

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



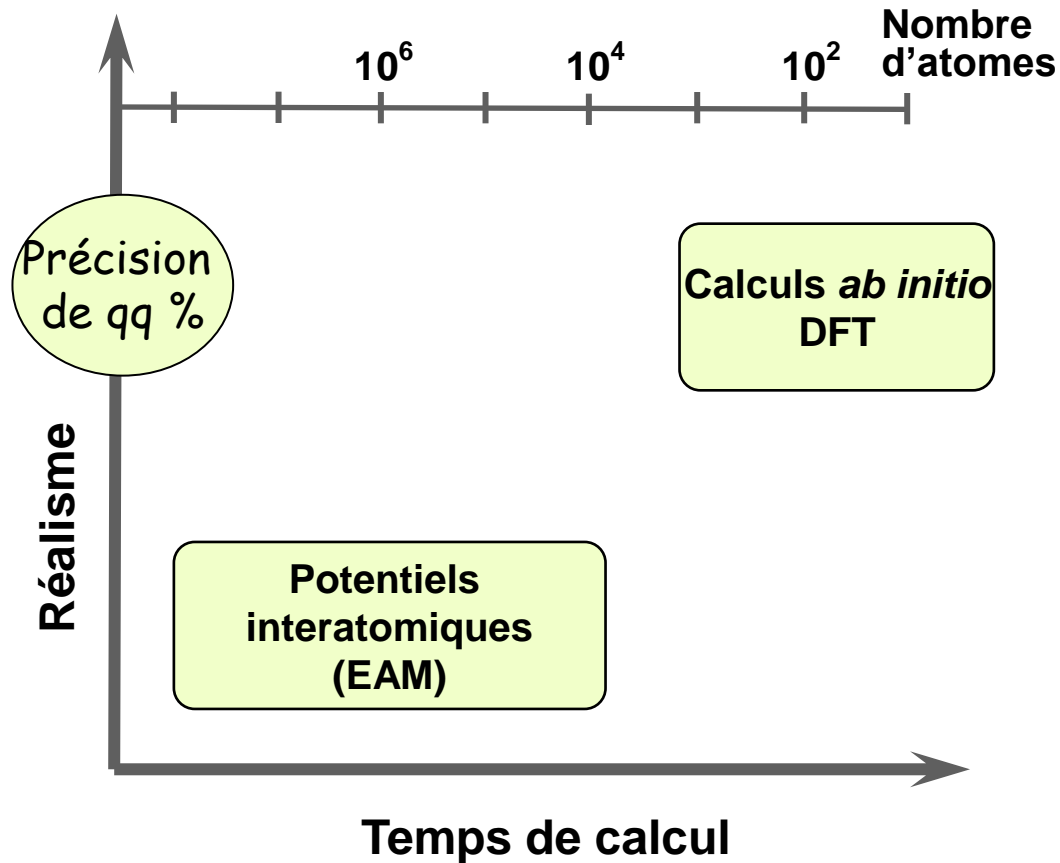
STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET MAGNÉTIQUE DU FER : PROGRÈS RÉCENTS EN MODÉLISATION

