COTUTELLE INTERNATIONALE UNIVERSITE DU MAINE - UNIVERSITE DE YAOUNDE I

THÈSE

pour obtenir les grades de

Docteur de l'Université du Maine et Docteur/PhD de L'Université de Yaoundé I

Spécialité : **Physique des Matériaux et des Surfaces**

préparée au **laboratoire de Physique de L'Etat Condensé (UM) et Laboratoire des Sciences des Matériaux (UY1)**

présentée et soutenue publiquement

par

FONGANG Bernard

le 30 juin 2009

Titre:

Etude par simulation numérique des propriétés structurales et magnétiques des systèmes ioniques nanostructurés: description des joints de grains

Devant le Jury composé de :

M. Florent CALVO	CR CNRS, Université de Lyon I	Rapporteur
M. Paul WOAFO	Pr, Université de Yaoundé I	Rapporteur
M. François TSOBNANG	Pr, ISMANS	Examinateur
M. Jean-Marc GRENECHE	DR CNRS, Université du Maine	Président
M. Yvan LABAYE	MCF, Université du Maine	Co-directeur
M. Florent CALVAYRAC	Pr, Université du Maine	Co-directeur
M. Serge ZEKENG	CC, Université de Yaoundé I	Co-directeur
M. Samuel DOMNGANG	Pr, Université de Yaoundé I	Co-directeur

Résumé

Cette thèse a pour objet la compréhension de la structure des joints de grains (JDG) du fluorure ferrique (FeF_3). Ce composé présente deux avantages : c'est un matériau chimiquement simple (deux types d'atomes) et il présente un polymorphisme avec trois phases cristallines, des formes «amorphes» et des formes nanostructurées, présentant toutes des architectures composées d'empilements d'unités octaédriques FeF_6. Les différentes phases du FeF_3 ont été intensivement étudiées au cours des dernières décennies. Les derniers résultats expérimentaux concernent les poudres nanostructurées de FeF_3 obtenues par broyage mécanique. Ils montrent qu'à l'échelle nanométrique la variété nanostructurée de FeF_3 est composée de deux régions : le grain cristallin et le joint de grain (dont l'épaisseur est dépendante de l'énergie de broyage et du temps de broyage haute énergie).

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques d'un système modèle composé d'une interface ***grain /joint de grain /grain*** par simulation numérique de type Monte-Carlo/Metropolis.

La construction des boîtes de simulation, dont les tailles sont comprises entre 6 et 10 nm, est basée sur les cellules de Voronoï dans lesquelles on fait croître des cristaux à partir de centres fixes suivant des directions données de manière à créer une interface entre cristallites désorientés. Différentes désorientations cristallographiques des deux grains ont été étudiées. La simulation consiste en un réchauffement sélectif de l'interface puis d'une relaxation de l'ensemble par un schéma de recuit simulé. Afin d'optimiser le calcul et de s'affranchir des conditions aux limites périodiques, nous avons utilisé une technique consistant à choisir préférentiellement les atomes à relaxer selon une probabilité dépendante de leur distance à l'interface. De plus, cette technique permet de conserver une structure cristalline loin de l'interface.

Les résultats obtenus nous permettent de conclure, d'après l'évolution de l'angle de superéchange et de la distance Fe-F en fonction de la distance à l'interface, que la structure obtenue est constituée de deux zones : une première zone parfaitement cristalline et une seconde zone constituée de quelques couches octaédriques assez

désordonnée. L'interface qui reste constituée d'octaèdres joints par les sommets voit apparaître une fraction importante de cycles impairs d'atomes de fer et, compte tenu de la nature antiferromagnétique des interactions dans ce composé, laisse supposer qu'elle aura un caractère magnétiquement frustré.
Nous avons, dans un deuxième temps, étudié le magnétisme de ces systèmes. Les résultats obtenus montrent que l'état magnétique d'équilibre est constitué de deux zones antiferromagnétiques séparées par une interface abrupte couplant perpendiculairement les deux zones, et ce, quelque soit la configuration de désorientation des cristallites de départ.

Abstract

This thesis aims at understanding the structure of grains boundaries (GB) observed in the nanostructured form of ferric fluoride (FeF_3). The FeF_3 system has two advantages : it is a chemically simple material (two types of atoms) and presents a polymorphism with three crystalline phases, "amorphous" forms and nanostructured forms, all having architectures composed of corner-sharing octahedra FeF_6. The different phases of FeF_3 have been intensively studied in recent decades. The latest experimental results obtained in our laboratory concern nanostructured FeF_3 powders obtained by mechanical milling. They show that the nanoscale variety of FeF_3 is composed of two parts : the crystalline grain and grain boundary (the thickness of which is dependent on the energy and duration of milling high energy).
In this work, we studied the structural and magnetic properties of a model system composed of an interface in between two grains by numerical simulation with the Monte-Carlo/Metropolis method.
The construction of the simulation boxes the sizes of which are ranged from 6 and 10 nm, is based on Voronoï cells in which crystals grow starting from fixed centers following given directions in order to create an interface between disoriented crystallites. Different crystallographic disorientations of the two grains were studied. The simulation consists of a selective heating at the interface followed by a relaxation of the whole system using a simulated annealing scheme. To optimize the calculation and to overcome the periodic boundary condition problem, we used a scheme to preferentially select atoms to be relaxed according to a probability dependent on their distance to the interface. Moreover, this scheme helps us to maintain a crystalline system far from the interface.
The obtained results allow us to conclude from the evolution of superexchange angle and the Fe-F distance according to the distance to the interface, that the structure obtained is composed of two areas : one area crystal and a second zone consisting of several layers with distorted octahedra. The interface, which still composed of corner-sharing octahedra FeF_6, contains a significant fraction of odd cycles of iron atoms and, given the antiferromagnetic nature of interactions in this compound, behaves as magnetically frustrated.
In a second time we have, studied the magnetism of these systems. The results show that the magnetic equilibrium state is made up of two zones separated by an antiferromagnetic steep interface coupling the two perpendicular zones, and this, whatever the disorientation of initial crystallites.

Remerciements

Cette thèse s'est faite dans le cadre du rapprochement inter-universitaire et le partage des compétences initiés par le consortium Euro-Graduation-Access (EG@) entre le laboratoire de Sciences des matériaux de l'Université de Yaoundé I au Cameroun et le laboratoire de physique de l'état condensé de l'Université du Maine en France. Elle a en outre bénéficié du financement du service de coopération et d'action culturelle de l'ambassade de France au Cameroun et de la région Pays de la Loire. Je remercie toutes ces structures.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur François Tsobnang pour avoir, sous le couvert de EG@, initié le rapprochement entre les deux laboratoires et d'avoir accepter de participer au jury de la thèse.

Je remercie Messieurs Jean-Marc Grenèche et Samuel Domngang directeurs des deux laboratoires de m'avoir accueilli et d'avoir mis à ma disposition les moyens necessaires à la réalisation de cette thèse. Que Monsieur Jean-Marc Grenèche trouve ici ma profonde gratitude pour avoir accepter de présider le jury de cette thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Messieurs Yvan Labaye, Florent Calvayrac et Serge Zekeng pour m'avoir dirigé, assisté avec autant de rigueur et de patience. Leur disponibilité, leur expérience et leur sens de transmission des connaissances scientifiques m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur Paul Woafo, Professeur à l'Université de Yaoundé pour les conseils prodigués durant ma formation au Cameroun et pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie Monsieur Florent Calvo, Chargé de Recherche CNRS à l'Université de Lyon I pour avoir accepté de rapporter cette thèse. Ses connaissances et son expérience en matière de modélisation des matériaux ont sans doute contribué à améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je remercie également les membres du LPEC, particulièrement Messieurs Nirina Randianantoandro, Yvon Calage, Laurent Berger pour les nombreuses discussions et la bonne ambiance qui ont certainement facilités mon intégration au sein du la-

boratoire.
J'exprime ma reconnaissance à tous mes ensignants de l'Université de Yaoundé I, en particulier Mme Emire MAGA, Messieurs Fidèle Tchoffo, Jean-Marie Bienvenu Ndjaka et Etienne Dongo.
Mes remerciements vont à Monsieur Francis Chavanon, administrateur des calculateurs du LPEC qui a toujours eu une oreille attentive à tous mes problèmes de calcul numérique.
Comment oublier les familles Labaye, Grenèche, Calvayrac et Randianantoandro pour le soutien, les encouragements et les conseils prodigués qui ont facilités mon intégration dans la cité Mancelle.
J'adresse enfin mes remerciements à mes collègues de bureau Yassine el Mendili, Yannick Le Bras, Nader Yaacoub ainsi qu'à ceux qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A
mon épouse, Mme FONGANG Corine,
ma fille, FONGANG Youmbi Sheryl Stacy,
ma mère, Mafone Margueritte,
toute ma famille.

