($\epsilon^{(1)}_{FeFe}$, $\epsilon^{(2)}_{FeFe}$, $\epsilon^{(1)}_{CrCr}$, $\epsilon^{(2)}_{CrCr}$, $\epsilon^{(1)}_{FeCr}$ et $\epsilon^{(2)}_{FeCr}$ seulement sont différents de zéro). La concentration locale dépend de la zone prise en compte pour le calcul de $\epsilon^{(1)}_{FeCr}$ et $\epsilon^{(2)}_{FeCr}$. On peut donc avoir une portée aux deuxièmes voisins, et une dépendance en concentration locale s'étendant jusqu'aux dixièmes voisins de Fe et Cr.

La figure D.1 illustre le calcul de la concentration locale autour des deux atomes bleus :

1. On calcule d'abord le nombre total d'atomes k^{e} voisins de l'un ou l'autre des atomes bleus ($k \leq i$) : les atomes voisins des deux atomes bleus ne sont comptabilisés qu'une fois.
2. On calcule ensuite le rapport du nombre d'atomes bleus sur le nombre total d'atomes : c'est la concentration locale aux i^{e} voisins.

Si la portée des interactions est aux deuxièmes voisins, il faut considérer les interactions aux premiers (cas D.1a de la figure D.1) et aux deuxièmes voisins (cas D.1b de la figure D.1). Dans ces deux cas, l'étendue de la zone de dépendance en concentration n'est pas la même.

Dans les deux cas D.1a et D.1b illustrés sur la figure D.1, la concentration locale est calculée sur une zone équivalente aux deux premières sphères de coordination des atomes bleus ($i = 2$).



(a) *Premiers voisins :* $x_{local} = 2/22$. (b) *Deuxièmes voisins :* $x_{local} = 2/24$.

Figure D.1 – *Illustration du calcul de la concentration locale jusqu'à deux sphères de coordination autour de la paire d'atomes bleus (a) lorsqu'ils sont premiers (b) et deuxièmes voisins entre eux. En plus d'illustrer le calcul de la concentration locale, cette figure illustre la différence entre portée des interactions (premiers ou deuxièmes voisins entre deux atomes) et sphères de coordination sur lesquelles est calculée la concentration locale.*

- Si les deux atomes bleus sont premiers voisins (cas D.1a), il y a au total 22 atomes premiers ou deuxièmes voisins de l'un ou l'autre des atomes bleus. La concentration locale est $x_{local} = \frac{2}{22}$.
- Si les deux atomes bleus sont deuxièmes voisins (cas D.1b), il y a au total 24 atomes premiers ou deuxièmes voisins de l'un ou l'autre des atomes bleus. La concentration locale est $x_{local} = \frac{2}{24}$.

Le nombre total de voisins s'accroît très rapidement avec la portée maximale des interactions i. Les éléments permettant de choisir i sont :

- une discrétisation suffisante de la concentration locale (voir annexe D.2),
- un temps de calcul raisonnable (voir annexe D.3),
- et une répartition cohérente de l'énergie sur les différentes sphères de coordination (voir annexe E).

D.2 La discrétisation suffisante de la concentration locale

La définition de la concentration locale x_{local} doit permettre une discrétisation suffisante de cette dernière pour reproduire les variations de l'énergie de mélange observées grâce aux calculs *ab initio*. Si la zone de définition de x_{local} pour le calcul de $\epsilon^{(i)}_{FeCr}$ s'étend seulement aux premiers voisins de Fe et Cr, la concentration locale minimale est $x_{local} = 1/15 \approx 0.07$. Il est alors impossible d'observer une concentration locale intermédiaire entre 0 et 0.07. L'énergie de mélange de l'alliage est donc systématiquement positive.

La définition de la concentration locale s'étend donc au minimum aux deuxièmes voisins.

Mais augmenter la zone de calcul de x_{local} a une incidence forte sur les temps de calcul. Les problèmes algorithmiques liés à l'étendue de la

zone de calcul de la concentration locale et son influence sur les temps de calculs sont discutés dans les paragraphes D.3 et 3.3.3.

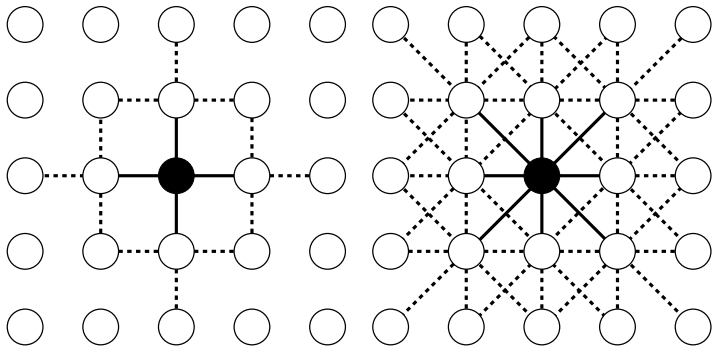
L'influence de la portée des interactions sur le diagramme de phases est présentée dans le paragraphe 3.3.3.

D.3 Effet de l'étendue de la concentration locale sur le temps de calcul

Le temps de calcul de chaque pas Monte Carlo dépend de la définition choisie pour la concentration locale x_{local}.

Le schéma D.2 illustre l'effet de la dépendance en concentration locale sur le nombre d'énergies de paires à re-calculer après la transmutation d'un atome blanc en atome noir. On considère deux extensions de la zone de calcul de x_{local} : jusqu'aux premiers voisins seulement ($i = 1$) et jusqu'aux deuxièmes voisins ($i = 2$). On se limite à un réseau carré pour l'illustration.

- Si les énergies de paires sont constantes, dans le cas d'une permutation d'un atome « blanc » en atome « noir », seules les énergies des paires contenant cet atome interviennent dans le bilan énergétique (paires en traits pleins).
- Si les interactions dépendent de la concentration locale, toutes les paires pour lesquelles l'atome permuté intervient dans le calcul de la concentration locale interviennent dans le bilan énergétique (paires en traits pleins et en traits pointillés).



(a) *x_{local} s'étend jusqu'aux premiers voisins.* (b) *x_{local} s'étend jusqu'aux deuxièmes voisins.*

FIGURE D.2 – *Illustration du nombre de liaisons dont il faut tenir compte dans le bilan énergétique d'une transmutation d'un atome blanc en atome noir dans un réseau carré. Si les énergies de paires sont indépendantes de la concentration locale, seules les énergies de paires en trait plein sont à calculer. Si les énergies de paires sont dépendantes de la concentration locale, toutes les énergies de paires en traits pleins et traits pointillés sont à re-calculer.*

Sur la figure D.2a, la zone de calcul de x_{local} s'étend jusqu'aux premiers voisins seulement ($i = 1$). Il y a 4 liaisons directes avec l'atome noir et 16 liaisons directes ou indirectes dont il faut recalculer l'énergie la concen-

tration locale et l'énergie de paire correspondante. Sur la figure D.2b, la zone de calcul de x_{local} s'étend jusqu'aux deuxièmes voisins ($i = 2$). Huit énergies de liaisons sont à calculer dans un modèle de paires constantes et 52 dans un modèle dépendant de x_{local}.

