Revue de Métallurgie **108**, 27–31 (2011)
© EDP Sciences, 2011
DOI: 10.1051/metal/2011043
www.revue-metallurgie.org

Revue de Métallurgie

Magnétisme et défauts dans le Fe, le Cr et leur alliage

R. Soulairol[1], C.-C. Fu[1] et C. Barreteau[2]

[1] *CEA-Saclay DEN/DMN/SRMP, 91191 Gif-sur-Yvette, France*
e-mail : romain.soulairol@cea.fr
[2] *CEA-Saclay DSM/DRECAM/SPCSI, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

Mots-clés :
Fe ; Cr ; magnétisme ; défauts structuraux ; DFT ; liaisons fortes

Résumé – Le Fe et le Cr ont un comportement magnétique complexe. Cette complexité se retrouve déjà dans certaines phases de volume telles que les spirales de spin du Fe cubique faces centrées ou les ondes de densité de spin du Cr. Ces dernières peuvent être décrites qualitativement par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou de liaisons fortes (TB) qui prédisent une forme et une polarisation de l'onde de spin en accord avec les mesures expérimentales. L'énergie des défauts tels que les surfaces ou les lacunes ou encore la stabilité de l'alliage FeCr sont influencées également par le magnétisme. Et réciproquement, les défauts peuvent modifier la structure magnétique locale et créer des motifs magnétiques non colinéaires complexes.

Key words:
Fe; Cr; magnetism; structural defects; DFT; tight binding

Abstract – Magnetism and defects in Fe, Cr and their alloy. Fe and Cr have a complex magnetic behavior. This complexity is already present in some bulk phases like spin spirals of face centered Fe or spin density wave (SDW) of Cr. SDW can be described qualitatively by density functional theory (DFT) or tight binding (TB) calculations, which predict its shape and polarization in agreement with experimental findings. The energy of defects as surfaces or vacancies, and also FeCr alloy energetics are influenced by magnetism. At the same time, defects can modify local magnetic structure and create complex non collinear magnetic patterns.

Reçu le 24 décembre 2010
Accepté le 8 juin 2011

Les alliages à base de Fe et de Cr, qui présentent des diagrammes de phase structuro-magnétiques complexes, jouent un rôle capital en métallurgie et dans les technologies du nucléaire. La présence envisagée de tels alliages comme matériaux de structure de réacteurs nucléaires en raison de leur bonne résistance à la corrosion, aux effets de l'irradiation et au gonflement explique pourquoi leur description – en particulier au niveau atomique – est un enjeu d'importance. Néanmoins, les métaux de transition tels que le Fe et le Cr ne vont pas sans poser quelques problèmes théoriques essentiellement dus à leurs propriétés magnétiques. Dans cette contribution, nous détaillons donc tout d'abord certaines caractéristiques magnétiques du Fe et du Cr en volume en soulignant l'impact des principales approximations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et plus particulièrement du pseudopotentiel et de la base, sur l'évaluation des propriétés énergétiques et magnétiques du Fe et du Cr. Puis nous abordons les structures magnétiques complexes du Fe et du Cr ainsi que quelques exemples de corrélation du magnétisme avec les défauts structuraux. Nous nous intéressons en particulier à l'influence du magnétisme sur les propriétés de l'alliage FeCr.

1 Méthodologie et magnétisme

Plusieurs méthodes de précisions croissantes sont à notre disposition pour décrire les matériaux à l'échelle atomique. Dans cette présentation, nous avons privilégié deux d'entre elles : une méthode de type TB (Tight Binding ou Liaisons Fortes) et une approche de type DFT. Leur complémentarité en termes de précision et de temps de calcul permet l'étude de systèmes de tailles

https://doi.org/10.1051/metal/2011043 Published online by Cambridge University Press Article publié par EDP Sciences

croissantes, de quelques centaines d'atomes en DFT à plusieurs milliers en TB.

Dans la grande famille des calculs DFT, trois niveaux d'approximation existent : l'énergie d'échange et corrélation (E_{xc}), le pseudopotentiel et la base. La forme de l'E_{xc} est l'approximation la plus importante et son effet est bien connu dans des métaux comme le Fe. En revanche, l'influence du pseudopotentiel (projector augmented wave (PAW), ultrasoft (US), norme conservée (NC)) et de la base (ondes planes (PW), localisée (LCAO)) est commentée dans cette contribution. Les codes DFT utilisés sont SIESTA (NC, base localisée) [1] et Pwscf (PAW, US ou NC, base ondes planes) [2]. L'approche TB employée utilise un Hamiltonien de type Stoner pour décrire le magnétisme. Ce terme de Stoner est piloté par un paramètre unique appelé intégrale de Stoner, noté I, et ajusté sur les résultats issus de la DFT.