Table des matières

1 Généralités sur les matériaux nanostructurés et les méthodes de simulation 9

1 Classification des matériaux nanostructurés 9
1.1 Composition 9
1.2 Classification 9
1.2.1 Les nanostructures de dimension 0 10
1.2.2 Les nanostructures de dimension 1 10
1.2.3 Les nanostructures de dimension 2 11
1.2.4 Les nanostructures de dimension 3 11
2 Domaines d'application des matériaux nanostructurés 14
2.1 Micro et Nanosystèmes 14
2.2 Nanoélectronique 14
2.3 Optoélectronique 14
2.4 Nanochimie 15
2.5 Nanobiologie 15
2.6 Nanomagnétisme 16
2.6.1 Application à la médecine 17
2.6.2 Application à l'enregistrement magnétique 17
3 Origine de la différence de propriétés 18
4 Caractérisation numérique des nanostructures 19
4.1 Rôle des simulations numériques 19
4.2 Approche numérique des systèmes à N-corps 22
5 Méthodes de modélisation moléculaire 23
5.1 Les méthodes *ab initio* 26
5.2 La mécanique moléculaire 27
5.3 La dynamique moléculaire 28
5.3.1 Principe 28

5.3.2 Mise en œuvre 29
5.4 La méthode Monte Carlo 30
5.4.1 Principe 30
5.4.2 Mise en œuvre 31
6 Méthodes de minimisation de l'énergie 32
6.1 Principe de base 33
6.2 La méthode de la plus grande pente 33
6.3 La méthode du gradient conjugué 34
6.4 La méthode de Newton-Raphson 34
6.5 La méthode du Recuit Simulé 35
6.5.1 Température initiale 37
6.5.2 Température finale 37
6.5.3 Diminution de la température 38
7 Conclusion 38

2 Propriétés et modélisation du trifluorure de fer 43
1 Généralités sur le trifluorure de fer 43
1.1 Caractéristiques du FeF_3 massif 45
1.1.1 Caractéristiques structurales 45
1.2 Caractéristiques magnétiques 46
2 Le broyage haute énergie 48
2.1 Principe 48
2.2 Mise en œuvre 49
3 Caractéristiques des poudres nanostructurées de FeF_3 49
3.1 Caractéristiques structurales 49
3.2 Caractéristiques magnétiques 51
4 Caractérisation des Joints de grains 52
4.1 Caractérisation expérimentale 52
4.2 Caractérisation par simulation numérique 54
5 Construction du système : cellules de Voronoï 56
5.1 Principe 56
5.2 Définition d'un diagramme de Voronoï 56
5.3 Construction des cellules de Voronoï à deux dimensions 57
5.4 Cellules de Voronoï à trois dimensions 58
6 Modélisation du trifluorure de fer 60
6.1 Potentiels phénoménologiques du FeF_3 60
6.1.1 Interactions dans les composés ioniques 61
6.1.2 Description du Calcul des interactions à courte portée 65
6.1.3 Calcul des paramètres du potentiel de Buckingham . 66

6.2 Choix des paramètres énergétiques : calcul GULP 69
6.3 Test des paramètres énergétiques obtenus 72
6.3.1 distances dans le trimère 72
6.3.2 Compression dilatation d'un cristal parfait de FeF_3 . 73
6.3.3 Mouvement des atomes périphériques 74
6.3.4 Reconstitution du cristal parfait 75
7 Choix de la configuration de base 76
7.1 Construction de l'état initial : Méthode 1 77
7.2 Construction de l'état initial : Méthode 2 77
7.3 Tailles des échantillons et conditions aux limites 78
7.4 Amplitude de déplacement des atomes 78
7.5 Technique de relaxation : Algorithme de Metropolis modifié . 79
7.6 Zone d'évaluation des observables 80
8 Conclusion 80

3 Influence du potentiel Coulombien dans des systèmes ioniques 87
1 Problèmes liés au calcul du potentiel coulombien 87
2 Le calcul parallèle 88
2.1 La mémoire partagée 89
2.2 La mémoire distribuée 89
2.3 Calculateurs parallèles de l'Université du Maine 91
2.4 La conception d'un calcul parallèle 91
2.4.1 La compréhension du programme 92
2.4.2 Le partitionnement 92
2.4.3 Les communications 92
2.4.4 La dépendance des données 92
2.4.5 La répartition de charge 92
2.4.6 La granularité 93
3 Méthodes de calcul du potentiel coulombien dans les systèmes ioniques 93
3.1 Méthode du rayon de coupure 94
3.2 Méthode directe 97
4 Sommes d'Ewald pour le calcul du potentiel coulombien 100
5 Méthode des multipôles rapides 103
5.1 Principe 103
5.2 Formulation de la méthode 105
5.2.1 Développement d'un multipôle 106
5.2.2 Translation d'un développement de multipôles 107
5.2.3 Translation d'un développement local 108
5.2.4 Conversion des Multipôles en développements Locaux 108

5.3 Algorithme de la FMM . . . 109
5.3.1 Phase de remontée . . . 109
5.3.2 Phase de descente . . . 109
5.3.3 Phase de calcul direct . . . 110
5.3.4 Phase d'évaluation . . . 110
5.4 Calcul de l'énergie Coulombienne . . . 113
6 Conclusion . . . 117

4 Structure des joints de grains 121
1 Observables du système . . . 121
1.1 Les histogrammes de distribution . . . 122
1.1.1 Les histogrammes de distribution radiale . . . 122
1.1.2 Les histogrammes de distribution angulaire . . . 123
1.2 Les cycles cationiques. . . . 125
1.3 Définition de l'épaisseur du joint de grain . . . 126
2 Méthodes de simulation . . . 127
2.1 Schéma du recuit . . . 127
2.1.1 Méthode 1 : Rapprochement et Relaxation . . . 127
2.1.2 Méthode 2 : Trempe et Relaxation . . . 129
2.2 Résultats des simulations . . . 130
2.2.1 Résultats obtenus par la méthode 1 . . . 131
2.2.2 Résultats obtenus par la méthode 2 . . . 135
3 Influence des paramètres de simulation . . . 145
3.1 Influence de l'orientation des grains cristallins . . . 145
3.2 Systématique des angles sur l'échantillon tilté . . . 147
3.3 Influence du coefficient de décroissance . . . 148
3.4 Résultats obtenus sur le modèle cubique . . . 155
3.4.1 Ecart angulaire et variation de la distance Fe-F . . . 156
3.4.2 Les histogrammes partiels . . . 156
4 Conclusion . . . 159

5 Magnétisme des poudres nanostructurées de Fluorure de Fer 163
1 Énergie magnétique . . . 168
1.1 Énergie d'échange . . . 169
1.2 Énergie Zeeman . . . 169
1.3 Énergie dipolaire . . . 170
1.4 Énergie d'anisotropie . . . 170
1.5 Influence de la taille des domaines : superparamagnétisme . . . 172
2 Couplage de superéchange et frustration magnétique . . . 174

2.1 Couplage de superéchange 174
2.2 Frustration magnétique 177
3 Simulations magnétiques 179
3.1 Position du problème 179
3.2 Hamiltonien de Heisenberg 180
3.3 Méthode de simulation 181
3.4 EValuation des grandeurs thermodynamiques 183
3.5 État magnétique du trifluorure de fer cristallin 184
4 Équilibre magnétique des poudres nanostructurées 184
4.1 Recuit simple en température 184
4.2 Recuit avec contraintes 188
4.3 Simulation de cycles d'hystérésis 193
5 Conclusion 196

Introduction générale

L'étude des matériaux nanostructurés connaît un intérêt grandissant en raison de leurs nombreuses propriétés physiques et applications technologiques qui sont en général plus intéressantes que celles des matériaux massifs.
Ces matériaux sont des solides dans lesquels un paramètre au moins tel que l'orientation du réseau cristallin, la dimension, la taille des grains, la composition chimique ou la densité atomique varie sur une échelle de l'ordre du nanomètre. Suivant la dimensionnalité du caractère nanostructuré, ils se présentent sous plusieurs formes : nanoparticules, films minces, poudres nanostructurées, alliages nanocristallins etc.
L'intérêt que porte la communauté scientifique mondiale à ces nanomatériaux peut s'expliquer par plusieurs faits :

- En électronique on cherche à miniaturiser le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables ;
- Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement intéressantes : très souvent elles s'écartent notablement de celles caractéristiques des mêmes matériaux à l'état massif. Ceci est dû en grande partie aux effets de surface qui dans les nanostructures, ne peuvent pas être négligés (pour des particules de petite taille, les atomes de surface peuvent représenter jusqu'à 70 % du nombre total d'atomes) et par les effets de confinement ;
- De plus, les études portant sur leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques ont démontré qu'il était possible de les maîtriser et de les diriger en contrôlant la taille des entités nanométriques les constituant ainsi que la façon dont ils sont assemblés.

L'exploitation des matériaux nanostructurés est basée sur le fait qu'ils peuvent présenter des propriétés totalement différentes des matériaux massifs dont ils sont issus. Par exemple sur le plan mécanique, l'effet de la nanostructuration se traduit par un phénomène de superélasticité : un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid peut avoir un allongement extrêmement important (de plus de 5000%) [1]. La nanostructuration permet d'améliorer la résistance des matériaux

sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes. L'introduction de nanoparticules peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants. Le fait que les nanoparticules aient les dimensions inférieures aux longueurs d'onde dans le visible (380-780 nm), permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau. L'utilisation des nanoparticules permet aussi d'améliorer certaines propriétés de transfert thermique même pour de faibles fractions volumiques. A titre d'exemple, un ajout de 0,2% en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10% de la conductivité thermique du fer massif [2]. Dans le domaine de l'enregistrement magnétique, l'utilisation des nanotechnologies a par exemple permis d'augmenter de près de huit ordres de grandeurs la densité de stockage.
Pour certains de ces matériaux, en raison de leur taille nanométrique, une fraction importante d'atomes est localisée aux interfaces et leurs confèrent des propriétés nouvelles [3]. L'étude du comportement de ce type de matériaux passe donc par la caractérisation et la compréhension de la structure de ces interfaces communément appelées joints de grains (dans le cas des matériaux nanostructurés tridimensionnels) [4, 5, 6].
Durant les dernières décennies, plusieurs travaux ont été effectués à la fois expérimentalement et théoriquement pour comprendre la structure des ces joints de grains. Mais les résultats demeurent très controversés et parfois pour le même matériau étudiés dans des conditions différentes, les résultats sont totalement opposés.
Les travaux numériques sur l'étude des joints de grains dans les nanostructures, sont presque toutes basées sur la dynamique moléculaire. Ils peuvent être regroupés, selon leurs conclusions qui sont en général très contrastées, en deux groupes :

- Le premier groupe conduit par Van Swygenhoven [7] soutient que les joints de grains dans les nanostructures contiennent un très grand degré d'ordre et ne sont par conséquent pas différents de ceux rencontrés dans les polycristaux correspondants.
- L'autre groupe dont les pionniers sont Keblinski, Gleiter [8, 3] soutient que la structure des joints de grains dans les nanomatériaux est très désordonnée et comparable à celle d'une structure amorphe.