Ainsi, on montre que le temps de calcul de chaque pas Monte Carlo varie en N^2 (aux quelques voisins de voisins communs près), où N est le nombre d'atomes dans la zone de calcul de x_{local}. L'évolution du temps de calcul avec la portée des interactions est représentée sur la figure D.3.

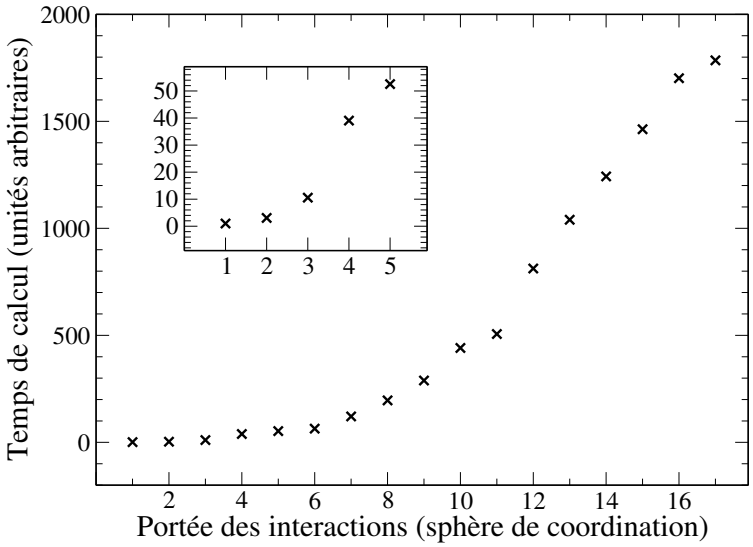


Figure D.3 – *Évolution du temps de calcul avec la portée des interactions considérées. En encart, les cinq premières sphères de coordination.*

On rappelle que $N = 8$ aux premiers voisins, 14 aux deuxièmes voisins, 26 aux troisièmes ...

On observe sur la figure D.3 que le temps de calcul est triplé quand l'étendue de la zone de calcul de la concentration locale passe des premiers aux deuxièmes voisins. Il est multiplié par 11 quand elle s'étend aux troisièmes voisins ! On souhaitera ainsi limiter la portée des interactions pour limiter la lourdeur des calculs.

E

Répartition de l'énergie sur les différentes sphères de coordination

On impose un rapport fixe entre les énergies de paires aux premiers et aux i^{e} voisins. On définit ce rapport entre deux atomes n et m :

$$\eta^{(i)} = \frac{\epsilon_{nm}^{(i)}}{\epsilon_{nm}^{(1)}} \tag{E.1}$$

où $\epsilon_{nm}^{(i)}$ est l'énergie de paire entre deux atomes n et m i^{e} voisins. Le choix des $\eta^{(i)}$ est arbitraire. Nous avons testé trois possibilités :

1. l'énergie de paires entre premiers et deuxièmes voisins peut être égale ($\epsilon_{nm}^{(1)} = \epsilon_{nm}^{(2)}$, soit $\eta^{(2)} = 1$). C'est l'hypothèse utilisée par exemple par Ackland et al. [70, 71].
2. on peut également prendre une énergie de paire deux fois plus faible aux deuxièmes voisins ($\eta^{(2)} = \frac{1}{2}$).
3. dans le cas de portées plus importantes (jusqu'aux 5e voisins dans notre cas) ($i = 1$ à 5), on considère que l'énergie de paire est inversement proportionnelle à la distance entre atomes de la paire :

$$\eta^{(i)} = \frac{\epsilon_{nm}^{(i)}}{\epsilon_{nm}^{(1)}} = \frac{d^{(1)}}{d^{(i)}}. \tag{E.2}$$

Pour cette dernière situation, le tableau E.1 présente les valeurs de $\eta^{(i)}$ pour les différentes sphères de coordination et le nombre total de voisins dans chaque sphère $Z^{(i)}$.

portée (i)	$\eta^{(i)} = \dfrac{d^{(1)}}{d^{(i)}}$	$Z^{(i)}$
1	1	8
2	$\frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0.866$	6
3	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \approx 0.612$	12
4	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}} \approx 0.522$	24
5	$\frac{1}{2}$	8
6	$\frac{\sqrt{3}}{4} \approx 0.433$	6

Table E.1 – *Portée de la liaison et poids de celle-ci en comparaison à une liaison équivalente aux premiers voisins, pour les 6 premières sphères de coordination pour le calcul de l'énergie de liaison dans le cas où la portée est supérieure aux deuxièmes voisins, et nombre total de voisins dans chaque sphère.*

F

Algorithme de minimisation du système d'équations non-linéaires

Les systèmes d'équations couplées 4.10 et 4.24 sont non-linéaires. La concentration dans chacun des plans p dépend de la concentration dans tous les autres plans. L'objectif est de déterminer la configuration $\{x_p\}$ minimisant l'énergie totale du système traité en champ moyen de plans.

La solution solide est instable à l'intérieur des limites de décomposition spinodale. Il n'existe donc pas de configuration minimisant l'énergie du système à ces concentrations.

Deux algorithmes différents ont été testés pour déterminer numériquement la configuration d'équilibre $\{x_p\}$ à partir d'une configuration $\{x_p\}_0$ choisie par l'utilisateur : les méthodes de Newton-Raphson [243] et d'itérations naturelles [244].

C'est la méthode d'itérations naturelles de Kikuchi qui s'est révélée la plus légère et efficace numériquement. Elle consiste en la résolution de la boucle auto-cohérente suivante :

1. Initialiser le système $\{x_p\}_0, \forall p = 1, v$, où le ve plan est le plan de raccord avec le volume : $x_p = x_v, \forall p \geq v$.
2. Calculer $\Delta E_{seg}\,(p = 0)$ et en déduire un nouveau x_v.
3. Utiliser ce nouveau x_v pour recalculer les nouveaux $\Delta E_{seg}\,(p) = f\left(x_v, x_{p\pm i}\right)$, pour $i = 1$ à v. On a un nouvelle configuration $\{x_p\}_0^{'}$.
4. Comparer x_v à x_{v-1}. Si la différence est supérieure à un critère de convergence, alors on définit $\{x_p\}_1 = \{x_p\}_0^{'}$ et la boucle auto-cohérente reprend à l'étape n° 2. Si le critère de convergence est vérifié, la configuration $\{x_p\}_i^{'}$ est la configuration d'équilibre.
5. Incrémenter x_v et retourner à l'étape n°2.