François WILLAIME

*Département des Matériaux pour le Nucléaire
CEA-Saclay*

www.cea.fr

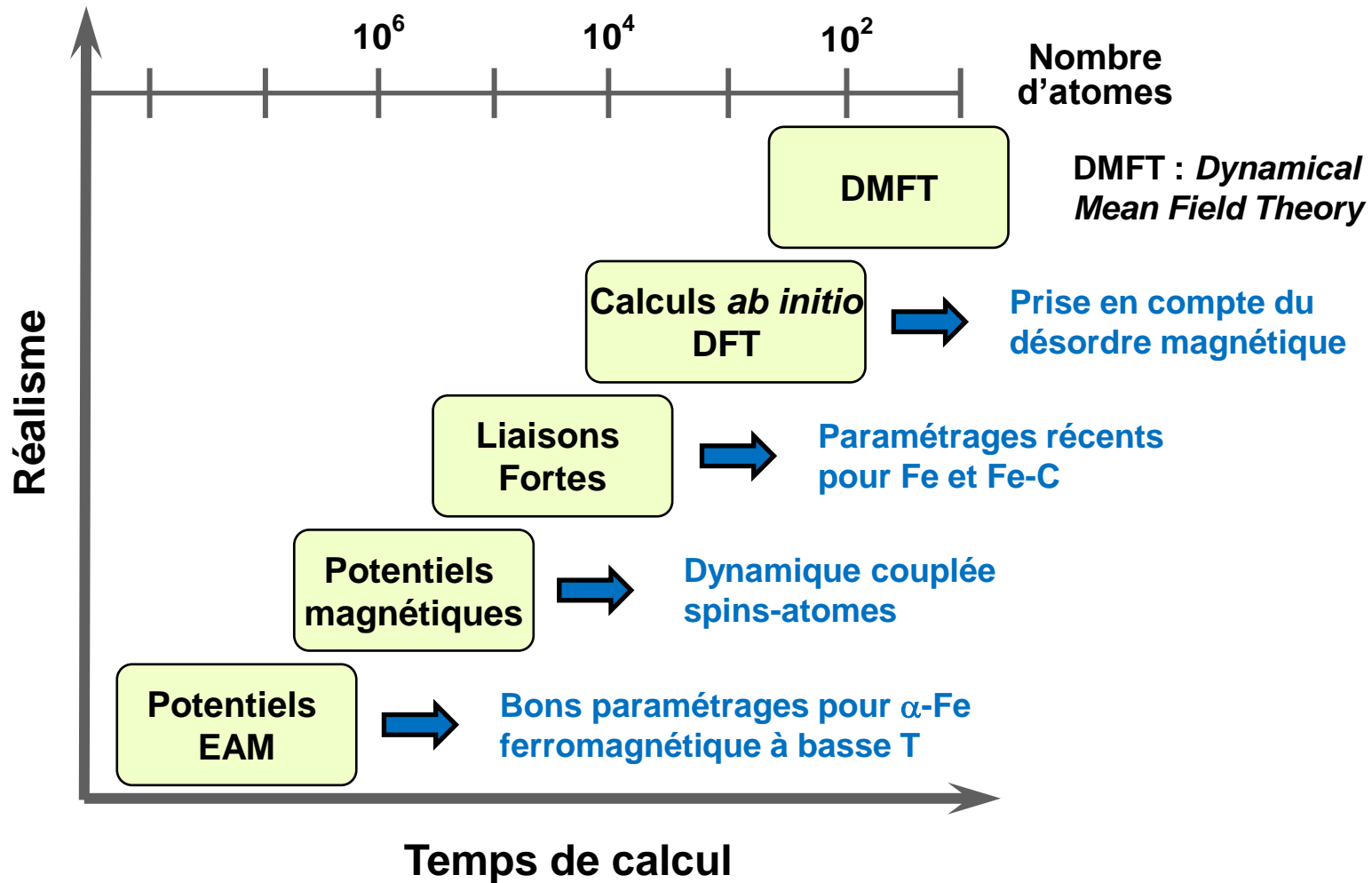
HIÉRARCHIE DES MODÈLES ÉNERGÉTIQUES POUR LES MÉTAUX DE TRANSITION



DFT : *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

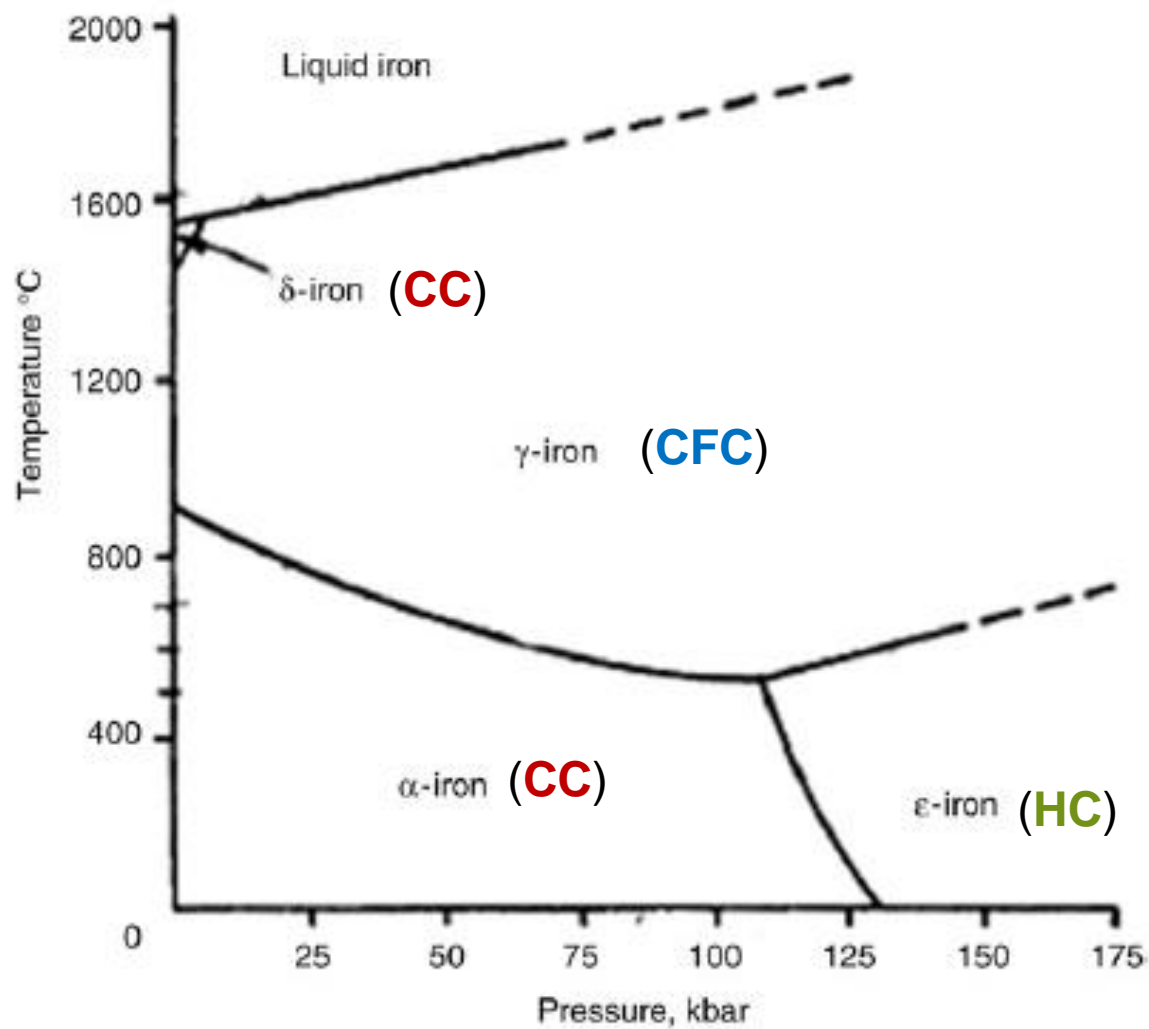
EAM: *Méthode de l'atome entouré*

HIÉRARCHIE DES MODÈLES ÉNERGÉTIQUES : CAS DU FER

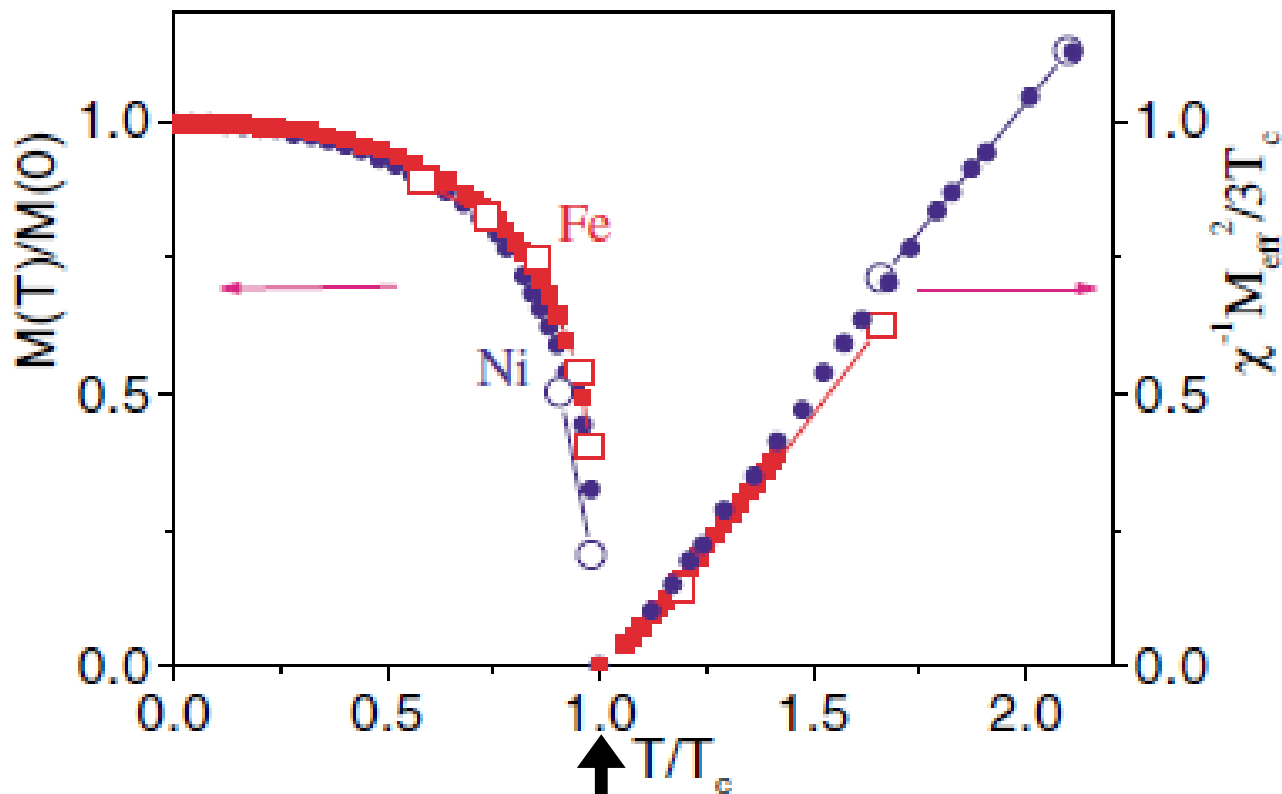


- Généralités sur la structure et le magnétisme du fer
- DFT et EAM : pas si mal pour α -Fe ferromagnétique à basse T
- DMFT : variation en fonction de la température de l'aimantation du α -Fe
- Calculs DFT avec désordre de spin dans α -Fe et γ -Fe
- Dynamique de spin sur réseau
- Du fer à l'acier

DIAGRAMME DE PHASE DU FER



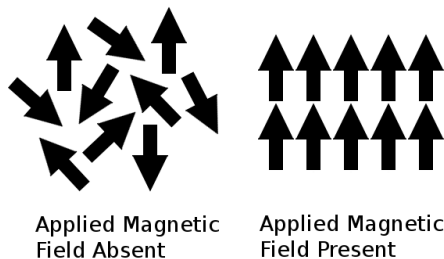
AIMANTATION À SATURATION DU FER



$\chi = M/H$
Susceptibilité
magnétique

Ferromagnétique **Paramagnétique**

Température de Curie
Fer : $T_c = 771^\circ\text{C}$ (1044 K)