L'approche adoptée dans notre travail, et qui fait l'objet de ce manuscrit de thèse, fait suite à celle de Grafoute et al [9] qui sont arrivés à une conclusion presque intermédiaire entre les deux groupes précédents en étudiant la structure des joints de grains dans du fer nanobroyé.
Dans les matériaux nanostructurés obtenus par broyage mécanique, les joints de grains proviennent en général des chocs au cours des quels les grains se fragmentent puis se ressoudent. L'énergie introduit lors du choc est alors propagée pendant la

relaxation dans les différents grains. L'approche de Grafoute et al que nous utilisons consiste à imiter ce processus ; elle s'articule autour d'un réchauffement et d'un recuit sélectif des atomes en fonction de leur distance à l'interface suivie d'une relaxation.
Cette technique qui permet d'optimiser le calcul et de s'affranchir des conditions aux limites périodiques difficiles à maîtriser pour des grains désorientés, conserve une structure cristalline loin de l'interface.
Outre l'aspect structural, qui nous permettra de donner une description des joints de grains dans notre matériau modèle qui est le trifluorure de fer (FeF_3), et d'apporter notre contribution au large débat scientifique sur la description des joints de grains, nous nous sommes intéressés aussi aux propriétés magnétiques de ces derniers. Il a été démontré que les joints de grains de certains bicristaux ferromagnétiques présentent le phénomène de Magnétorésistance géante (MR) [10, 11, 12, 13], propriété habituellement réservée aux multicouches magnétiques séparées par une couche non magnétique [14]. Cependant, à notre connaissance, aucune description complète de l'origine de la MR dans ces composés n'est disponible dans la littérature. Les travaux actuels sur le sujet sont plutôt orientés vers la quantification de la MR dans ces composés.
Bien que le FeF_3 soit un matériau antiferromagnétique, l'étude magnétique des joints de grains de ce matériaux s'avère fort intéressante à cause du phénomène de frustration magnétique qui peut engendrer un couplage particulier des moments magnétiques des différents grains. Cette propriété liée au couplage des moments magnétiques peut alors, à première vue être reliée à celles ayant aboutit à l'observation de la MR dans les joints de grains des bicristaux ferromagnétiques.

Organisation du manuscrit

Ce travail fait suite à ceux de Guérault (HG) [15] et Grafoute (MG) [16] et s'inscrit dans la thématique nanomagnétisme du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) de l'Université du Maine. Le travail de HG a été d'étudier expérimentalement les poudres nanostructurées de MF_3 (M=Fe,Ga) alors que dans sa thèse, MG aborde, après une approche expérimentale, l'étude par simulations numériques des poudres nanostructurées de fer.
Le présent travail peut être vu comme un mélange des deux : nous nous proposons de modéliser et d'étudier par simulations numériques les poudres nanostruturées de FeF_3 et d'en déterminer les propriétés structurales et magnétiques. Notre approche se distingue de celle faite par dynamique moléculaire il y a quelques années sur le GaF_3 (qui présente une structure similaire à celle du FeF_3) [17] où il avait été impossible de retrouver une structure de FeF_3 constituée de grains et de joint de grains telle que observée expérimentalement. Le caractère ionique du composé im-

pose l'utilisation des interactions de longues portées de type Coulombien si l'on veut décrire une structure composée d'octaèdres joints par les sommets. Autrement, il ne sera possible que d'avoir des octaèdres isolés et sans interactions entre eux car au delà d'une certaine distance, les atomes deviennent «indépendants ».
De plus, l'utilisation de l'algorithme modifié de Metropolis (dépendance de la probabilité de choix d'un atome vis-à-vis de la distance à l'interface la plus proche) initié lors de la thèse de MG apporte une simplification à la modélisation en réduisant le temps de calcul et en permettant de s'affranchir des conditions aux limites qui peuvent être difficiles à implémenter pour certaines orientations des grains cristallins.
Le premier chapitre est entièrement constitué de quelques rappels importants sur les nanostructures et les méthodes de modélisation généralement utilisées en physique. Nous précisons aussi le rôle des simulations numériques dans la caractérisation des matériaux en général et les matériaux nanostructurés en particulier.
Le chapitre deux quant à lui traite des propriétés des différentes formes du trifluorure de fer d'une part et de la modélisation de la forme nanobroyée d'autre part. Nous introduisons la méthode de construction des échantillons basée sur les cellules de Voronoï. Une grande place est donnée dans ce chapitre à la méthode de simulation implémentée pour nos calculs, dont l'élément essentiel est la modification de l'algorithme de Metropolis afin que la probabilité de choix d'un atome dépende de la distance à l'interface la plus proche.
La prise en compte du potentiel Coulombien (potentiel à longue portée) est capitale pour notre étude. Cependant, l'introduction de ce dernier dans un calcul numérique des systèmes à N-corps entraîne plusieurs problèmes dont le plus important est celui du temps de calcul. **Au chapitre trois**, nous passons en revue les difficultés liées à ce potentiel dans les calculs numériques, les différentes approches possibles pour résoudre ces problèmes et dans le cas spécifique du FeF_3, nous montrons comment l'utilisation de ces solutions peut conduire à un gain de temps conséquent lors de la simulation.
Au chapitre quatre, nous présentons et analysons les résultats (propriétés structurales) obtenus par simulations numériques d'un système modèle de FeF_3 composé de grain/joint de grain/grain. Nous étudions en outre, l'influence des différents paramètres sur les grandeurs mesurées sur le système après recuit, ainsi que celle des angles de désorientation relatives des différents grains.
Le chapitre cinq est entièrement consacré à l'étude du magnétisme de tels systèmes. Nous proposons d'abord un rappel introductif sur le magnétisme, ensuite nous nous intéressons aux modifications à l'échelle nanométrique. Le r-FeF_3 cristallin étant un composé antiferromagnétique, la présence des joints de grains avec

une structure désordonnée conduit à des cycles impairs aux interfaces et donc forcement à la frustration magnétique. L'étude d'un tel système est comparée à celle d'un système de verre de spin où la recherche de l'état d'équilibre n'est pas toujours évidente.

Bibliographie

[1] H.J. De Los Santos. *Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application.* 2005.

[2] K. Goser, P. Glosekotter, and J. Dienstuhl. *Nano- and Micro-electromechanical Systems : Fundamentals of Nano and Microengineering.* 2004.

[3] H. Gleiter. *Prog. Mater. Sci*, 32 :223, 1989.

[4] C. Suryanarayana. *Progress in Materials Science*, 46 :1–184, 2001.

[5] R.W Siegel. *Encyl. Apply. Phys.*, 11 :173, 1994.

[6] R.W Siegel. *Nanostruct. Mater.*, 3 :1, 1993.

[7] H. Van Swygenhoven and A. Caro. *Phys. Rev. B*, 58 :11246, 1998.

[8] P. Keblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, and H. Gleiter. *Scr. Mater.*, 41 :631.

[9] M. Grafouté, Y. Labaye, F. Calvayrac, and J.M. Greneche. *Euro. Phys. J. B*, 45 :419, 2005.

[10] A. Gupta, G.Q. Gong, Gang Xiao, P.R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouillond, Y.Y. Wang, V.P. Dravid, and J.Z. Sun. *Phys. Rev. B*, 54(22), dec 1996.

[11] R. Gross, L. Alff, B. Büchner, and B.H. Freitag. *J. M. M. M*, 211 :150–159.

[12] S. Lee, H.Y. Hwang, Boris I. Shraiman, W.D. Ratcliff II, and S-W. Cheong. *Phys. Rev Lett.*, 82(22), may 1999.

[13] M. Ziese. *Phys. Rev. B*, 60(2), july 1999.

[14] A. Fert, R. Morel, A. Barthelemy, V. Cros, J.-M. Duvail, F. Parent, F. Petroff, and C. Vouille. *J. PHYS. IV FRANCE*, C6-151, 1997.

[15] Hugues Guérault. *Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF3 (M=Fe,Ga) obtenues par broyage mécanique.* PhD thesis, 2000.

[16] Moussa Grafoute. *Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique.* PhD thesis, 2004.

[17] C. Legein, J.Y. Buzaré, B. Boulard, and C. Jacoboni. *J. Phys. Condens. Matter.*, 7 :4829–4846, 1995.

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux nanostructurés et les méthodes de simulation

Ce chapitre commence par quelques généralités sur les matériaux nanostructurés, leur classification et les applications possibles dans les domaines de la biologie et de l'enregistrement magnétique. Nous décrivons ensuite les méthodes de modélisation en précisant pour chacune les avantages et les inconvénients.

1 Classification des matériaux nanostructurés

1.1 Composition

En général, les matériaux nanostructurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm et dans lesquels deux familles d'atomes peuvent être définies [1] :

- Les atomes appartenant aux grains cristallisés ;
- Les atomes appartenant aux interfaces.

1.2 Classification

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes :

- Les matériaux de dimension 0 qui sont constitués de grains nanométriques dispersés de façon aléatoire ou organisée dans une matrice. On les retrouve par exemple dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique et dans les fluides magnétiques ;
- les matériaux de dimension 1 qui sont sous forme de nanofils ou de nanotubes ;

– les matériaux de dimension 2, élaborés en forme de couche ultrafine par dépôts d'agrégats ou d'atomes ;
– les matériaux de dimension 3 qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains mono ou polyphasés.