L'objectif est de déterminer la concentration de chaque plan x_p en fonction de la concentration en volume x_v. Le choix du plan sur lequel la concentration est fixée peut paraître naturellement le plan de volume. Cependant, pour des raisons de convergence, nous observons qu'il est parfois préférable de boucler sur un autre plan qui peut par exemple être le plan de surface.

Bibliographie

[1] S. J. Zinkle et J. T. Busby. Structural materials for fission & fusion energy. *Materials Today*, 12(11) :12–19, 2009.

[2] Generation IV International Forum (GIF) : `www.gen-4.org`.

[3] G. Martin et P. Bellon. Driven alloys. *Solid State Physics*, 50 :189–331, 1996.

[4] P. Yvon et F. Carré. Structural materials challenges for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2) :217–222, 2009.

[5] L. K. Mansur, A. F. Rowcliffe, R. K. Nanstad, S. J. Zinkle, W. R. Corwin, et R. E. Stoller. Materials needs for fusion, Generation IV fission reactors and spallation neutron sources - similarities and differences. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333(1) :166–172, 2004.

[6] R. L. Klueh et A. T. Nelson. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 371(1-3) :37–52, 2007.

[7] F. M. Becket. *Transations of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 131 :15, 1938.

[8] J. J. Heger. The formation of sigma phase in 17 per cent chromium steel. In *American Society for Testing Materials Special Techniques Publication*, volume 110, Atlantic City, 1950. ASTM.

[9] M. Tagaya, S. Nenno, et Z. Nishiyama. On the Fe-Cr superlattice. *The Journal of the Japan Institute of Metals.B*, 15(6) :235–236, 1951.

[10] H. Masumoto, H. Saitô, et M. Sugihara. On the anomaly of the specific heat at high temperatures in α phase alloys of iron and chromium. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy*, 5 :209, 1953.

[11] Y. Imai et K. Kumada. Study on high chromium steels. I : On the anomaly of α solid solution of Fe-Cr system at high temperatures. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy*, 5 :218–226, 1953.

[12] Y. Imai et K. Kumada. Study on high chromium steels. II : On the anomaly of α solid solution of Fe-Cr system at high temperatures. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy*, 5 :520–532, 1953.

[13] R. M. Fisher, E. J. Dulis, et K. G. Carrol. Identification of the precipitate accompanying 885 °F embrittlement in chromium steels. *Journal of Metals*, 5 :690, 1953.

[14] J.-O. Andersson et B. Sundman. Thermodynamic properties of the Cr—Fe system. *Calphad*, 11(1) :83–92, 1987.

[15] S. L. Dudarev et P. M. Derlet. A magnetic interatomic potential for molecular dynamics simulations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(44) :7097–7118, 2005.

[16] M. Yu. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, et S. L. Dudarev. Magnetic cluster expansion model for bcc-fcc transitions in Fe and Fe-Cr alloys. *Physical Review B*, 81(18) :184202, 2010.

[17] J.-M. Joubert. Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. *Progress in Materials Science*, 53(3) :528–583, 2008.

[18] G. Bonny, D. Terentyev, et L. Malerba. On the α-α' miscibility gap of Fe-Cr alloys. *Scripta Materialia*, 59(11) :1193–1196, 2008.

[19] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, et Y. Du. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(2) :125–152, 2010.

[20] R. O. Williams. Further studies of the iron-chromium system. *Transations of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 212 :417, 1958.

[21] Y. Imai, M. Izumiyama, et M. Tsuchiya. Phase transformation of Fe-Cr binary system at about 500 °C. *The 1244th Science reports of the Research Institutes, Tohoku University*, 56, 1966.

[22] R. Vilar et G. Cizeron. Analysis of structure developments in Fe-x Cr-(15$\leq$x$\leq$80 wt.%) alloys initially in the quenched condition. *Mémoires et Études Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 79 :687, 1982.

[23] H. Kuwano. Mössbauer effect study on the miscibility gap of the iron-chromium binary system. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 26 :473–481, 1985.

[24] M. K. Miller, J. M. Hyde, M. G. Hetherington, A. Cerezo, G. D. W. Smith, et C. M. Elliott. Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys : Experimental study at the atomic level and comparison with computer models–I. introduction and methodology. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(9) :3385–3401, 1995.

[25] S. M. Dubiel et G. Inden. On the miscibility gap in the Fe-Cr system : A Mössbauer study on long term annealed alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, (78) :544, 1987.

[26] R. O. Williams et H. W. Paxton. The nature of ageing of binary Iron-Chromium alloys around 500 °C. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 185 :358, 1957.

[27] M. J. Marcinkowski, R. M. Fisher, et A. Szirmae. Effect of 500 °C aging on deformation behavior of iron-chromium alloy. *Transations of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 230 :676, 1964.

[28] D. Chandra et L. H. Schwartz. Mössbauer effect study of the 475 °C decomposition of Fe-Cr. *Metallurgical Transactions*, 2(2) :511–519, 1971.

[29] E. Clouet. *Modeling of Nucleation Processes*, pages 203–219. D. U. Furrer and S. L. Semiatin edition, 2009.

[30] B. Fultz, L. Anthony, J. L. Robertson, R. M. Nicklow, S. Spooner, et M. Mostoller. Phonon modes and vibrational entropy of mixing in Fe-Cr. *Physical Review B*, 52(5) :3280, 1995.

[31] Y. E. Z. Vintaykin et A. A. Loshmanov. The 475 °C embrittlement of Iron-Chromium alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 22(3) :473, 1966.

[32] M. Hennion. Chemical SRO effects in ferromagnetic Fe alloys in relation to electronic band structure. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 13(11) :2351, 1983.

[33] P. C. Clapp et S. C. Moss. Correlation functions of disordered binary alloys. I. *Physical Review*, 142(2) :418, 1966.

[34] P. C. Clapp et S. C. Moss. Correlation functions of disordered binary alloys. II. *Physical Review*, 171(3) :754, 1968.

[35] S. C. Moss et P. C. Clapp. Correlation functions of disordered binary alloys. III. *Physical Review*, 171(3) :764, 1968.

[36] I. Mirebeau, M. Hennion, et G. Parette. First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy. *Physical Review Letters*, 53(7) :687–690, 1984.

[37] J. M. Cowley. An approximate theory of order in alloys. *Physical Review*, 77(5) :669–675, 1950.

[38] J. C. Slater. Electronic structure of alloys. *Journal of Applied Physics*, 8(6) :385–390, 1937.