 $T_{\alpha/\gamma} = 910^\circ\text{C}$



INFLUENCE DU MAGNÉTISME SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES DU FER

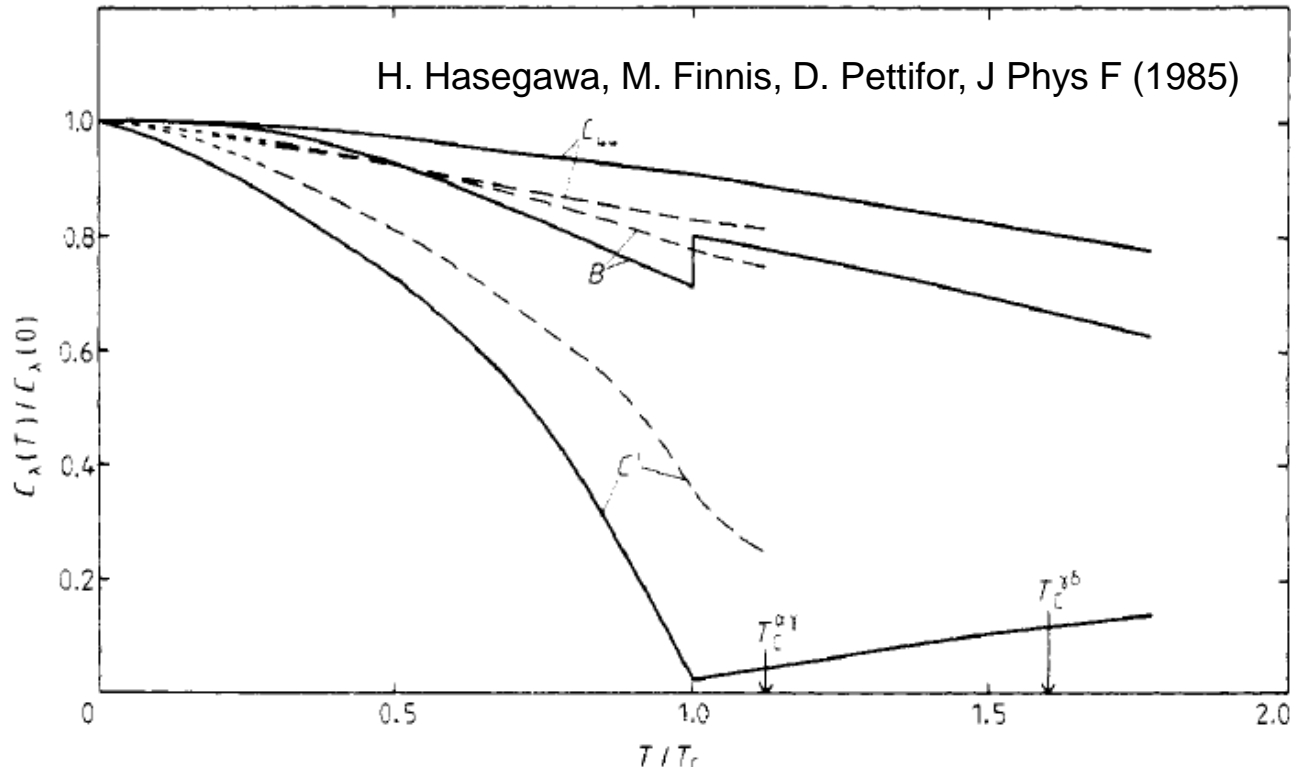


Figure 1. The temperature dependence of the elastic constants C' , C_{44} and B in the present theory (full curves) and the experiments performed by Rayne and Chandrasekhar (1961) (short broken curves) and Dever (1972) (long broken curves). $T_c^{\alpha\gamma}$ and $T_c^{\gamma\delta}$ denote the critical temperatures of the α - γ and γ - δ crystalline transitions.

**Forte diminution de la constante élastique C'
à l'approche de la température de Curie**

- La variation avec la température de nombreuses propriétés d'intérêt métallurgique du fer est attribuée directement ou indirectement au magnétisme :
 - Transition α/δ
 - Énergie de formation et migration des défauts
 - Vecteur de Burgers des amas interstitiels ($1/2 \langle 111 \rangle$ à basse température et $\langle 100 \rangle$ à haute température)
 - ...