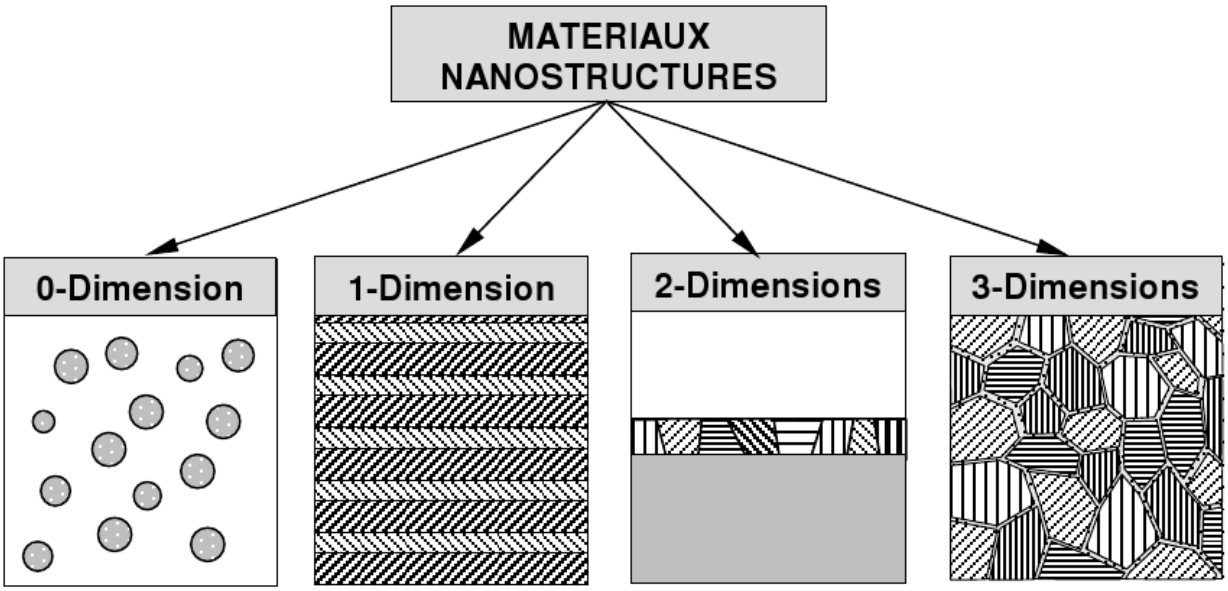


FIG. 1.1 – *Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité* [1]

1.2.1 Les nanostructures de dimension 0

En dimension 0, ce sont les agrégats d'atomes ou des nanoparticules isolées obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les agrégats d'atomes sont des particules de petites tailles contenant moins de 10^4 atomes ou molécules.
L'étude de leurs propriétés chimique et physique permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. Ils fournissent de ce fait un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases.

1.2.2 Les nanostructures de dimension 1

Les systèmes à une dimension regroupent les nanofils et les nanotubes. Les nanofils sont généralement des nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur. Ils sont généralement utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques.
Les nanotubes de carbone par exemple sont constitués d'un ou de plusieurs tubles

concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerènes à chaque extrémité.

1.2.3 Les nanostructures de dimension 2

Cette catégorie regroupe les multicouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur ; il est important de signaler que la couche est soit homogène soit constituée de nanoblocs. La caractéristique principale de ces multicouches est la haute densité d'interface. Généralement, les multicouches possèdent des interfaces dont la nature et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. Notons aussi que la faible distance entre les interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.
Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières telle que la magnétorésistance géante.
Les techniques couramment employées pour la préparation des nanocouches sont :

- l'épitaxie par jet moléculaire ;
- l'électrodéposition ;
- la technique de spin coating pour les films minces de polymères ;
- l'irradiation d'un matériau cible par une impulsion laser.

1.2.4 Les nanostructures de dimension 3

Ce sont essentiellement les matériaux nanophasés constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. En général, ils sont constitués de deux grandes familles d'atomes : ceux appartenant aux grains cristallisés et ceux appartenant aux interfaces et présentant une distribution différente. L'élaboration de tels matériaux repose sur plusieurs méthodes : la méthode de chimie douce, de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable comme la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques.
Les alliages nanocristallins obtenus par dévitrification partielle d'une phase amorphe sont constitués de grains cristallins de dimension nanométrique piégés dans la matrice amorphe résiduelle. Deux familles ont été largement étudiées ces dernières années : les Finemet (FeCuNbBSi) et les Nanoperm (FeZrB) respectivement caractérisés par l'apparition de grains de cc-FeSi de phase cubique centré (cc) et du Fe de phase cubique faces centrées (cfc). L'échelle de taille nanométrique des grains confère à ces matériaux d'excellentes propriétés magnétiques (haute perméabilité magnétique, forte aimantation à saturation).

Deux approches complémentaires ont été développées pour synthétiser les matériaux nanostructurés (voir aussi la figure 1.2) :

- Dans la première approche dite «bottom-up», les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou des blocs nanométriques tels que les nanoparticules. Les travaux du groupe de Gleiter [2] sont les premiers basés sur cette approche. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nanostructuration, on peut citer : le compactage de la poudre, la synthèse chimique et tous les types de dépôts.
- La seconde approche est la démarche descendante dite «top-down» qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Cette approche est bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes.

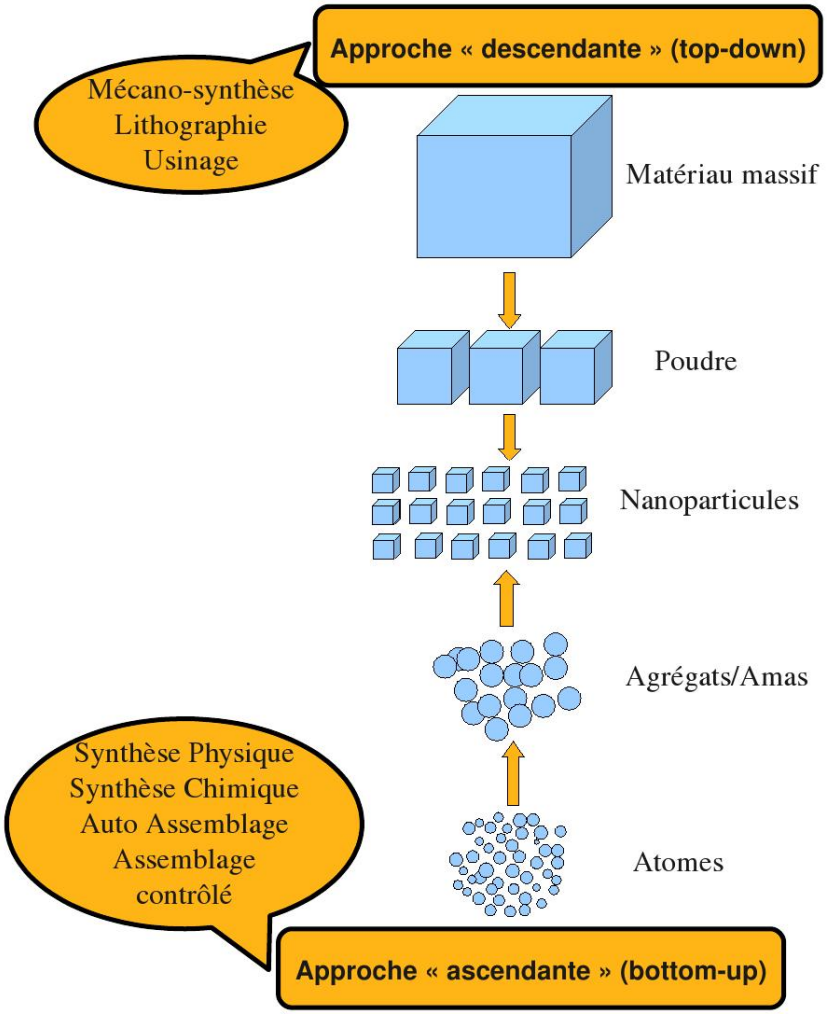


FIG. 1.2 – *Les approches «bottom-up» et «top-down»*

L'approche «top-down» a besoin de technologies de précision telles que la nano-

lithographie [3]. Cette technique qui utilise la lumière visible, permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, il est actuellement possible de graver des motifs encore plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm.

Cependant, pour les nanostructures magnétiques, cette classification des nanomatériaux proposée par Seigel au début des années 90 s'avère incomplète. Selon Mazaleyrat [4], elle ne distingue pas la dimensionnalité de l'objet et la topologie. Il propose donc une nouvelle classification tenant compte de tous ces critères. Un nanoobjet peut aussi avoir une ou deux dimensions «non-nanométriques», tout en présentant des structures typiques des nanomatériaux. On parle alors de dimensionnalité d'ordre 2, 1 ou 0 selon que l'objet comporte 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques (en ce sens on peut dire qu'un objet non-nano a une dimensionnalité d'ordre 3).
L'organisation des nanoobjets est aussi extrêmement importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordre 0, 1, 2 ou 3 selon que les objets sont isolés, organisés en chaînes, en plan ou en réseau tridimensionnel (voir figure 1.3).