[39] L. Pauling. The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11) :899–904, 1938.

[40] C. G. Shull et M. K. Wilkinson. Neutron diffraction studies of the magnetic structure of alloys of transition elements. *Physical Review*, 97(2) :304, 1955.

[41] C. G. Shull et M. K. Wilkinson. Neutron diffraction studies of various transition elements. *Reviews of Modern Physics*, 25(1) :100, 1953.

[42] M. Fallot. Paramagnetism of ferromagnetic elements. *Journal de Physique et le Radium*, 5(8) :11, 1944.

[43] A. T. Aldred. Ferromagnetism in iron-chromium alloys. I. Bulk magnetization measurements. *Physical Review B*, 14(1) :219–227, 1976.

[44] C. G. Shull. Theory of alloy phases. *ASM*, page 279, 1956.

[45] Y. Ishikawa, S. Hoshino, et Y. Endoh. Antiferromagnetism in dilute iron chromium alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 22 :1221–1232, 1967.

[46] A. Arrott, S. A. Werner, et H. Kendrick. Neutron-diffraction study of dilute chromium alloys with iron. *Physical Review*, 153(2) :624, 1967.

[47] A. T. Aldred, B. D. Rainford, J. S. Kouvel, et T. J. Hicks. Ferromagnetism in iron-chromium alloys. II. Neutron scattering studies. *Physical Review B*, 14(1) :228–234, 1976.

[48] Y. Tsunoda. The commensurate-incommensurate SDW phase boundary of CrFe alloys. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6 :8513–8519, 1994.

[49] M. F. Collins et G. G. Low. The magnetic moment distribution around transition element impurities in iron and nickel. *Proceedings of the Physical Society*, 86(3) :535, 1965.

[50] I. Backhurst. Specific heats of titanium, 44 % Cr-Fe alloy, and a low-alloy steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 189 :124, 1958.

[51] H. Martens et P. Duwez. Heat evolved and volume change in the alpha-sigma-transformation in Cr-Fe alloys. *Transations of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 206(5) :614, 1956.

[52] W. A. Dench. Adiabatic high-temperature calorimeter for the measurement of heats of alloying. *Transactions of the Faraday Society*, 59 :1279–1292, 1963.

[53] A. J. Cook et F. W. Jones. The brittle constituent of the iron-chromium system. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 148 :217, 1943.

[54] O. Kubaschewski et G. Heymer. The thermodynamics of the chromium-iron system. *Acta Metallurgica*, 8(7) :416–423, 1960.

[55] O. Kubaschewski et T. G. Chart. Calculation of metallurgical equilibrium diagrams from thermochemical data. *Journal of the Institute of Metals*, 93(10) :329–38, 1965.

[56] F. Muller et O. Kubaschewski. The thermodynamic properties and the equilibrium diagram of the system chromium-iron. *High Temperatures - High Pressures*, 1(5) :543–51, 1969.

[57] M. V. Rao et W. A. Tiller. Computed low temperature phase equilibria in the system Fe—Cr. *Scripta Metallurgica*, 6(5) :417–421, 1972.

[58] H. Kuwano et Y. Hamaguchi. Mössbauer study of iron-chromium alloys irradiated by energetic protons. *Journal of Nuclear Materials*, 155-157(2) :1071–1074, 1988.

[59] G. Bonny, R. C. Pasianot, L. Malerba, A. Caro, P. Olsson, et M. Yu. Lavrentiev. Numerical prediction of thermodynamic properties of iron-chromium alloys using semi-empirical cohesive models : The state of the art. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2) :268–277, 2009.

[60] L. Malerba, D. A. Terentyev, G. Bonny, A. V. Barashev, C. Bjorkas, N. Juslin, K. Nordlund, C. Domain, P. Olsson, N. Sandberg, J. Wallenius, R. Lott, et S. W. Dean. Modelling of radiation damage in Fe-Cr alloys. *Journal of ASTM International*, 4(6) :100692, 2007.

[61] L. Malerba, A. Caro, et J. Wallenius. Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations : The challenge of FeCr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 382(2-3) :112 – 125, 2008. Microstructural Processes in Irradiated Materials, Proceedings of the Symposium on Microstructural Processes in Irradiated Materials, as part of the annual meeting of The Minerals, Metals & Materials Society.

[62] A. Caro, M. Caro, E. M. Lopasso, et D. A. Crowson. Implications of ab initio energetics on the thermodynamics of Fe-Cr alloys. *Applied Physics Letters*, 89(12) :121902, 2006.

[63] S. L. Dudarev, J.-L. Boutard, R. Lässer, M. J. Caturla, P. M. Derlet, M. Fivel, C.-C. Fu, M. Y. Lavrentiev, L. Malerba, M. Mrovec, D. Nguyen-Manh, K. Nordlund, M. Perlado, R. Schäublin, H. Van Swygenhoven, D. Terentyev, J. Wallenius, D. Weygand, et F. Willaime. The EU programme for modelling radiation effects in fusion reactor materials : An overview of recent advances and future goals. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :1–7, 2009.

[64] M. Yu. Lavrentiev, R. Drautz, D. Nguyen-Manh, T. P. C. Klaver, et S. L. Dudarev. Monte Carlo study of thermodynamic properties and clustering in the bcc Fe-Cr system. *Physical Review B*, 75(1) :014208, 2007.

[65] D. Nguyen-Manh, M. Yu. Lavrentiev, et S. L. Dudarev. The Fe-Cr system : atomistic modelling of thermodynamics and kinetics of phase transformations. *Comptes Rendus Physique*, 9(3-4) :379–388, 2008.

[66] T. P. C. Klaver, R. Drautz, et M. W. Finnis. Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe-Cr alloys. *Physical Review B*, 74(9) :094435, 2006.

[67] P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, et J. Wallenius. Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 321(1) :84–90, 2003.

[68] P. Olsson, C. Domain, et J. Wallenius. Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe. *Physical Review B*, 75(1) :014110, 2007.

[69] P. Olsson, I. A. Abrikosov, et J. Wallenius. Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe-Cr alloys. *Physical Review B*, 73(10) :104416, 2006.

[70] G. J. Ackland. Magnetically induced immiscibility in the Ising model of FeCr stainless steel. *Physical Review Letters*, 97(1) :015502, 2006.

[71] G. J. Ackland. Ordered sigma-type phase in the Ising model of Fe-Cr stainless steel. *Physical Review B*, 79(9) :094202, 2009.

[72] G. Inden et C. G. Schön. Thermodynamic self-consistency issues related to the Cluster Variation Method : The case of the BCC Cr-Fe (Chromium-Iron) system. *Calphad*, 32(4) :661–668, 2008.