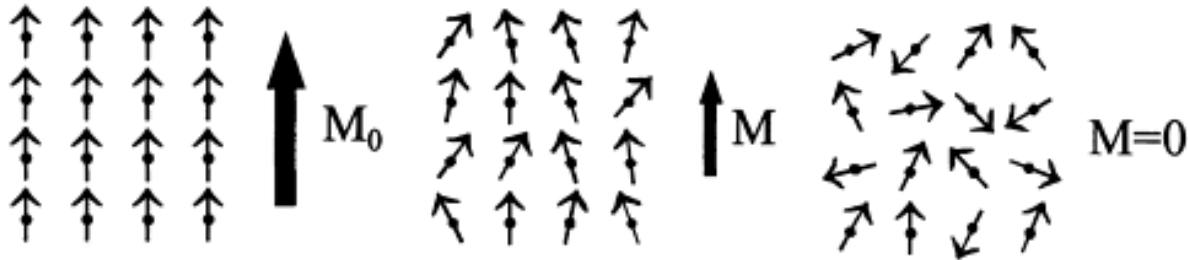
MODÈLES PHYSIQUES DU MAGNÉTISME DANS LE FER

$T=0$

$0 < T < T_c$

$T \gg T_c$

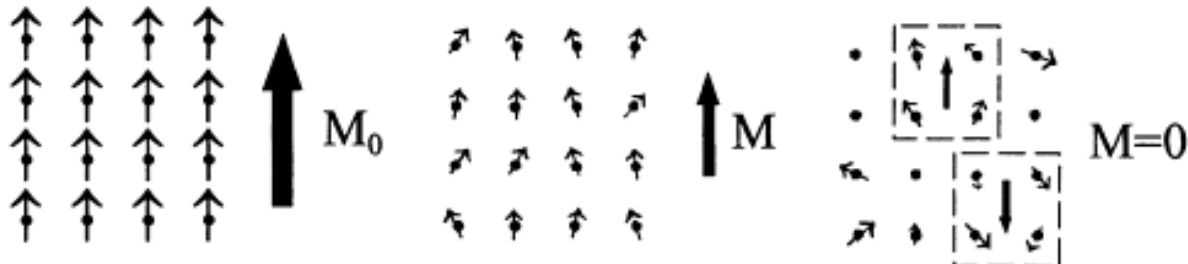
a. localized moment model



b. band model

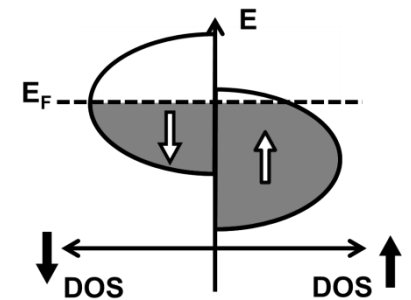


c. spin fluctuation model



Modèle d'Heisenberg

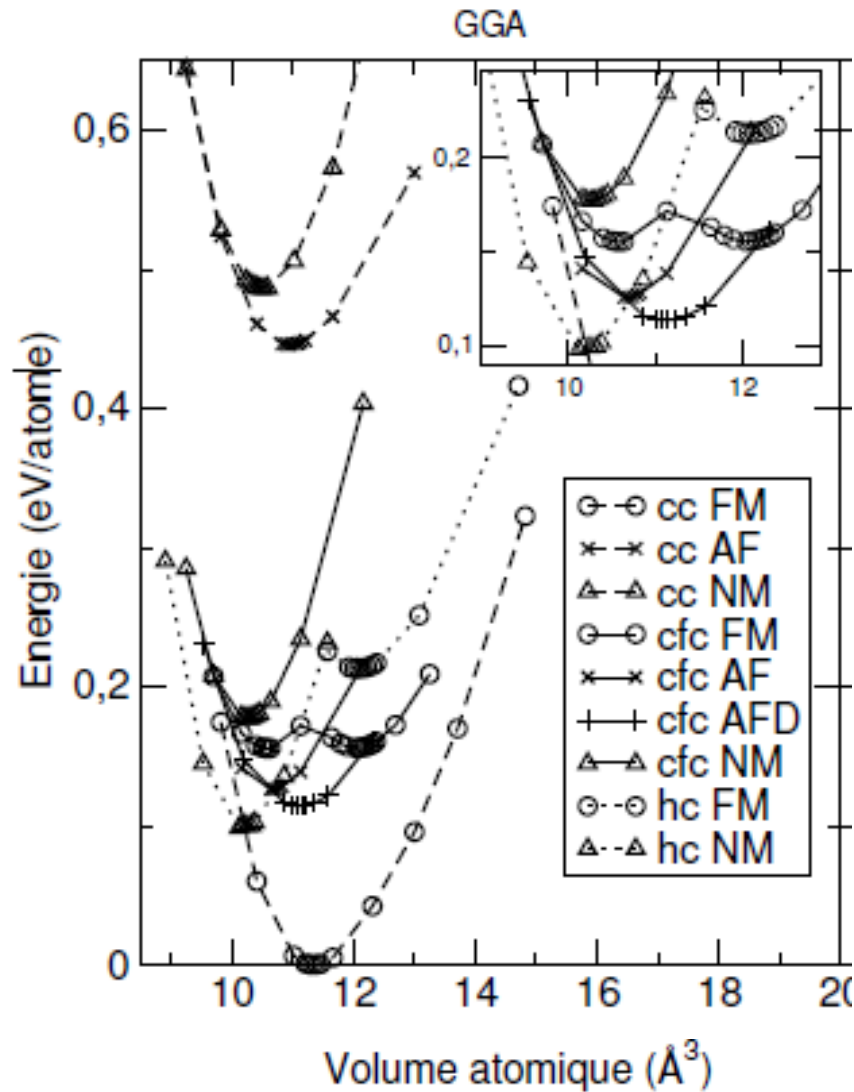
Modèle de Stoner



Fer : cas intermédiaire ?