2 Phases magnétiques complexes dans les métaux purs

Le Fe et le Cr présentent des diagrammes de phases structuro-magnétiques complexes. Le Fe se présente sous la forme d'un cristal cubique centré (cc) de type ferromagnétique (FM) dans son état fondamental. Le cas du Cr est plus complexe : l'état fondamental est une onde de densité de spin incommensurable, qui correspond à une modulation périodique de l'amplitude des moments magnétiques qui restent localement antiferromagnétiques (AF). Cette structure magnétique complexe est souvent approximée par une structure AF simple.

Pourtant, on devine déjà des comportements magnétiques complexes en observant les courbes représentant le moment magnétique local de l'état fondamental (simplifié pour le Cr) en fonction du volume atomique dans le Fe et le Cr (Fig. 1).

On remarque ainsi, dans le cas du Fe plusieurs régions dans la courbe correspondant à des vitesses de variation du moment magnétique différentes. La région comprise entre 12 et 13 Å^3 présente ainsi une variation très rapide du moment magnétique visible quelles que soient les approximations théoriques employées.

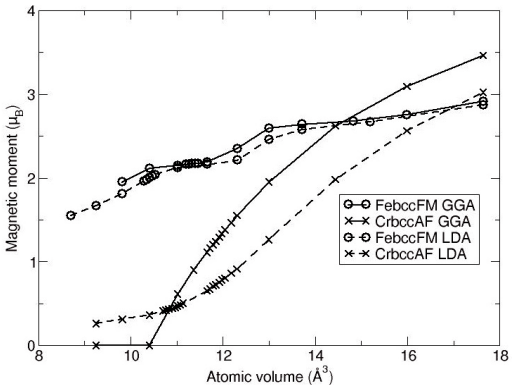


Fig. 1. Moment magnétique local du Fe et du Cr en fonction du volume atomique. Les calculs ont été réalisés selon les approximations GGA et LDA à l'aide d'un potentiel de type PAW.

Fig. 1. Local magnetic moment of Fe and Cr as function of atomic volume. Calculations were done within GGA and LDA approximations using PAAW potential.

Dans le cas du Cr, la sensibilité du magnétisme au volume atomique est plus marquée que pour le Fe. La différence de description liée au choix de la forme de l'E_{xc} est également plus nette. Pour les grands volumes atomiques et notamment près du volume expérimental, la LDA (local density approximation) donne des moments magnétiques plus faibles et plus proches des mesures expérimentales. Pour des volumes atomiques plus faibles, on observe deux comportements opposés : une lente décroissance du moment magnétique en LDA mais une brusque disparition du magnétisme vers 10,5 Å^3 en GGA (generalized gradient approximation).

Traiter la stabilité des phases cristallines dans le Fe et le Cr purs nécessite également la prise en compte des structures magnétiques parfois originales. Ainsi, dans le cas du Fe, Tsunoda a observé, dans la phase cubique faces centrées (cfc) de plus haute énergie, une configuration magnétique en spirale [3]. Il s'agit dans ce cas d'une rotation statique le long d'un axe privilégié du réseau cristallin du moment magnétique local porté par les atomes de Fe.

Le cas du Cr est encore plus révélateur : l'état fondamental observé expérimentalement par Corliss est une onde de spin (ODS) caractérisée par une modulation périodique de l'intensité du moment magnétique local porté par le Cr [4]. La figure 2a montre la

https://doi.org/10.1051/metal/2011043 Published online by Cambridge University Press