[73] M. Y. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, et S. L. Dudarev. Cluster expansion models for Fe-Cr alloys, the prototype materials for a fusion power plant. *Computational Materials Science*, 49(4, Supplement 1) :S199–S203, 2010.

[74] M. Y. Lavrentiev, S. L. Dudarev, et D. Nguyen-Manh. Magnetic cluster expansion simulations of FeCr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :22–25, 2009.

[75] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Traité des matériaux. PPUR Presses Polytechniques edition, 1997.

[76] S. Andrieu et P. Müller. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences edition, 2005.

[77] E. C. Stoner. *Proceedings of the Royal Society of London*, 169, 1939.

[78] M. Ropo, K. Kokko, M. P. J. Punkkinen, S. Hogmark, J. Kollár, B. Johansson, et L. Vitos. Theoretical evidence of the compositional threshold behavior of FeCr surfaces. *Physical Review B*, 76(22) :220401, 2007.

[79] R. M. Martin. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

[80] M. Springborg. *Methods of electronic-structure calculations : from molecules to solids*. Wiley, 2000.

[81] W. Koch. *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH, 2nd ed. edition, 2001.

[82] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05) :542–548, 1927.

[83] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priopriet̀a dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602–607, 1927.

[84] P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864, 1964.

[85] W. Kohn et L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133, 1965.

[86] D. M. Ceperley et B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566, 1980.

[87] D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Physical Review B*, 18(7) :3126, 1978.

[88] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865, 1996.

[89] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, et P. Blaha. Accurate density functional with correct formal properties : A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical Review Letters*, 82(12) :2544–2547, 1999.

[90] U. von Barth et L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(13) :1629, 1972.

[91] J. Kubler, K.-H. Hock, J. Sticht, et A. R. Williams. Density functional theory of non-collinear magnetism. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 18(3) :469, 1988.

[92] P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16) :R10441, 1996.

[93] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, et E. Artacho. Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 66(20) :205101, 2002.

[94] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia, et J. M. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Physica Status Solidi (b)*, 215(1) :809–817, 1999.

[95] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, et E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 64(23) :235111, 2001.

[96] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, et J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5) :453–461, 1997.

[97] J. M Soler, E. Artacho, J. D Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, et D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :2745, 2002.

[98] SIESTA : `www.icmab.es/siesta`.

[99] Quantum Espresso : `www.quantum-espresso.org`.

[100] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal

Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclaurezo, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, et R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502, 2009.

[101] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4) :1045, 1992.

[102] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494, 1979.

[103] Post-doctorats d'Eduardo Machado et Tristana Sondon.

[104] A. Filippetti, D. Vanderbilt, W. Zhong, Y. Cai, et G. B. Bachelet. Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability. *Physical Review B*, 52(16) :11793, 1995.

[105] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.

[106] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24) :17953, 1994.

[107] G. Kresse et D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3) :1758, 1999.

[108] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10) :1833, 1955.

[109] G. Voronoi. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*, 133 :97–178, 1907.

[110] B. Drittler, N. Stefanou, S. Blugel, R. Zeller, et P. H. Dederichs. Electronic structure and magnetic properties of dilute Fe alloys with transition-metal impurities. *Physical Review B*, 40(12) :8203, 1989.

[111] E. G. Moroni et T. Jarlborg. Electronic structure, ordering effects, phase stability, and magnetism in Fe1-xCrx systems. *Physical Review B*, 47(6) :3255, 1993.

[112] P. E. A. Turchi, L. Reinhard, et G. M. Stocks. First-principles study of stability and local order in bcc-based Fe-Cr and Fe-V alloys. *Physical Review B*, 50(21) :15542–15558, 1994.

[113] P. Soven. Coherent-potential model of substitutional disordered alloys. *Physical Review*, 156(3) :809, 1967.

[114] B. Velický, S. Kirkpatrick, et H. Ehrenreich. Single-site approximations in the electronic theory of simple binary alloys. *Physical Review*, 175(3) :747, 1968.

[115] B. Velický. Theory of electronic transport in disordered binary alloys : Coherent-potential approximation. *Physical Review*, 184(3) :614, 1969.

[116] R. Williams. The miscibility gap in the iron-chromium system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 5(4) :967–968, 1974.

[117] H. Akai et P. H. Dederichs. Local moment disorder in ferromagnetic alloys. *Physical Review B*, 47(14) :8739, 1993.

[118] N. I. Kulikov et C. Demangeat. Spin polarization of disordered Fe-Cr and Fe-Mn alloys. *Physical Review B*, 55(6) :3533–3542, 1997.

[119] S. Ghosh, B. Sanyal, C. B. Chaudhuri, et A. Mookerjee. Electronic structure and magnetism of disordered bcc Fe alloys. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 23(4) :455–461, 2001.

[120] A. E. Kissavos, S. I. Simak, P. Olsson, L. Vitos, et I. A. Abrikosov. Total energy calculations for systems with magnetic and chemical disorder. *Computational Materials Science*, 35(1) :1–5, 2006.

[121] P. Olsson, J. Wallenius, C. Domain, K. Nordlund, et L. Malerba. Erratum : Two-band modeling of alpha -prime phase formation in Fe-Cr [Phys. Rev. B 72, 214119 (2005)]. *Physical Review B*, 74(22) :229906, 2006.

[122] E. A. Smirnova, P. A. Korzhavyi, Y. K. Vekilov, B. Johansson, et I. A. Abrikosov. Origin of the asymmetric spinodal decomposition in the Al-Zn system. *Physical Review B*, 64(2) :020101, 2001.

[123] A. Froideval, R. Iglesias, M. Samaras, S. Schuppler, P. Nagel, D. Grolimund, M. Victoria, et W. Hoffelner. Magnetic and structural properties of FeCr alloys. *Physical Review Letters*, 99(23) :237201, 2007.

[124] A. T. Paxton et M. W. Finnis. Magnetic tight binding and the iron-chromium enthalpy anomaly. *Physical Review B*, 77(2) :024428, 2008.

[125] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley, 1958.

[126] G. Autès, C. Barreteau, D. Spanjaard, et M.-C. Desjonquères. Magnetism of iron : from the bulk to the monatomic wire. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(29) :6785–6813, 2006.

[127] C. S. Wang, B. M. Klein, et H. Krakauer. Theory of magnetic and structural ordering in iron. *Physical Review Letters*, 54(16) :1852, 1985.

[128] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30(9) :244–247, 1944.

[129] C. Jiang, C. Wolverton, J. Sofo, L.-Q. Chen, et Z.-K. Liu. First-principles study of binary bcc alloys using special quasirandom structures. *Physical Review B*, 69(21) :214202, 2004.