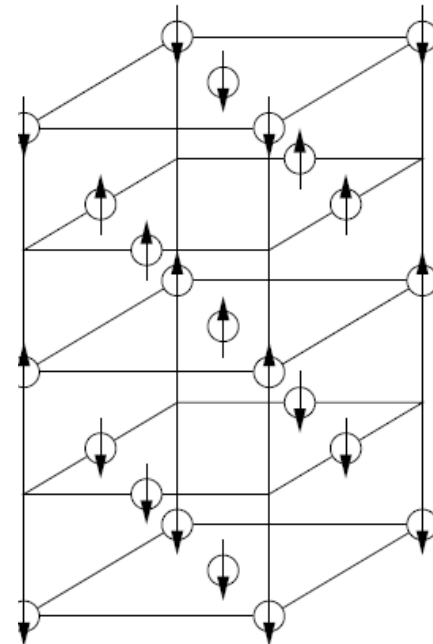
T=0K POUR COMMENCER

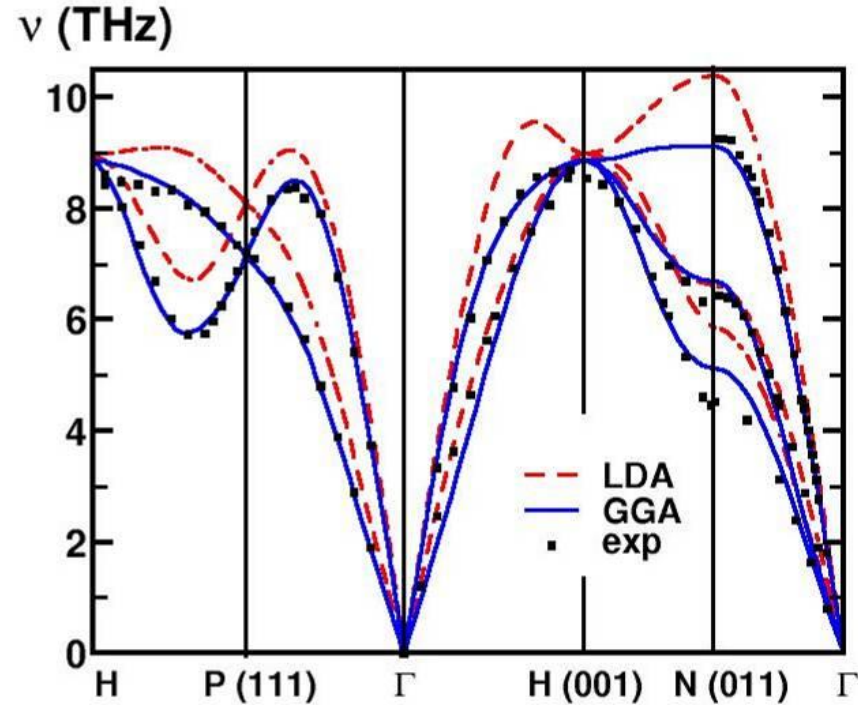
CALCUL AB INITIO (THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ)



R. Soulaïrol, thèse (2012)

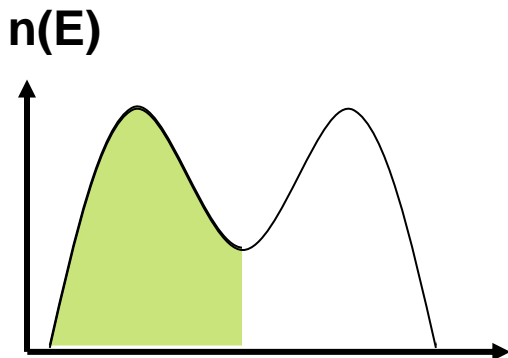
- Résultats cohérents avec l'expérience (avec la fonctionnelle GGA)
- Structure magnétique complexe en CFC : structures FM haut spin et bas spin, structure la plus stable = ferromagnétique double couche :





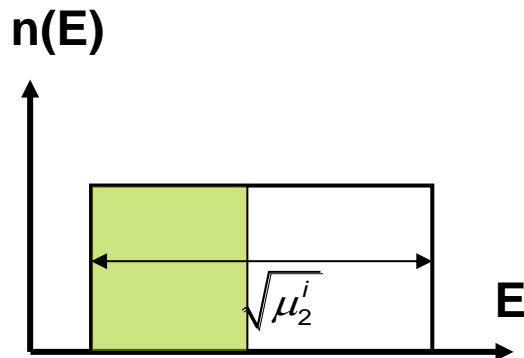
	a (Å)	B (Mbar)	μ (μ_B)
Ab initio (DFT/GGA)	2.86	1.67	2.27
Exp.	2.87	1.68	2.22

Liaisons Fortes



- Forces angulaires
- Propriétés dépendent du remplissage de la bande d

Approximation du Second moment



$$E^i = E_{paire}^i + E_{bande}^i$$

$$E_{bande}^i = -\sqrt{\mu_2^i} = -\sqrt{\sum_j \beta(r_{ij})^2}$$

- Modèles Friedel - Ducastelle
- Propriétés normalisées indépendantes du remplissage
- Pas de forces angulaires

Potentiel EAM

Embedded Atom Method

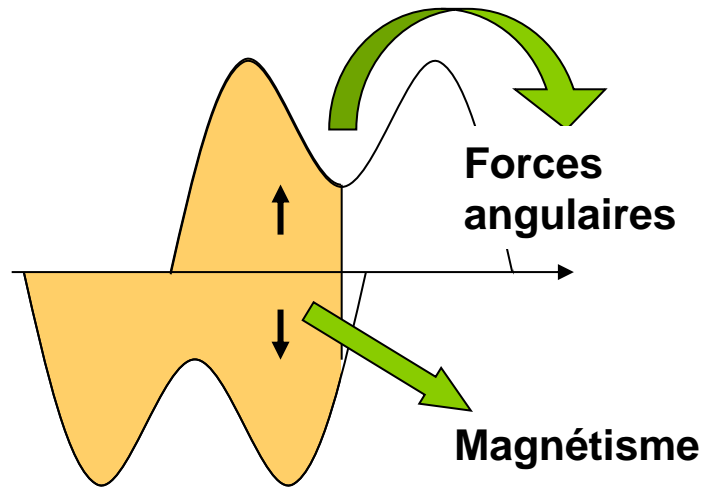
$$E^i = E_{paire}^i + F(\rho_i)$$

Mendelev et al. (2003):

$$F(\rho_i) = -\sqrt{\rho_i} + a\rho_i^2$$

- généralisation empirique du second-moment

- Deux bonnes raisons pour que cela ne marche pas bien dans le fer :
magnétisme et forces angulaires



- Et pourtant, ces potentiels marchent assez bien dans le fer (mieux que dans les autres métaux de transition cubiques centrés)

Voir :

- M.I. Mendeleev, et al. Philos. Mag. (2003).
- L. Malerba, M.C. Marinica et al., J. Nucl. Mater. (2010)