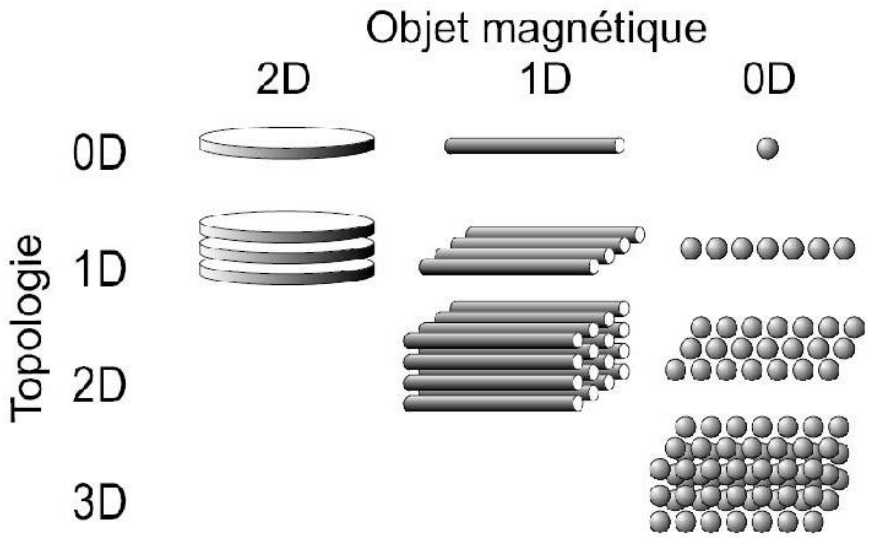


FIG. 1.3 – *Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nanoobjet et de la topologie* [4]

2 Domaines d'application des matériaux nanostructurés

Ces dernières années, grâce à leurs nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques. Ici nous présenterons quelques exemples de domaines où les nanostructures jouent un rôle très important [3].

2.1 Micro et Nanosystèmes

La miniaturisation des capteurs électromécaniques, (bio)-chimiques ou optiques (capteurs inertiels, acoustiques, interférométriques, capteurs de contraintes et de déformations) et leur intégration dans les microsystèmes (MEMS ou Micro-Electro-Mechanical Systèms) nécessitent de faire usage des nanomatériaux fonctionnels plus performants utilisant des effets de transitions de phase de type martensitique (alliages à mémoire de forme et céramiques «relaxons») ou des nanocomposites (nanotubes de carbone, matériaux nanotexturés, etc...) [5]. L'intérêt ici est l'aspect «multi-échelle» de ces matériaux qui permet de concentrer l'énergie sur de faibles volumes.

2.2 Nanoélectronique

Tenant compte du fait que la nanoélectronique est notamment basée sur le contrôle d'une charge individuelle pour la transmission de l'information, une des solutions les plus prometteuses est la réalisation de dispositifs nanométriques à blocage de Coulomb [5, 3, 6]. Ces dispositifs sont basés sur la modification significative du potentiel électrique des nanostructures semi-conductrices lors de l'injection d'un seul électron. Cet effet pourrait être utilisé pour la fabrication de dispositifs nanométriques dont les opérations ne mettent en jeu qu'un ou quelques électrons.
La recherche de nouvelles méthodes efficaces de réalisation de nanostructures en vue de leur utilisation dans les dispositifs à blocage de Coulomb est l'un des objectifs dominants de la nanoélectronique.

2.3 Optoélectronique

La réalisation des matériaux artificiels qui soient pour les photons l'analogue de ce qu'est un cristal semi-conducteur pour les électrons, représente aujourd'hui un véritable challenge pour la communauté de l'optique en général et de l'optoélectronique

en particulier [7, 8]. Ces «matériaux» sont en fait des structures périodiques (diélectrique ou métallique) à une, deux ou trois dimensions. L'équation de propagation des ondes électromagnétiques est tout à fait semblable à l'équation de Schrödinger qui décrit la fonction d'onde d'un électron dans un cristal solide. Cette similitude conduit à l'apparition pour les photons de bandes d'énergies interdites (bandes interdites photoniques, ou BIPs), et de bandes d'énergie permises analogues aux bandes de valence et de conduction pour les électrons. Les propriétés optiques d'un matériau ainsi structuré (spectres de transmission et de réflexion, dispersion) se trouvent complètement modifiées par rapport à celles du matériau massif.

2.4 Nanochimie

Par nanochimie, nous entendons la caractérisation spatiale et temporelle ainsi que la modification structurale d'agrégats de systèmes moléculaires individuels, constitués d'un petit nombre d'unités élémentaires dans un environnement particulier [9, 10]. Ceci contraste avec les moyennes spatiales et temporelles des méthodes conventionnelles, ainsi qu'avec les synthèses usuelles des échantillons macroscopiques.
La nanochimie amplifie le rôle dévolu à la chimie dans l'organisation et la fonctionnalisation de la matière. L'approche multi-échelle, du niveau moléculaire au niveau micro et macroscopique, permet déjà d'élaborer des matériaux pour un grand nombre de fonctions. Dès lors la maîtrise des voies de synthèse d'objets nanométriques représente un enjeu essentiel.
L'augmentation de la surface spécifique (surface/volume) peut, par exemple, exalter l'activité des interfaces, affectant leurs propriétés catalytiques, électroniques, optiques ou magnétiques. Ainsi la nanochimie peut envisager de construire un nanoobjet autour d'une propriété, celui-ci pouvant être (auto) assemblé pour constituer un matériau à propriétés spécifiques (exemple : les nanomatériaux pour le stockage de l'énergie).

2.5 Nanobiologie

A la convergence des nanotechnologies et de la biologie, la nanobiologie découvre des champs de nouvelles applications pleines de promesses pour le diagnostic et les thérapies. On peut citer quelques exemples [3] :

- les nanoparticules solides luminescentes peuvent être utilisées pour le marquage optique des objets biologiques et pour la délivrance de médicaments dans l'organisme ;
- les nanofils et nanotubes sont particulièrement intéressants comme éléments

de base pour la détection de diverses molécules ;
- les surfaces nanostructurées augmentent la sensibilité de la reconnaissance moléculaire fonctionnalisée chimiquement.

2.6 Nanomagnétisme

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. La figure 1.4 présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins : une évolution d'un matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique superparamagnétique peut ainsi être observée. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques.

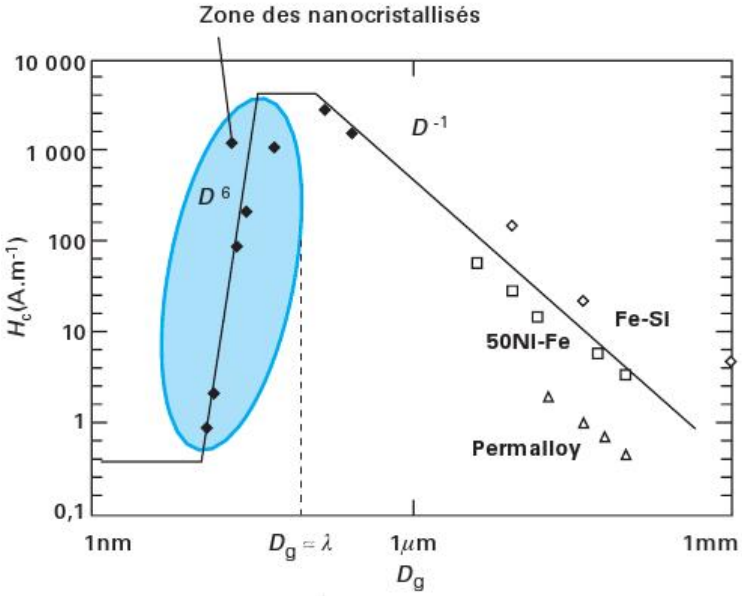


FIG. 1.4 – *Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins* (d'après [11])

Nous avons choisi deux domaines pour illustrer les applications des nanostructures magnétiques : le domaine médical où l'avènement des nanoparticules a par exemple permis de faire de très gros progrès dans la délivrance des médicaments et le domaine de l'enregistrement magnétique marqué par une densité d'enregistrement de plus en plus élevée.

2.6.1 Application des nanostructures magnétiques à la médecine

L'intérêt des nanoparticules magnétiques pour la médecine tient à la possibilité de **manipulation à distance (non invasive)** par un champ magnétique, dont l'action sous conditions modérées est non avérée sur les milieux biologiques [11]. Les particules peuvent être superparamagnétiques, ou ferro/ferrimagnétiques. Les particules superparamagnétiques offrent la possibilité d'"allumer" et d'"éteindre" le moment magnétique effectif par l'application ou non d'un champ magnétique extérieur. Elles permettent également d'éviter l'agrégation des particules sous l'effet des champs dipolaires. La petite taille des nanoparticules présente également deux avantages. D'une part, elle permet leur transport dans les vaisseaux et tissus, voire jusque dans les cellules, d'autre part, les forces magnétiques agissant sur les nanoparticules sont faibles ; elles ne détériorent pas les tissus biologiques, même vivants. On peut ainsi les utiliser :

- comme agents de contraste en IRM ;
- pour la délivrance médicale locale ;
- pour le traitement de l'hyperthermie locale.

2.6.2 Application des nanostructures magnétiques à l'enregistrement magnétique

L'utilisation des nanostructures magnétiques dans le domaine de l'enregistrement et du stockage d'information constitue l'aspect le plus visible par le grand public des avantages de la nanotechnologie. La figure 1.5 donne par exemple la densité de bits stockés sur les disques durs en fonction des différentes ruptures technologiques. Près de huit ordres de grandeur en densité d'information ont été gagnés depuis les premiers disques durs introduits par IBM en 1956. Le taux d'augmentation a atteint jusqu'à 50% ces dernières années.

Le porteur de charge électrique exploité dans les composants électroniques habituels est l'électron. Outre sa charge électrique, celui-ci possède aussi, associé à la masse d'inertie, un degré de liberté supplémentaire, qui est le spin. Il est donc possible de faire circuler dans les matériaux des courants électriques polarisés en spin et d'injecter des spins d'une couche magnétique à une autre.