[130] E. Fawcett. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Reviews of Modern Physics*, 60(1) :209, 1988.

[131] H. Zabel. Magnetism of chromium at surfaces, at interfaces and in thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(48) :9303, 1999.

[132] L. M. Corliss, J. M. Hastings, et R. J. Weiss. Antiphase antiferromagnetic structure of chromium. *Physical Review Letters*, 3(5) :211, 1959.

[133] R. Hafner, D. Spišák, R. Lorenz, et J. Hafner. Magnetic ground state of Cr in density-functional theory. *Physical Review B*, 65(18) :184432, 2002.

[134] S. Cottenier, B. de Vries, J. Meersschaut, et M. Rots. What density-functional theory can tell us about the spin-density wave in Cr. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(12) :3275, 2002.

[135] P. M. Marcus, S.-L. Qiu, et V. L. Moruzzi. The mechanism of antiferromagnetism in chromium. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(29) :6541, 1998.

[136] S. N. Mishra. Electronic structure and magnetic properties of dilute Cr alloys with transition-metal impurities. *Physical Review B*, 77(22) :224402, 2008.

[137] S. J. Hashemifar, N. Ghaderi, S. Sirousi, et H. Akbarzadeh. Density functional theory study of the structural, electronic, and magnetic properties of dilute Cr-X alloys (X=Fe, Ru-Sb, Ta). *Physical Review B*, 73(16) :165111, 2006.

[138] D. J. Singh et J. Ashkenazi. Magnetism with generalized-gradient-approximation density functionals. *Physical Review B*, 46(18) :11570, 1992.

[139] G. Bihlmayer, T. Asada, et S. Blügel. Electronic and magnetic structure of the (001) surfaces of V, Cr, and V/Cr. *Physical Review B*, 62(18) :11937, 2000.

[140] J. Chen, D. Singh, et H. Krakauer. Local-density description of antiferromagnetic Cr. *Physical Review B*, 38(18) :12834, 1988.

[141] V. L. Moruzzi et P. M. Marcus. Antiferromagnetic ground state of bcc chromium. *Physical Review B*, 46(5) :3171, 1992.

[142] O. Moze, P. W. Mitchell, S. K. Burke, J. R. Davis, et J. G. Booth. Nature of the magnetic disturbance around iron sites in dilute antiferromagnetic chromium-iron alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 18(3) :527, 1988.

[143] W. Leslie. Iron and its dilute substitutional solid solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(1) :5–26, 1972.

[144] L. Zwell, G. Speich, et W. Leslie. Effects of Co, Cr, Ir, Pt, Re, Rh, and Ru on the lattice parameter and density of alpha iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 4(8) :1990–1992, 1973.

[145] Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) : `www.its.caltech.edu/~avdw/atat/`.

[146] P. Erhart, B. Sadigh, et A. Caro. Are there stable long-range ordered Fe1-xCrx compounds. *Applied Physics Letters*, 92(14) :141904, 2008.

[147] D. Nguyen-Manh et S. L. Dudarev. Model many-body Stoner Hamiltonian for binary FeCr alloys. *Physical Review B*, 80(10) :104440, 2009.

[148] C. Pareige, C. Domain, et P. Olsson. Short- and long-range orders in Fe–Cr : A Monte Carlo study. *Journal of Applied Physics*, 106(10) :104906, 2009.

[149] M. Desjonquères et D. Spanjaard. *Concepts in surface physics*. Springer, Berlin Heidelberg, 1996.

[150] W. R. Tyson et W. A. Miller. Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62(1) :267–276, 1977.

[151] K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, et P. M. Marcus. Low-energy electron diffraction analysis of clean Fe (001). *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10 :937, 1977.

[152] H. D. Shih, F. Jona, U. Bardi, et P. M. Marcus. The atomic structure of Fe (110). *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13 :3801–3808, 1980.

[153] H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, et P. M. Marcus. Atomic structure of Fe (111). *Surface Science*, 104(1) :39–46, 1981.

[154] J. Sokolov, F. Jona, et P. M. Marcus. Multilayer relaxation of the Fe (210) surface. *Physical Review B*, 31(4) :1929, 1985.

[155] J. Sokolov, F. Jona, et P.M. Marcus. Trends in metal surface relaxation. *Solid State Communications*, 49(4) :307–312, 1984.

[156] J. Sokolov, F. Jona, et P. M. Marcus. Multilayer relaxation of a clean bcc Fe(111) surface. *Physical Review B*, 33(2) :1397, 1986.

[157] J. Sokolov, H. D. Shih, U. Bardi, F. Jona, et P. M. Marcus. Multilayer relaxation of body-centred-cubic Fe (211). *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17 :371–383, 1984.

[158] F. Jona. LEED crystallography. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 11 :4271, 1978.

[159] U. Landman, R. N. Hill, et M. Mostoller. Lattice relaxation at metal surfaces : An electrostatic model. *Physical Review B*, 21(2) :448, 1980.

[160] R. N. Barnett, U. Landman, et C. L. Cleveland. Multilayer relaxation of interlayer registry and spacing at high-index metal surfaces. *Physical Review Letters*, 51(15) :1359, 1983.

[161] R. N. Barnett, U. Landman, et C. L. Cleveland. Multilayer lattice relaxation at metal surfaces. *Physical Review B*, 27(10) :6534, 1983.

[162] R. N. Barnett, U. Landman, et C. L. Cleveland. Multilayer lattice relaxation at metal surfaces : A total-energy minimization. *Physical Review B*, 28(4) :1685, 1983.

[163] P. Bloński et A. Kiejna. Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface Science*, 601(1) :123–133, 2007.

[164] A. Davies, J. A. Stroscio, D. T. Pierce, et R. J. Celotta. Atomic-scale observations of alloying at the Cr-Fe(001) interface. *Physical Review Letters*, 76(22) :4175, 1996.

[165] L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu, et D. A. Shirley. Observation of a surface magnetic phase transition on Cr(100). *Physical Review B*, 30(2) :1048, 1984.

[166] L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu, et D. A. Shirley. Investigation of the near-surface electronic structure of Cr(001). *Physical Review B*, 31(10) :6379, 1985.

[167] L. E. Klebanoff, R. H. Victora, L. M. Falicov, et D. A. Shirley. Experimental and theoretical investigations of Cr(001) surface electronic structure. *Physical Review B*, 32(4) :1997, 1985.

[168] S. Blügel, D. Pescia, et P. H. Dederichs. Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface. *Physical Review B*, 39(2) :1392, 1989.

[169] A. Eichler et J. Hafner. Adsorbate-induced vacancy formation and substrate relaxation on Cr(100). *Physical Review B*, 62(8) :5163, 2000.