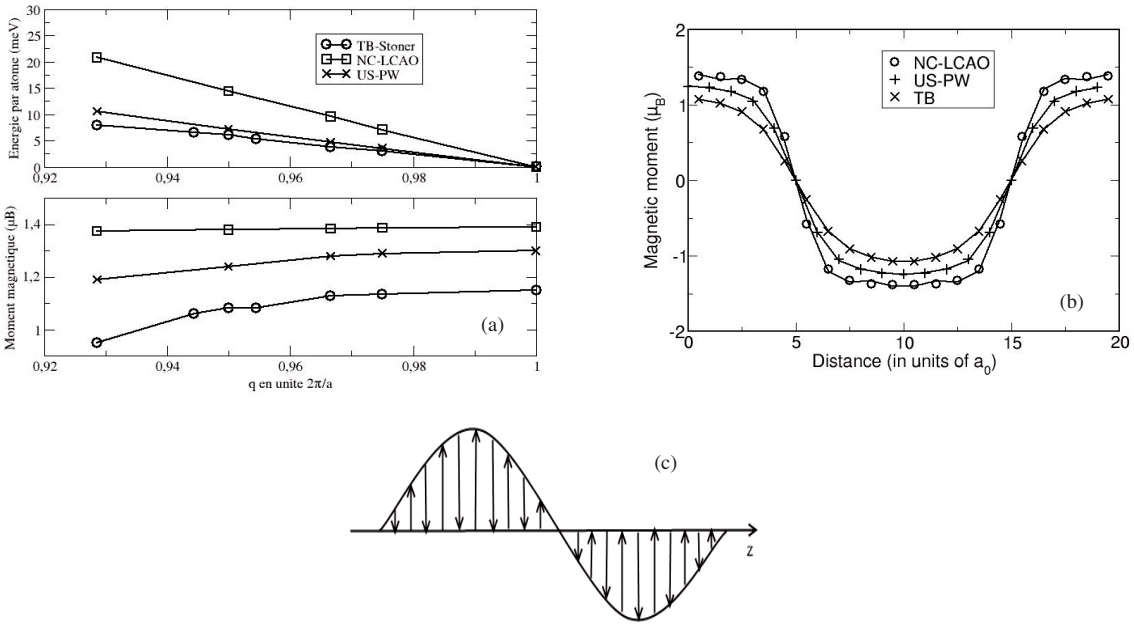


Fig. 2. (a) Différence d'énergie entre la configuration AF (q = 1) et l'ODS caractérisée par le vecteur q obtenue en DFT et TB. (b) Forme de l'ODS le long de la direction (100). Seul un atome sur deux est représenté, l'ordre local étant AF. (c) Représentation schématique de l'ODS le long de la direction (100).

Fig. 2. (a) Energy difference between AF configuration (q = 1) and Spin Density Wave (SDW) described by vector q, calculated in DFT and TB. (b) Shape of SDW along (100) direction. Only 1 atom over 2 is indicated, local order being AF. (c) Scheme of SDW along (100) direction.

stabilité relative de l'ODS par rapport à la configuration AF simple. Elle illustre la métastabilité de l'ODS ($\Delta E \sim 10$ meV/atome) prédite de manière générale par toutes les approximations classiques de la DFT aussi bien que dans l'approche TB [5,6].

Ce résultat, en désaccord avec l'expérience, qui place la structure en ODS entre les structures AF et non magnétique (NM) simples – elles aussi proches en énergie ($\Delta E_{\mathrm{AF-NM}} \approx 30$ meV/atome) – confirme la grande complexité du paysage énergétique du Cr.

La structure électronique de ces différentes phases, visible sur la figure 3, montre que la densité d'états proche du niveau de Fermi est plus élevée pour le Cr NM que pour l'ODS et enfin le Cr AF. Cet ordre est en accord avec la stabilité énergétique de ces mêmes phases magnétiques.

Outre sa stabilité énergétique, les calculs de structure électronique nous permettent d'avoir accès à la forme de l'ODS – légèrement différente de la sinusoïde parfaite –, en accord avec les résultats expérimentaux [7] (Figs. 2b et 2c). Elle présente en fait des

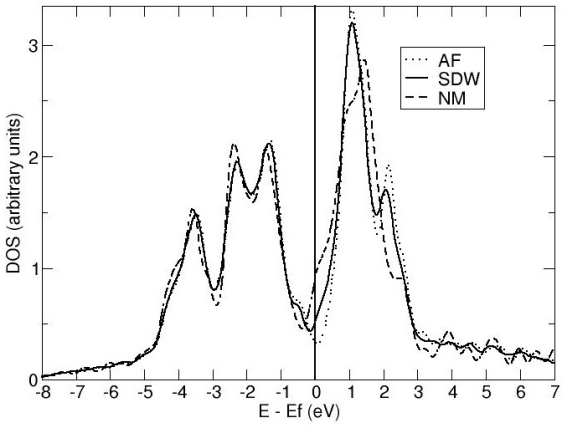


Fig. 3. Densités d'états totales du Cr de différentes structures magnétiques.