**PRISE EN COMPTE DU DÉSORDRE
MAGNÉTIQUE À $T > 0K$**

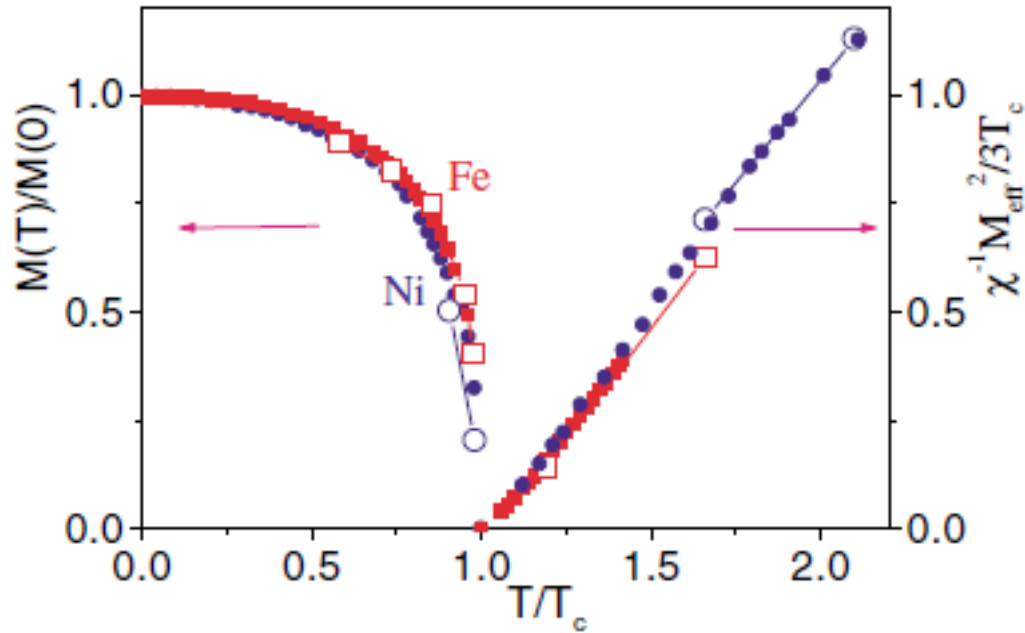
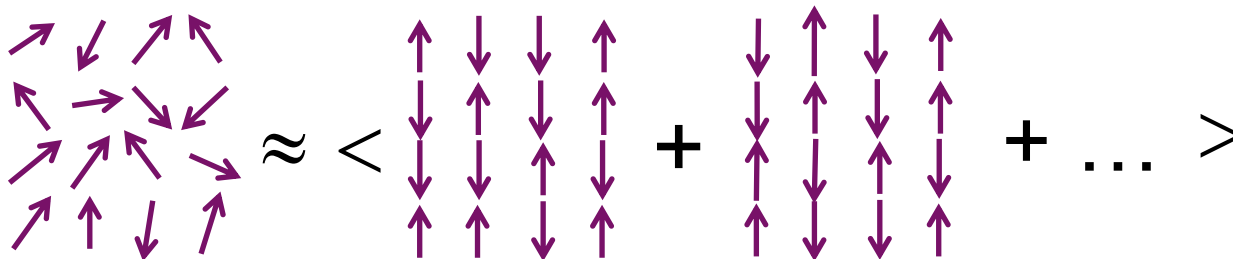


FIG. 3 (color). Temperature dependence of the ordered moment and the inverse ferromagnetic susceptibility for Fe (open squares) and Ni (open circles) compared with experimental results for Fe (squares) and Ni (circles) (from Refs. [1,28]).

- Approche DMFT (Dynamic Mean Field Theory) +LDA
- Très précise (phases ferro et paramagnétique) mais très lourde numériquement (peut difficilement aller au delà de quelques atomes)

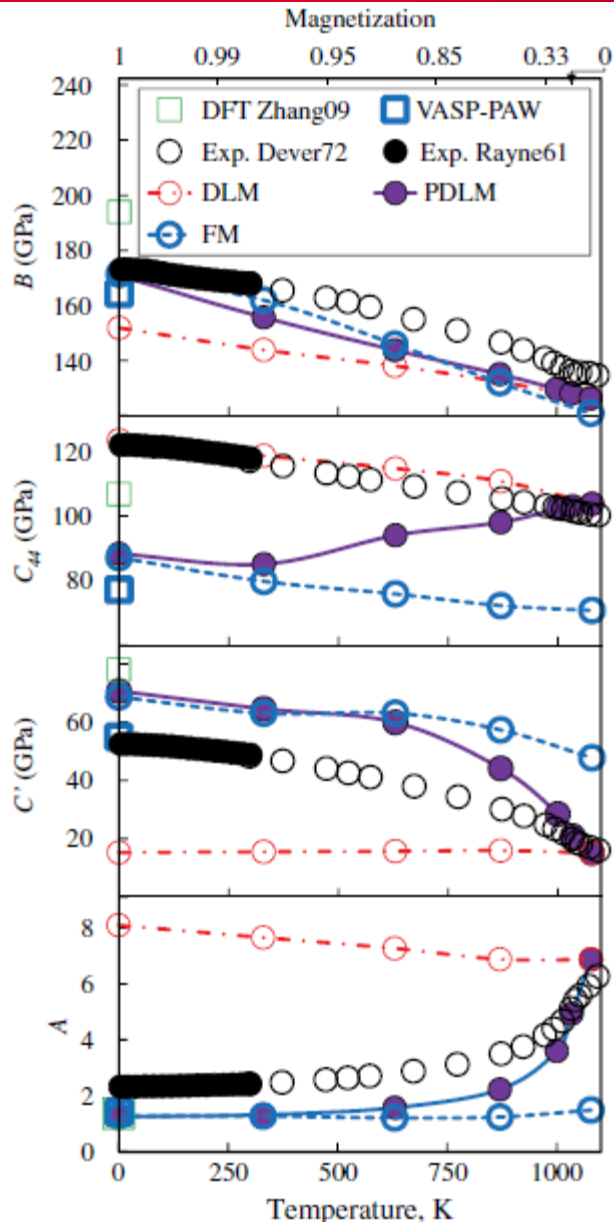
CALCULS AB INITIO DANS LE FER PARAMAGNÉTIQUE : APPROCHE « DLM »

- DLM : Disordered Local Moments (B Gyorffy et al. J Phys. F 1985)
- On approxime la phase paramagnétique par une distribution aléatoire de spins up (\uparrow) et spins down (\downarrow) (magnétisme colinéaire)
- Comme en théorie des alliages, on fait la moyenne sur un petit nombre de configurations « special quasi-random structures » (SQS) (données par exemple par le programme ATAT) (A. Zunger et al. Phys. Rev. Lett. 1990)