[170] O. Yu. Kolesnychenko, G. M. M. Heijnen, A. K. Zhuravlev, R. de Kort, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, et H. van Kempen. Surface electronic structure of Cr(001) : Experiment and theory. *Physical Review B*, 72(8) :085456, 2005.

[171] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, et J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21) :2472, 1988.

[172] A. V. Ponomareva, E. I. Isaev, N. V. Skorodumova, Y. K. Vekilov, et I. A. Abrikosov. Surface segregation energy in bcc Fe-rich Fe-Cr alloys. *Physical Review B*, 75(24) :245406, 2007.

[173] A. Kiejna et E. Wachowicz. Segregation of Cr impurities at bcc iron surfaces : First-principles calculations. *Physical Review B*, 78(11) :113403, 2008.

[174] T. Ossowski et A. Kiejna. Density functional study of surface properties of chromium. *Surface Science*, 602(2) :517–524, 2008.

[175] A. V. Ruban, H. L. Skriver, et J. K. Norskov. Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Physical Review B*, 59(24) :15990, 1999.

[176] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, et P. H. Dederichs. Energetics of 3d impurities on the (001) surface of iron. *Physical Review Letters*, 80(20) :4574, 1998.

[177] W. T. Geng. Cr segregation at the Fe-Cr surface : A first-principles GGA investigation. *Physical Review B*, 68(23) :233402, 2003.

[178] M. Levesque, J. Roques, C. Domain, H. Perron, E. Veilly, E. Simoni, et H. Catalette. Uranyl interaction with the hydrated (1 1 1) nickel face : A periodic density functional theory investigation. *Surface Science*, (21) :3331–3337, 2008.

[179] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, et J. Kollár. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411(1-2) :186–202, 1998.

[180] G. Allan. Surface electronic structure of antiferromagnetic chromium. *Surface Science*, 74(1) :79–88, 1978.

[181] D. R. Grempel. Surface magnetic ordering in chromium. *Physical Review B*, 24(7) :3928, 1981.

[182] T. E. Felter, R. A. Barker, et P. J. Estrup. Phase transition on Mo(100) and W(100) surfaces. *Physical Review Letters*, 38(20) :1138, 1977.

[183] M. K. Debe et D. A. King. Space-group determination of the low-temperature W(001)($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45 surface structure by low-energy-electron diffraction. *Physical Review Letters*, 39(11) :708, 1977.

[184] R. S. Daley, T. E. Felter, M. L. Hildner, et P. J. Estrup. Structural changes in the Mo(100) reconstruction. *Physical Review Letters*, 70(9) :1295, 1993.

[185] J. G. Che, C. T. Chan, W-E. Jian, et T. C. Leung. Surface atomic structures, surface energies, and equilibrium crystal shape of molybdenum. *Physical Review B*, 57(3) :1875, 1998.

[186] Z. Q. Wang, Y. S. Li, F. Jona, et P. M. Marcus. Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron. *Solid State Communications*, 61(10) :623–626, 1987.

[187] C. Xu et D. J. O'connor. Fe(111) surface relaxation analysis by in- and out-of-plane MEIS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 51(3) :278–282, 1990.

[188] C. Xu et D. J. O'Connor. Surface relaxation trend study with iron surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 53(3) :315–325, 1991.

[189] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, et F. Besenbacher. Phase diagrams for surface alloys. *Physical Review B*, 56(10) :5822, 1997.

[190] J. R. Chelikowsky. Predictions for surface segregation in intermetallic alloys. *Surface Science*, 139 :L197–L203, 1984.

[191] C. Leygraf, G. Hultquist, S. Ekelund, et J. C. Eriksson. Surface composition studies of the (100) and (110) faces of monocrystalline Fe0.84Cr0.16. *Surface Science*, 46(1) :157–176, 1974.

[192] E. Ising. Beitrag zur theorie der ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31 :253–258, 1925.

[193] S. Hertzman et B. Sundman. A thermodynamic analysis of the Fe-Cr system. *Calphad*, 6(1) :67–80, 1982.

[194] Y.-Y. Chuang, J.-C., Lin, et Y. A. Chang. A thermodynamic description and phase relationships of the Fe—Cr system : Part I the BCC phase and the sigma phase. *Calphad*, 11(1) :57–72, 1987.

[195] J.-C. Lin, Y.-Y. Chuang, K.-C. Hsieh, et Y. A. Chang. A thermodynamic description and phase relationships of the Fe—Cr system : Part II the liquid phase and the fcc phase. *Calphad*, 11(1) :73–81, 1987.

[196] R. Schmid-Fetzer, D. Andersson, P. Y. Chevalier, L. Eleno, O. Fabrichnaya, U. R. Kattner, B. Sundman, C. Wang, A. Watson, L. Zabdyr, et M. Zinkevich. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. *Calphad*, 31(1) :38–52, March 2007.

[197] N. Saunders. *CALPHAD (calculation of phase diagrams) : A comprehensive guide*. Pergamon, 1998.

[198] B. P. Burton, N. Dupin, S. G. Fries, G. Grimvall, A. Fernandez Guillermet, P. Miodownik, et W. A. Oates. Using Ab initio calculations in the calphad environment. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92(6) :514–525, 2001.

[199] M. Hillert et M. Jarl. A model for alloying in ferromagnetic metals. *Calphad*, 2(3) :227–238, 1978.

[200] G. Bonny, D. Terentyev, et L. Malerba. New contribution to the Thermodynamics of Fe-Cr Alloys as Base for Ferritic Steels. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 31(5) :439, 2010.

[201] S. Patinet. *Durcissement par solution solide dans les alliages métalliques cubiques à faces centrées. Étude par simulation à l'échelle atomique du glissement des dislocations en solutions solides*. PhD thesis, 2009.

[202] M. S. Daw et M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 50(17) :1285, 1983.

[203] M. S. Daw et M. I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12) :6443, 1984.

[204] G. J. Ackland, M. I. Mendelev, D. J. Srolovitz, S. Han, et A. V. Barashev. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α-iron. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16 :2629–2642, 2004.

[205] J. Wallenius, P. Olsson, C. Lagerstedt, N. Sandberg, R. Chakarova, et V. Pontikis. Modeling of chromium precipitation in Fe-Cr alloys. *Physical Review B*, 69(9) :094103, 2004.

[206] J. Wallenius, I. A. Abrikosov, R. Chakarova, C. Lagerstedt, L. Malerba, P. Olsson, V. Pontikis, N. Sandberg, et D. Terentyev. Development of an EAM potential for simulation of radiation damage in Fe-Cr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333(2) :1175–1179, 2004.

[207] D. Farkas, C. G. Schon, M. S. F. De Lima, et H. Goldenstein. Embedded atom computer simulation of lattice distortion and dislocation core structure and mobility in Fe—Cr alloys. *Acta Materialia*, 44(1) :409–419, 1996.