Fig. 3. Total density of states of Cr within different magnetic structures.

plateaux étendus de moments magnétiques constants alternant avec des zones relativement réduites de faibles moments magnétiques, dont la largeur varie selon le modèle théorique employé.

L'onde de densité de spin peut en outre présenter différentes polarisations en

https://doi.org/10.1051/metal/2011043 Published online by Cambridge University Press

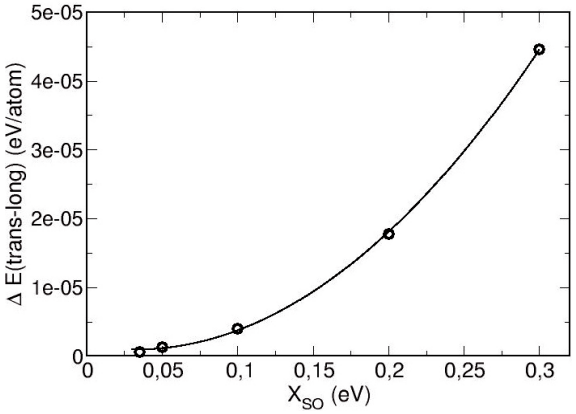


Fig. 4. Différence d'énergie entre les 2 polarisations possibles de l'ODS en fonction de la constante de couplage SO (X_{SO}). $\Delta E > 0$ correspond à un état fondamental de type longitudinal.

Fig. 4. Energy difference between 2 possible polarization states of SDW as function of spin-orbit coupling constant (X_{SO}). $\Delta E > 0$ corresponds to a longitudinal ground state.

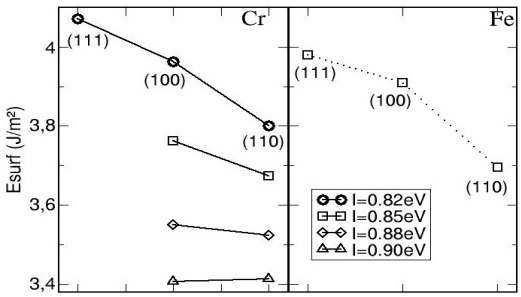


Fig. 5. Énergies de surface du Fe et du Cr obtenues par un calcul TB.

Fig. 5. Surface energies of Fe and Cr within TB calculations.

fonction de la température : longitudinale pour $T < T_{sf} = 123$ K, transversale au-delà de T_{sf} (température de « spin-flip ») et jusqu'à $T_{Néel}$ [7]. Les faibles écarts énergétiques mis en jeu sont à la limite des capacités prédictives de la DFT ; ainsi l'écart énergétique entre les deux polarisations est égal à 0,6 meV/at. pour un couplage spin-orbite (SO) de $X_{SO} = 35$ meV (avec un pseudopotentiel UltraSoft). Afin de vérifier la fiabilité du résultat DFT, une étude paramétrique en fonction du couplage SO s'avère nécessaire et est rendue possible grâce à l'approche TB (Fig. 4).

On constate que l'écart énergétique prédit avec TB est 100 fois moindre qu'en DFT. Néanmoins, la figure 4 montre que la configuration la plus stable est toujours longitudinale, quelle que soit la valeur du couplage SO. Cela suggère que l'état fondamental du Cr en TB est bien une SDW longitudinale [8], en accord avec l'expérience et le calcul DFT.

3 Magnétisme et défauts

Qu'en est-il, au-delà du magnétisme dans les cristaux parfaits, de l'influence de la structure magnétique – complexe ou non – sur les propriétés des défauts ? Réciproquement, comment la présence de défauts modifie-t-elle localement la structure magnétique ? Voici quelques exemples de cette étroite corrélation entre magnétisme et défauts.

La figure 5 présente les énergies de formation des surfaces de bas indice dans le Fe et dans le Cr obtenues par un calcul TB. Il est à noter que le modèle TB reproduit bien la plus grande stabilité des surfaces de Fe par rapport à celles de Cr ainsi que les énergies relatives des surfaces de Fe. En revanche, avec les paramètres déterminés dans le volume, la surface (100) du Cr n'est pas la plus stable contrairement aux prédictions DFT [9]. Nous pouvons souligner l'importance du magnétisme (et donc du paramètre I) sur cet ordre relatif attendu qu'une valeur élevée de I (= 0,90 eV) provoque une inversion de la stabilité relative des surfaces (100) et (110).