- Permet de calculer énergies, forces etc. dans α -Fe et γ -Fe
- Extension à la phase ferromagnétique : approche « partial disordered local moment » (PDLM) : alliage $\text{Fe} \uparrow_{1-y} \text{Fe} \downarrow_y$ avec $m=1-2y$ (A. V. Ruban et al. Phys. Rev. B 2008)
- Rq : il existe d'autres approches de type CPA (sans supercellule) ou ondes de spin

CONSTANTES ÉLASTIQUES DANS α -Fe FERRO ET PARAMAGNÉTIQUE DANS L'APPROCHE PDLM

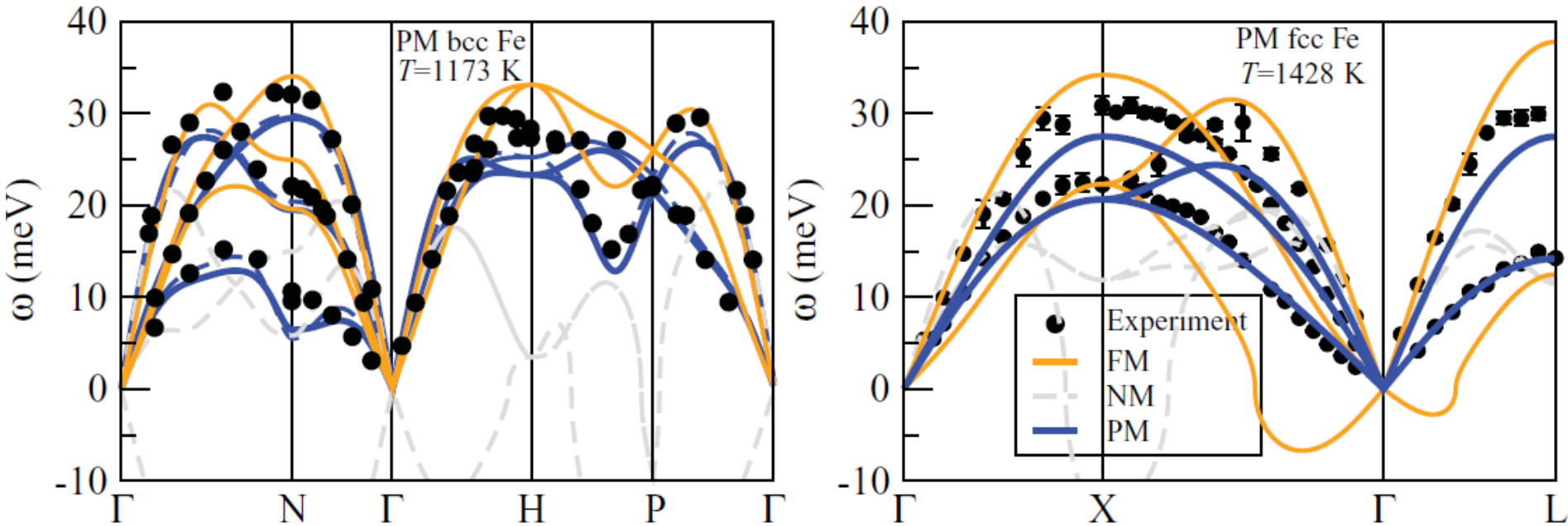


V. Razumovskiy et al. Phys. Rev. Lett. (2011)

- Approche DLM :
 - paramagnétique à toute température
 - C' bas à toutes T, en désaccord avec exp.
- Approche PDLM :
 - variation de l'aimantation prise en compte
 - C' élevé à basse T et forte baisse à l'approche de T_c en accord avec l'expérience
- A noter que C₄₄ est sous estimé à basse T ; attribué à une insuffisance de la fonctionnelle d'échange et corrélation

PHONONS DANS α -Fe ET γ -Fe PARAMAGNÉTIQUE DANS L'APPROCHE DLM

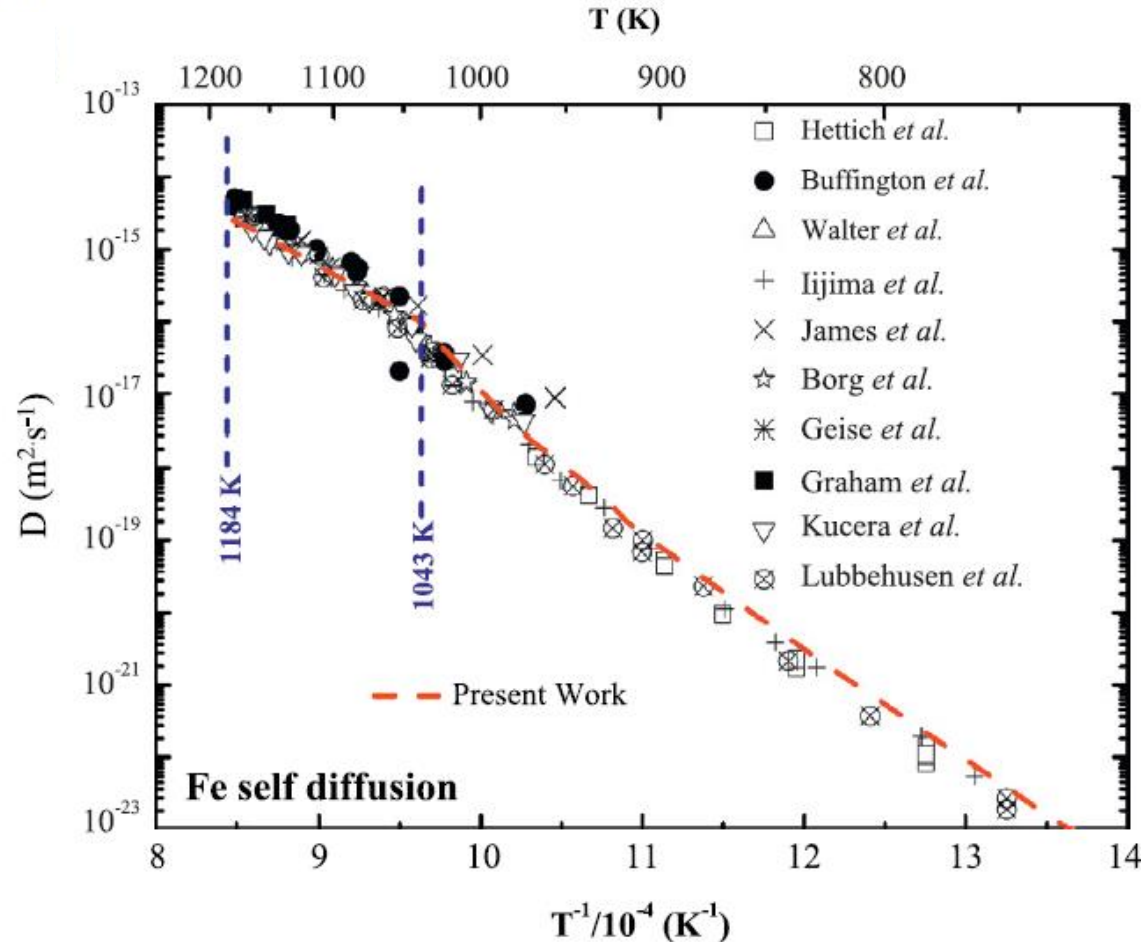
F. Körmann, A. Dick, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer, Phys. Rev. B 85, 125104 (2012)