Cette propriété remarquable de cumuler charges électriques et spin sur le même objet, l'électron, n'a été exploitée que récemment sous la dénomination d'électronique de spin. Pour jouer sur la polarisation en spin du courant, il est nécessaire de travailler avec des objets dont la structure est contrôlée à l'échelle nanométrique, car la polarisation en spin diffuse sur une longueur typique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il est alors possible de contrôler les propriétés électriques avec un

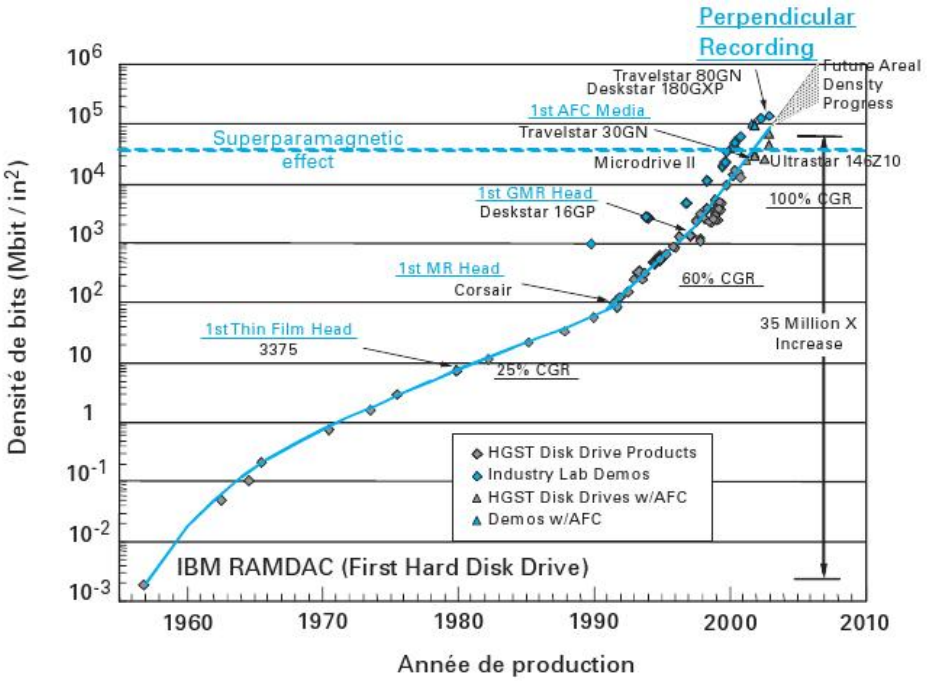


FIG. 1.5 – *Évolution de la densité de bits stockés sur les disques durs, en liaison avec les ruptures technologiques introduites. L'AFC (Anti Ferromagnetically Coupled) est similaire en principe au SAF mais pour deux couches non parfaitement compensées.* $1Mbit/in^2 = 155kbit/cm^2$ *(source originale de Hitachi Global Storage)* (d'après [11])

champ magnétique et inversement. On réalise ainsi des vannes de spin (fonctionnant à partir de l'effet de magnétorésistance géante ou magnétorésistance tunnel) avec des couches ferromagnétiques de quelques nanomètres. Les capteurs magnétiques à vanne de spin sont aujourd'hui intégrés dans toutes les têtes de lectures des disques durs d'ordinateurs.
Une propriété extraordinaire a été mise en évidence récemment, basée sur l'effet inverse, c'est-à-dire la possibilité de commander l'état d'aimantation d'une couche magnétique avec un courant polarisé en spin. Ce nouvel effet trouve une application immédiate dans les mémoires M-RAM pour permettre l'écriture dans une unité de mémoire magnétique nanoscopique, en l'absence de champ induit.

3 Origine de la différence de propriétés

L'origine de la différence de propriétés entre les matériaux massifs et les nanomatériaux est liée au nombre très important d'atomes appartenant aux surfaces et interfaces dans les matériaux de taille nanométrique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce

nombre est multiplié par 10^6 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm.
D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5% des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface contre 20% pour une particule de 10 nm et 50% pour une particule de 3 nm). La figure 1.6 donne un exemple de l'évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.
Pour certains nanomatériaux obtenus par les procédés "top-down", il existe en plus des atomes situés en surface, ceux appartenant aux interfaces et qui présentent une distribution atomique très différente de celle du grain cristallin. Parmi ces nanomatériaux, le trifluorure de fer (FeF_3) occupe une place importante non pas à cause de ses applications technologiques mais à cause de son polymorphisme qui en fait un cas d'école pour certaines propriétés (toutes ses formes sont magnétiquement différentes).

Il apparaît que les joints de grains peuvent avoir une proportion importante dans les poudres nanostructurées et influencent fortement leurs propriétés. De ce fait, l'étude et la caractérisation de ces joints de grains revêtent alors une importance capitale.
Plusieurs études ont été faites dans le but de décrire et de caractériser la structure des joints de grains dans les matériaux nanostructurés, mais les résultats restent quelque peu ambigus voire contradictoires pour certains matériaux [13, 14, 15]. Pour clarifier cette situation, plusieurs techniques complémentaires sont utilisées parmi lesquelles la simulation numérique. Nous rappelons ci-dessous le rôle de l'approche numérique dans la caractérisation des systèmes physiques en général et les différentes approches possibles au cours d'une modélisation numérique.

4 Approches numériques de la caractérisation des nanostructures

4.1 Rôle des simulations numériques dans la caractérisation

L'approche numérique a pour but l'interprétation des observations expérimentales et la prédiction de nouvelles propriétés des matériaux. La compréhension des phénomènes physiques nécessite une description à l'échelle atomique où la taille et l'organisation géométrique jouent des rôles importants. Le défi majeur est de modéliser des systèmes aussi proches que possible de ceux élaborés au sein du laboratoire. La complexité tant au niveau de la structure géométrique que sur la composition chi-

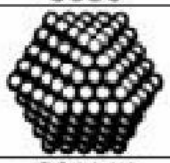
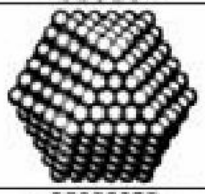
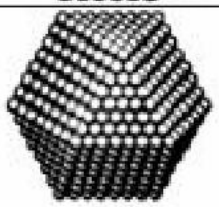
		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

FIG. 1.6 – *Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule* [12]

mique fait que la modélisation de ces systèmes nécessite tout un panel d'approches allant des méthodes semi-empiriques aux méthodes ab initio. Il est alors nécessaire de faire cohabiter ces méthodes dites semi-empiriques pouvant traiter des systèmes très complexes et les méthodes ab initio plus précises mais applicables seulement à des systèmes modestes en taille.

La simulation numérique peut aider à élucider les propriétés de certaines structures où les techniques expérimentales n'arrivent pas à donner une réponse claire. Elle implique la détermination des configurations structurales stables qui sont comparées à l'expérience.

Le processus d'obtention des configurations stables commence par la définition d'une configuration structurale de départ assez proche de celle qui est observée expérimentalement [16]. Elle continue par la minimisation de l'énergie totale par rapport aux

variables structurales qui peuvent être la dimension de la cellule ou les positions atomiques. La minimisation s'achève lorsque les dérivées de l'énergie par rapport aux variables structurales sont nulles.
La simulation numérique se situe donc à mi-chemin entre la théorie et l'expérience sans pour autant se substituer à l'une ou à l'autre.
Les énergies d'interaction peuvent être établies à l'aide d'une approche en mécanique quantique par des calculs de structures électroniques. Cependant ce type de calcul, dit ab initio, est très lourd et son introduction dans un code de simulation à l'échelle atomique n'est possible que pour des systèmes de petites tailles (quelques dizaines d'atomes). Afin de simuler des systèmes plus grands (10^8 -10^9 atomes), on utilise, pour l'énergie des formes analytiques paramétrées (potentiels empiriques) ajustées sur les propriétés du matériau étudié [17, 18] (Nous y reviendrons dans le cas spécifique du FeF_3).
En général, les simulations numériques peuvent être conçues à partir de la modélisation mathématique des phénomènes physiques : c'est par exemple le cas des méthodes dites «éléments finis» et des «différences finies» qui sont basées sur des équations aux dérivées partielles. Mais ces simulations peuvent aussi être réalisées en manipulant un grand nombre de «particules élémentaires» qui interagissent entre elles deux à deux selon une loi physique, on parle alors de problème à N-corps.
Ces N particules peuvent correspondre à un corps physique identifiable (molécule ou atome en dynamique moléculaire, étoile en astrophysique) ou résulter de la discrétisation d'une fonction de densité. Dans les deux cas, elles permettent de modéliser un phénomène physique à l'échelle supérieure (amas moléculaire, galaxie) sur plusieurs pas de temps. A chaque pas de temps, les interactions entre les N corps doivent être calculées afin de pouvoir mettre à jour leurs énergies et éventuellement leurs positions (à l'aide d'un schéma d'intégration en temps). La pertinence de la simulation ainsi effectuée dépend alors essentiellement du nombre de corps N utilisés. Plus N est important, plus précise sera la simulation ou alors plus grande sera taille du phénomène simulé, plus grande sera la précision donnée. En pratique, la valeur maximale de N supportée par les puissances de calcul actuellement disponibles varie d'un domaine physique à l'autre en fonction de la précision requise pour le phénomène observé [19] :

- En astrophysique, plusieurs millions de particules sont ainsi couramment utilisées pour l'étude des galaxies. Les N corps interagissent alors selon une loi de gravitation universelle de Newton et la précision ici requise est basse (entre 10^{-2} et 10^{-3}).
- En physique de l'état condensé et en biologie, des systèmes moléculaires de plus en plus gros, comportant des centaines de milliers de molécules sont nécessaires

pour modéliser le comportement d'un ensemble de systèmes. Les N-corps interagissent alors selon la loi de Coulomb et autres et la précision requise est plus importante (entre 10^{-5} et 10^{-7}) [17, 16].