Ce résultat TB confirme que le magnétisme est la force motrice principale de l'inversion des énergies relatives des surfaces (100) et (110) du Cr, comme l'avaient déjà soulignés des calculs DFT [9].

Le rôle du magnétisme est de même très important dans les alliages en volume tels que le FeCr. En effet, l'énergie de mise en solution du Cr dans le Fe (E_{sol}) présente une inversion de stabilité favorisant la dissolution du Cr dans le Fe pour des concentrations inférieures à 10 %at. de Cr. Cette inversion, observée expérimentalement par Mirebeau [10] peut être reproduite par des calculs DFT ou TB [11, 12].

Plus précisément, nos calculs DFT, réalisés sur un système dilué en Cr (1,85 %at. de Cr), attestent que l'E_{sol} est dépendante de l'interaction magnétique Fe-Cr (Fig. 3). Deux effets s'opposent ainsi. Une diminution du

https://doi.org/10.1051/metal/2011043 Published online by Cambridge University Press

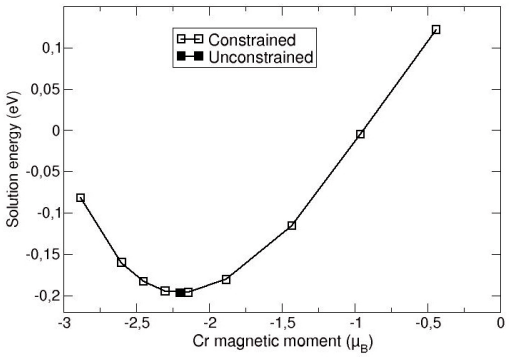


Fig. 6. Variation de l'énergie de mise en solution du Cr dans le Fe (1,85 %at. Cr) en fonction du moment magnétique local porté par l'atome de Cr. Ce calcul a été réalisé à l'aide d'une approche DFT de type PAW.

Fig. 6. Variation of solution energy of Cr in Fe (1.85%at. Cr) as function of local magnetic moment on Cr atom. This calculation was done using a DFT approach using PAW potential.

moment magnétique du Cr affaiblit le couplage magnétique Fe-Cr et pour une valeur inférieure à 0,8 μ_B conduit ainsi à la démixtion du système FeCr. De même, une augmentation du moment magnétique au-delà de $|\mu_{Cr}| = 2{,}25\ \mu_B$ se couple avec une augmentation de la pression résiduelle autour du Cr et déstabilise également la solution de FeCr sans toutefois conduire à la démixtion [8].

Outre le cas de cet alliage modèle très dilué en Cr, le magnétisme est encore un élément déterminant dans le changement de signe de l'énergie de mélange du FeCr. Mais son rôle est particulièrement complexe, en raison notamment des frustrations magnétiques qui peuvent survenir du fait de l'impossibilité de satisfaire simultanément les 3 couplages magnétiques Fe-Fe, Fe-Cr et Cr-Cr dans un alliage plus concentré.

Ainsi, la présence du magnétisme dans les métaux, plus particulièrement le Fe et le Cr, influence la stabilité de défauts tels que les surfaces ou les impuretés. Les structures magnétiques non conventionnelles comme l'onde de densité de spin du Cr peuvent également modifier l'énergie de mise en solution du Fe ou encore la formation de lacunes [13]. L'existence de ces défauts peut également induire la création de structures magnétiques complexes de type non colinéaire, comme dans le cas d'une interface Fe/Cr à marches [14].

Références

[1] http://www.icmab.es/siesta/
[2] http://www.quantum-espresso.org/
[3] Y. Tsunoda, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 10427
[4] L. Corliss, J. Hastings, R. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 211
[5] R. Hafner, D. Spisak, R. Lorenz, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 184432
[6] S. Cottenier, B. De Vrie, J. Meersschaut, M. Rots, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 3275-83
[7] E. Fawcett, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 209-83
[8] R. Soulairol, C.C. Fu, C. Barreteau, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010) 295502
[9] T. Ossowski, A. Kiejna, *Surf. Sci.* **602** (2008) 517
[10] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 687
[11] T. Klaver, R. Drautz, M. Finnis, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 094435
[12] P. Olsson, I. Abrikosov, J. Wallenius, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 104416
[13] R. Soulairol, C.C. Fu, en cours de rédaction
[14] D. Stoeffler, F. Gautier, *J. Magn. Magn. Mater.* **147** (1995) 260-78

https://doi.org/10.1051/metal/2011043 Published online by Cambridge University Press