- Approche DLM utilisée pour modéliser la phase paramagnétique (PM) :
 - très bon accord avec l'expérience dans α -Fe et γ -Fe
- Calcul non-magnétique (NM) :
 - très différent du résultat PM
 - α -Fe mécaniquement instable et γ -Fe dynamiquement instable
 - ne rend pas bien compte du tout des phases paramagnétiques

CALCUL AB INITIO DU COEFFICIENT D'AUTO-DIFFUSION DU α -Fe (FERROMAGNÉTIQUE ET PARAMAGNÉTIQUE)

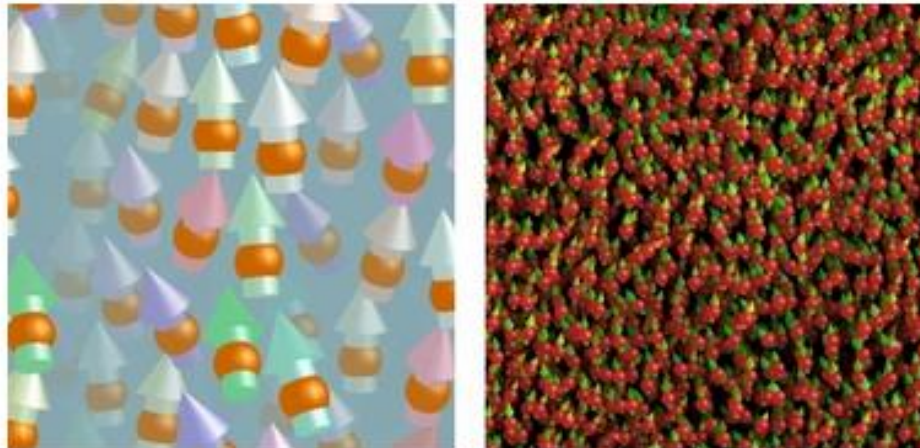
H.Ding, V. Razumovskiy,
M. Asta, Acta Mat (2014)



Diffusion activation energy (Q), vacancy formation energy (Q_v) and migration energy (Q_m) calculated in the ferromagnetic and paramagnetic states using the high-temperature lattice constants a (Å) close to the Curie temperature. The effect of magnetic disorder on diffusion activation energy is quantified by the energy difference (ΔQ^{F-P}), as well as the parameter $\alpha = Q^F/Q^P - 1$. All energy values are in units of eV.

	a	Ferromagnetic			Paramagnetic			ΔQ^{F-P}	α
		Q_v^F	Q_m^F	Q^F	Q_v^P	Q_m^P	Q^P		
Fe	2.90	2.13	0.64	2.77	1.98	0.43	2.41	0.36	0.149
Co	3.60	1.99	0.77	2.76	1.97	0.76	2.73	0.03	0.011

- “Spin-lattice-electron dynamics simulations of magnetic materials”
P.-W. Ma, S. L. Dudarev, and C. H. Woo, Phys. Rev. B, 85, 184301 (2012)
- Code disponible : SPILADY (http://www.ccfе.ac.uk/spilady_code.aspx)
- Vers le développement de potentiels pour le fer avec dynamique de spins



- **Développement de potentiels EAM pour Fe-C**

C.S. Becquart, et al. Comput. Mater. Sci. (2007).

- **Modèles de Liaisons Fortes Fe-C**

N. Hatcher et al. Phys. Rev. B (2012)

A. Paxton, C. Elsässer, Phys. Rev. B (2013)

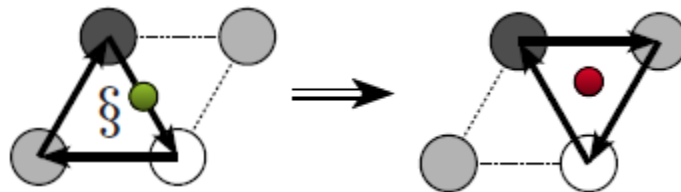
- **Calculs DFT dans Fe-C**

- **Interaction lacune-solutés (dont C) dans Fe** : T. Schuler et al. Phys Rev. Lett 2015

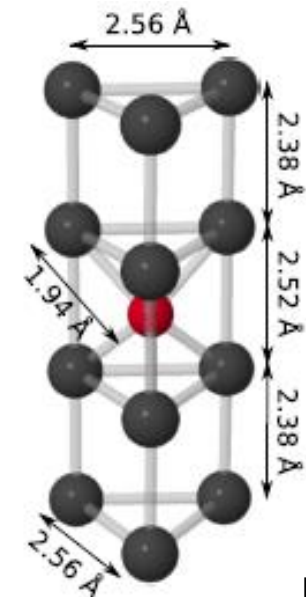
- **Interaction dislocation-carbone dans Fe** :

- forte attraction (0.6 eV)

- Ségrégation qui induit une reconstruction du coeur



L. Ventelon et al. Phys Rev. B (2015)



- **De gros progrès dans la prise en compte du désordre magnétique dans les calculs DFT : application aux constantes élastiques, phonons, énergies de défauts**
- **Vers le développement de « potentiels » interatomiques avec dynamique de spin pour la dynamique moléculaire spins+atomes**
- **Vers le développement de potentiels interatomiques fiables pour Fe-C**
- **Calculs DFT : du fer à l'acier**

Remerciements : Chu Chun FU et M.C. MARINICA (CEA, Saclay)



Multiscale Materials Modelling

9-14 Octobre 2016 à Dijon

Comité d'organisation : Elisabeth Bouchaud, Eric Cancès, Benoit Devindre, David Rodney, François Willaime