– On retrouve ce problème à N-corps dans d'autres domaines comme la dynamique des fluides, l'électromagnétisme (avec une formulation intégrale des équations de Maxwell ou d'Helmholtz), en ingénierie des matériaux ou encore en modélisation 3D.

4.2 Approche numérique des systèmes à N-corps

Pour ces simulations de grande taille, une parallélisation des codes de simulation est par ailleurs indispensable. Les architectures parallèles permettent de traiter des problèmes de plus grande taille tout en restant dans des temps de calcul acceptables. Pour certaines simulations, leur utilisation devient ainsi incontournable si on veut obtenir des résultats avec une bonne précision. Cependant, la méthode directe pour évaluer les interactions entre les $N(N-1)$ paires conduit à une complexité en $O(N^2)$; ce coût de calcul devient rapidement prohibitif lorsque N augmente y compris dans le cas parallèle. De nouvelles méthodes ont alors été introduites au cours des années 1980 : en autorisant une certaine marge d'erreur dans les calculs (par ailleurs déjà affectés par la précision machine), ces nouveaux algorithmes approchent tout ou partie de ces interactions ce qui a pour effet de réduire considérablement les temps de calcul nécessaires. Plus précisément, le potentiel est décomposé en un champ proche, calculé selon la méthode directe et un champ lointain qui est approché [20] (c'est le cas des interactions coulombiennes dans le FeF_3 qui sera traité au chapitre trois).
Parmi ces méthodes on peut citer les méthodes hiérarchiques qui se basent sur une structure arborescente, un octree , pour découper l'espace et les méthodes style «sommes d'Ewald». La méthode dite des «sommes d'Ewald» s'exécute en $O(N \ln N)$ alors que la méthode hiérarchique la plus utilisée qui est la méthode «Multipôle rapide» (Fast Multipole Method, ou FMM) présente une complexité linéaire grâce à l'introduction de développements multipoles et de développements locaux. De nombreux travaux ont progressivement permis d'améliorer l'efficacité de ces méthodes en minimisant le nombre d'opérations à effectuer [21].
Cependant dans l'architecture moderne des ordinateurs, la vitesse de calcul des processeurs est bien supérieure à la vitesse d'accès à la mémoire. Cette différence génère des temps d'attente conséquents pour accéder aux données en mémoire : le processeur est alors inutilisé, ce qui affecte considérablement les temps de calcul nécessaires à ces simulations. En modifiant l'algorithme des méthodes employées et l'agencement des données en mémoire, d'importants gains en performance sont ainsi possibles. Nous verrons notamment au chapitre trois que pour des simulations de

type Monte Carlo où l'énergie est évaluée après chaque essai, une programmation adéquate (en calculant par exemple à chaque fois uniquement les variations produites par la particule déplacée) permet de réduire considérablement le temps de calcul.
Le FeF_3 étant un composé ionique, l'énergie prédominante viendra de l'interaction coulombienne entre les atomes (interaction à longue portée). L'évaluation de cette dernière est un cas typique des problèmes à N-corps et nécessite donc une attention particulière en raison de sa complexité. Au delà de la parallélisation des codes de calcul, il s'est avéré nécessaire au long de notre travail d'implémenter les méthodes décrites précédemment pour prendre en considération un grand nombre d'atomes tout en restant dans une limite de temps acceptable afin de limiter les effets de taille sur les résultats.
Contrairement à la plupart des travaux rencontrés dans la littérature [14, 13] et traitant de la modélisation des nanostructures qui utilisent la méthode de dynamique moléculaire, nous nous sommes appuyés (après avoir déterminé les potentiels interatomiques par un calcul ab-initio) sur la méthode Monte Carlo Metropolis. Cette méthode est une technique numérique de calcul basée sur l'utilisation des nombres aléatoires.
Par opposition à la dynamique moléculaire qui permet de calculer les trajectoires atomiques en intégrant les lois de la mécanique classique pour en déduire les propriétés dynamique et thermodynamique d'une assemblée de particules, la Méthode Monte Carlo effectue une exploration de l'espace des configurations accessibles au système soumis à des conditions thermodynamiques particulières [22]. Dans ce cas, les grandeurs liées aux propriétés étudiées sont obtenues par une moyenne effectuée sur l'ensemble des configurations.
Pour l'obtention des propriétés statiques d'équilibre des systèmes ergodiques, les deux méthodes (Monte Carlo et Dynamique Moléculaire) sont équivalentes [17] pour des systèmes quasi-infinis.
Nous donnons dans le paragraphe suivant quelques détails sur les différentes méthodes de simulation couramment utilisées en physique.

5 Méthodes de modélisation moléculaire

Les méthodes de modélisation moléculaire décrivent les matériaux à l'échelle atomique en appliquant les équations de la mécanique classique ou quantique pour prédire le comportement macroscopique des matériaux à partir des interactions atomiques. Selon leur degré de raffinement, ces modèles prédisent entre autres les phases cristallines, leur stabilité thermique et leur enthalpie de changement de phase ainsi

que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique) ou des mécanismes d'endommagement et de rupture et parfois des phénomènes de diffusion. Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre des phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement.

La modélisation considère que les atomes sont décrits par une masse (essentiellement la masse du noyau atomique) et qu'ils sont soumis à des forces d'interaction avec les autres atomes. Ces forces résultent essentiellement de l'environnement électronique des atomes. Chaque atome est alors représenté par une masse ponctuelle soumise à des forces d'interaction dues aux autres atomes. Ces interactions correspondent à des forces qui sont soit dirigées suivant des directions précises par exemple des liaisons covalentes, soit sans orientation préférentielle (liaisons ionique et métallique). Chacune des liaisons (ou des interactions) est identifiable à une interaction de paires entre deux atomes, et est décrite par une force qui dérive d'un potentiel. Pour un système donné, l'ensemble de ces forces constitue un champ de forces qui permet de décrire les molécules organiques, les métaux, les céramiques et les matériaux ioniques, procédant ainsi à leur étude [23].

Les phases cristallines des métaux purs sont classiquement représentées par un modèle de sphères dures, chacune d'entre elles représentant un atome. Le motif cristallin est ainsi constitué d'un assemblage de sphères, où chacune d'entre elles est en contact avec plusieurs autres. La position de chacun de ces atomes correspond à un nœud du réseau périodique. Le diamètre de chaque sphère permet de calculer la valeur des paramètres de maille du cristal. Ce modèle très simple signifie qu'il existe des forces attractives interatomiques qui assurent la cohésion du cristal et des forces répulsives, de type «mur» qui empêchent toute interpénétration des atomes. En fait, cette hypothèse de «mur» infiniment répulsif est une simplification extrême de la notion de forces atomiques répulsives. Les forces attractives résultent des interactions électroniques entre atomes. Ces interactions gouvernent la formation des liaisons métalliques et ioniques. Il en est de même pour les liaisons covalentes intermoléculaires telles que celles de Van Der Waals (VDW) et celles dites à pont d'hydrogène.

Lorsque la distance entre les noyaux atomiques diminue, la contribution dominante à la force répulsive totale est dans un premier temps celle des nuages électroniques, et dans un second temps celles des noyaux. Ces différentes forces peuvent être prédites par des méthodes de mécanique quantique.

Les modèles de modélisation moléculaire cherchent l'état d'équilibre global par minimisation de l'énergie potentielle de l'ensemble du système, donc de l'énergie interne sans prise en compte de l'énergie thermique. Cet état stable est défini par une mini-

misation de l'énergie interne, en général avec une méthode de gradient. La distance interatomique entre deux atomes voisins est proche de celle correspondant à leur minimum d'énergie potentielle. Ces modèles permettent de décrire les phases cristallines des métaux ainsi que les propriétés de vibration. La minimisation de l'énergie permet donc de trouver la phase cristalline la plus stable [24, 25, 26].
A priori, il existe plusieurs méthodes de modélisation pour l'étude des nanostructures. Ces différentes méthodes trouvent un domaine d'application assez grandissant en sciences des matériaux du fait de l'augmentation constante de la puissance de calcul et des développements théoriques des dernières décennies. Chacune d'elle présente aussi bien des avantages que des inconvénients et le choix d'une méthode plutôt qu'une autre dépend des propriétés recherchées (il est souvent nécessaire de combiner plusieurs méthodes pour obtenir les propriétés des certains matériaux).
Certains critères de choix sont présentés sur la figure 1.7 Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :

- les méthodes *ab initio* qui permettent de calculer les structures électroniques en utilisant les premiers principes ;
- la mécanique moléculaire dans laquelle on calcule l'état le plus stable au zéro absolu. Ce calcul de minimisation de l'énergie potentielle ne fait pas intervenir l'énergie cinétique, donc la température. On utilise ensuite des méthodes de gradient pour minimiser cette énergie ;
- la dynamique moléculaire qui permet de résoudre les équations de la dynamique de Newton au cours du temps. Elle permet de prévoir l'état le plus stable, ainsi que les cinétiques, à température imposée et sous l'action des contraintes externes, imposées par la thermodynamique ;
- La méthode de Monte Carlo qui est une méthode d'échantillonnage statistique, permet de prédire l'état d'équilibre à température et contraintes imposées.