[208] O. Yifang, Z. Bangwei, L. Shuzhi, et J. Zhanpeng. A simple analytical EAM model for bcc metals including cr and its application. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 101(2) :161–168, 1996.

[209] T. Konishi, K. Ohsawa, H. Abe, et E. Kuramoto. Determination of N-body potential for Fe-Cr alloy system and its application to defect study. *Computational Materials Science*, 14(1-4) :108–113, 1999.

[210] R. Chakarova, V. Pontikis, et J. Wallenius. Developpement of FeCr many-body potential and cohesion model. Technical Report Delivery Report WP6, SPIRE project, 2006.

[211] G. J. Ackland et S. K. Reed. Two-band second moment model and an interatomic potential for caesium. *Physical Review B*, 67(17) :174108, 2003.

[212] G. J. Ackland. Two-band second moment model for transition metals and alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 351(1-3) :20–27, 2006.

[213] P. Olsson, J. Wallenius, C. Domain, K. Nordlund, et L. Malerba. Two-band modeling of alpha -prime phase formation in Fe-Cr. *Physical Review B*, 72(21) :214119, 2005.

[214] A. Caro, D. A. Crowson, et M. Caro. Classical many-body potential for concentrated alloys and the inversion of order in iron-chromium alloys. *Physical Review Letters*, 95(7) :075702, 2005.

[215] G. Bonny, D. Terentyev, et L. Malerba. The hardening of iron-chromium alloys under thermal ageing : An atomistic study. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2) :278–283, 2009.

[216] D. A. Terentyev, G. Bonny, et L. Malerba. Strengthening due to coherent Cr precipitates in Fe-Cr alloys : Atomistic simulations and theoretical models. *Acta Materialia*, 56(13) :3229–3235, 2008.

[217] D. Terentyev, G. Bonny, et L. Malerba. Mobility of dislocations in thermal aged and irradiated Fe-Cr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :257–260, 2009.

[218] D. Terentyev, G. Bonny, et L. Malerba. Interplay of strengthening mechanisms in the interaction of a $\frac{1}{2}$<1 1 1> screw dislocation with Cr precipitates in bcc Fe : An atomistic study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(18) :3155–3158, 2009.

[219] A. Caro, P. E. A. Turchi, M. Caro, et E. M. Lopasso. Thermodynamics of an empirical potential description of Fe-Cu alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 336(2-3) :233–242, 2005.

[220] E. M. Lopasso, M. Caro, A. Caro, et P. E. A. Turchi. Phase diagram of an empirical potential : The case of Fe-Cu. *Physical Review B*, 68(21) :214205, 2003.

[221] G. Bonny, R. C. Pasianot, et L. Malerba. Interatomic potentials for alloys : Fitting concentration dependent properties. *Philosophical Magazine*, 89(8) :711, 2009.

[222] D. Terentyev, G. Bonny, C. Domain, et R. C. Pasianot. Interaction of a 1/2 <111> screw dislocation with Cr precipitates in bcc Fe studied by molecular dynamics. *Physical Review B*, 81(21) :214106, 2010.

[223] M. C. Cadeville et J. L. Morán-López. Magnetism and spatial order in transition metal alloys : Experimental and theoretical aspects. *Physics Reports*, 153(6) :331–399, 1987.

[224] R. Drautz et A. Díaz-Ortiz. Obtaining cluster expansion coefficients in ab initio thermodynamics of multicomponent lattice-gas systems. *Physical Review B*, 73(22) :224207, 2006.

[225] F. Ducastelle. *Order and phase stability in alloys*. North-Holland, 1991.

[226] D. de Fontaine. *Configurational Thermodynamics of Solid Solutions*, page 73. Academic press, New York, 1979.

[227] D. A. Porter et K. E. Easterling. *Phase transformations in metals and alloys*. Chapman & Hall, 2nd ed. edition, 1992.

[228] H. Akima. A new method of interpolation and smooth curve fitting based on local procedures. *Journal of the Association for Computing Machinery*, 17(4) :589–602, 1970.

[229] O. Redlich et A. T. Kister. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40(2) :345–348, 1948.

[230] A. Stukowski, B. Sadigh, P. Erhart, et A. Caro. Efficient implementation of the concentration-dependent embedded atom method for molecular-dynamics and Monte-Carlo simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(7) :075005, 2009.

[231] J. Desplat, F. Bley, et F. Livet. Vibrational entropy in unmixing A1-xBx alloys : Mean field approximation and monte-carlo simulations. *Acta Materialia*, 44(12) :4961–4967, 1996.

[232] L. Malerba, P. Olsson, et G. Bonny. Communication personnelle.

[233] *Interfacial segregation : papers presented at a seminar of the Materials Science Division of the American Society for Metals, October 22 and 23, 1977*. W. C. Johnson and J. M. Blakely, Metals Park, Ohio, 1979.

[234] R. Pfandzelter, T. Igel, et H. Winter. Intermixing during growth of Cr on Fe(100) studied by proton- and electron-induced Auger-electron spectroscopy. *Physical Review B*, 54 :4496, 1996.

[235] D. Venus et B. Heinrich. Interfacial mixing of ultrathin Cr films grown on an Fe whisker. *Physical Review B*, 53(4) :R1733, 1996.

[236] J. Unguris, R. J. Celotta, et D. T. Pierce. Magnetism in Cr thin films on Fe(100). *Physical Review Letters*, 69(7) :1125, 1992.

[237] D. T. Pierce, R. J. Celotta, et J. Unguris. Magnetic-moments in Cr thin-films on Fe(100). *Journal of applied physics*, 73 :6201–6203, 1993.

[238] G. Tréglia et B. Legrand. Surface-sandwich segregation in Pt-Ni and Ag-Ni alloys : Two different physical origins for the same phenomenon. *Physical Review B*, 35(9) :4338, 1987.

[239] J. Friedel. Electronic structure of primary solid solutions in metals. *Advances in Physics*, 3(12) :446, 1954.

[240] F. Ducastelle. Modules élastiques des métaux de transition. *Journal de Physique*, 31(11-12) :8, 1970.

[241] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, et J. E. Bernard. Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 65(3) :353, 1990.

[242] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, et E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) :1087, 1953.

[243] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling. *FORTRAN numerical recipes*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1996.

[244] R. Kikuchi. Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method. *The Journal of Chemical Physics*, 60(3) :1071, 1974.

Ce document a été préparé sous Ubuntu Linux grâce aux logiciels de sources libres LaTeX, LyX, Grace, Xfig et VMD. La classe de document LaTeX est une version personnalisée de *these_gi* développée par J. Chiquet.