Au niveau des avantages et des inconvénients de chacune de ces méthodes, il ressort que :

- les méthodes *ab initio* bien que produisant des résultats assez exacts, ne sont utilisables que sur des systèmes de petite taille (10 – 1000 atomes) ;
- la mécanique moléculaire permet de calculer rapidement les états d'équilibre ainsi que le module d'élasticité ou le spectre de vibration ; en dynamique moléculaire, l'énergie cinétique des atomes (qui donne la température), et l'énergie potentielle sont calculées à tout instant ce qui permet de connaître l'énergie interne du système (dans l'ensemble microcanonique). Celle-ci va évoluer dans le temps, ainsi que son état d'équilibre qui très souvent n'est atteint qu'avec une certaine lenteur ;

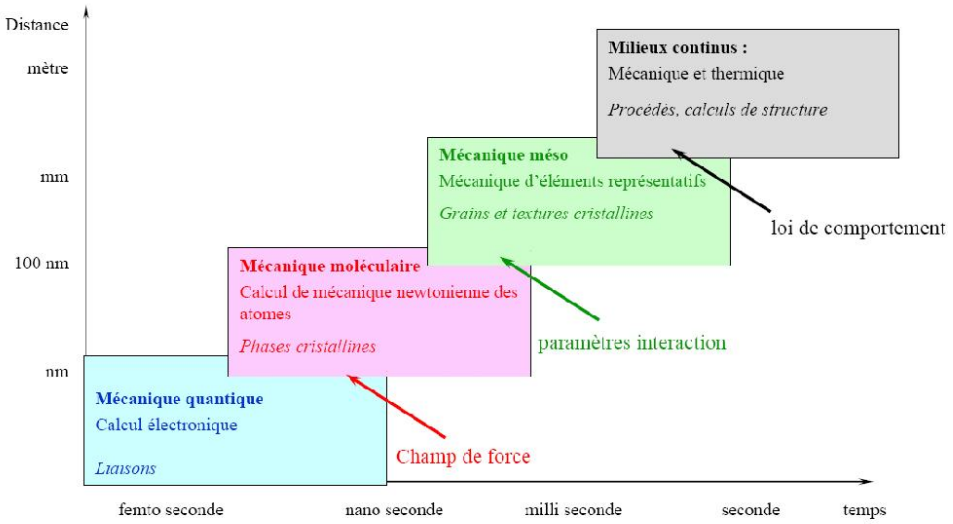


FIG. 1.7 – *Choix des méthodes de modélisation numériques en fonction de la taille des particules et de l'échelle de temps accessible*

– la méthode Monte Carlo qui procède par échantillonnage des différents états possibles, permet d'atteindre plus rapidement et parfois très sûrement l'état d'équilibre. Par contre, cette méthode ne fait pas explicitement référence au temps et de ce fait ne permet pas d'analyser directement la cinétique.

Il ressort que les méthodes se sont spécialisées en fonction des propriétés recherchées. Les états d'équilibre seront recherchés en priorité par la méthode de Monte Carlo alors que la dynamique moléculaire sera particulièrement adaptée aux prédictions de cinétiques car un peu moins précise pour les prédictions des propriétés d'équilibre. A l'équilibre thermodynamique les deux méthodes doivent donner les mêmes résultats pour un système ergodique quasi-infini (un système est dit ergodique si la moyenne d'ensemble est égale à la moyenne temporelle).
Nous allons présenter brièvement le principe de chacune de ces méthodes en insistant sur les méthodes de dynamique moléculaire (DM) et Monte Carlo (MC) qui sont les plus utilisées pour l'étude djoints de grains dans les nanostructures.

5.1 Les méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes *a priori* quelconque. Cependant, elles reposent sur un certain nombre de choix théoriques et numériques (DFT, représentation des fonctions d'ondes, pseudopotentiels,...). Ce type de calcul a un coût élevé et son introduction

dans un code de simulation à l'échelle atomique n'est possible à l'heure actuelle que pour des systèmes petits [27].

5.2 La mécanique moléculaire

L'expression mécanique moléculaire désigne actuellement une méthode de calcul qui permet, *a priori* , d'obtenir des résultats de géométries et d'énergies moléculaires en se basant sur la mécanique classique [28, 29]. La mécanique moléculaire est apparue en 1930, mais s'est développée à partir des années soixante quand les ordinateurs sont devenus plus accessibles et plus performants. Elle est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer selon laquelle les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux et ces derniers sont donc découplés.
La mécanique moléculaire est une méthode empirique où les atomes (les noyaux) sont représentés par des particules ponctuelles, et les liaisons par des ressorts de différentes forces et soumis à l'interaction électrostatique ainsi qu'à des forces de Van der Waals. Les valeurs de ces forces proviennent de données expérimentales de spectroscopie vibrationnelle, de données de diffraction des RX ou de valeurs obtenues pas les méthodes *ab initio*.
Le calcul de l'ensemble de ces forces, selon les règles établies pour les oscillateurs harmoniques, permet d'obtenir l'énergie moléculaire et de déterminer la structure tridimensionnelle.
La mécanique moléculaire est surtout utilisée pour interpréter les données de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Son avantage principal par rapport aux autres méthodes étant la rapidité des calculs dûe à une simplification des équations du champ de forces. Il est donc possible de traiter des systèmes moléculaires très grands. En revanche, cette méthode ne prend pas en compte la structure électronique moléculaire. Il est donc impossible d'étudier les systèmes dans lesquels les effets électroniques sont prédominants.
La mécanique moléculaire permet de minimiser l'énergie afin d'obtenir des conformations à basse énergie et de réduire les forces initiales trop grandes qui aboutiront à une trajectoire aberrante.
Un calcul de mécanique moléculaire aboutit à une disposition des noyaux telle que la somme de toutes les contributions énergétiques soit minimisée. Son application concerne surtout la géométrie et l'énergie du système. L'idée directrice de cette méthode est d'établir, par le choix des fonctions énergétiques et des paramètres qu'elles contiennent, un modèle mathématique appelé champ de force qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle en fonction de la géométrie moléculaire.

5.3 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste en l'étude de la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique c'est-à-dire à simuler les mouvements atomiques au cours du temps. Elle porte sur le calcul des positions et des vitesses des éléments d'un système d'atomes. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum ou du passage d'un minimum d'énergie à un autre. Une résolution numérique des équations classiques du mouvement est utilisée pour calculer l'énergie du système le long de son parcours sur la surface de potentiel du système.

5.3.1 Principe

En dynamique moléculaire classique, chaque atome de la molécule est considérée comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps.
A une température donnée, une vitesse initiale est attribuée à chaque atome. A partir de ces vitesses, considérées constantes, la position des atomes change de $V_i(t)$ à $V_i(t + \Delta t)$ où V_i est la vitesse de l'atome i et Δt l'incrément de temps. Avec ces nouvelles coordonnées, on détermine les forces qui agissent sur chaque atome selon le champ de force et le potentiel de force utilisé grâce à l'équation 1.1.
D'après la seconde loi de Newton, on attribue les nouvelles vitesses et positions [30].

$$\vec{F_i} = m_i \vec{a_i} = m_i \frac{d^2 r_i(\vec{t})}{dt^2} \tag{1.1}$$

où $\vec{F_i}$ est le vecteur force agissant sur l'atome i,
m_i la masse de l'atome i,
$\vec{a_i}$ le vecteur accélération de l'atome i et
$\vec{r_i}$ la position de l'atome i.
D'après cette équation, la vitesse et le sens du mouvement atomique dépendent des forces qui s'exercent sur les atomes. En pratique, les atomes possèdent une vitesse initiale propre qui se conforme à l'énergie cinétique totale du système. Cette énergie va dépendre de la température de simulation.
Pour simuler une montée en température, on fournit par exemple une énergie cinétique conséquente aux atomes (en fonction de la température voulue). Cette énergie cinétique permet au système de franchir des barrières de potentiel assez grandes.
Des vitesses v sont assignées aux atomes par tirage aléatoire suivant une distribution de Maxwell :

$$E_c = \frac{1}{2}\sum_i < v_i >^2 = \frac{3}{2} N k_B T \tag{1.2}$$

où $< v_i >^2$ est le carré de la vitesse moyenne,
N le nombre d'atomes du système,
k_B la constante de Boltzmann et
T la température absolue.

5.3.2 Mise en œuvre

La simulation se déroule selon les étapes suivantes :

1. On calcule les accélérations suivant la loi de Newton, à partir de la force appliquée selon la relation

$$\vec{F_i} = -\frac{dE_p}{r_i(t)}\vec{u} \tag{1.3}$$

2. On calcule les vitesses des atomes à partir des accélérations

$$\vec{a_i} = \frac{d\vec{v_i}}{dt} \tag{1.4}$$

3. Ensuite les positions atomiques à partir des vitesses

$$\vec{v_i} = \frac{d\vec{r_i}}{dt} \tag{1.5}$$

E_p est l'énergie potentielle du système.
Des intégrations successives de ces équations se font en subdivisant la trajectoire en une série d'états discrets séparés par des intervalles de temps très courts, ce qui conduit à une trajectoire en fonction du temps.
Connaissant la vitesse et l'accélération de l'atome i à l'instant t, on peut connaître sa position à l'instant $t + \Delta t$ où Δt est le pas d'intégration grâce par exemple à l'algorithme de Verlet (généralement $\Delta t \approx 10^{-15} s$) :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i \Delta t + \frac{1}{2} a_i \Delta t^2 \tag{1.6}$$

Une simulation de dynamique moléculaire se compose des phases suivantes : **l'initialisation**, **la thermalisation**, **l'équilibration** et **la dynamique ou production**.

5.4 La méthode Monte Carlo

5.4.1 Principe

La méthode Monte Carlo a été introduite en physique de la matière condensée par Metropolis et al en 1953. Elle permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. Les premières simulations furent réalisées dans l'ensemble canonique et par la suite, la méthode fut étendue aux autres ensembles statistiques [31]. Dans la pratique, on génère une séquence aléatoire d'états accessibles (chaîne de Markov) dans l'espace des configurations du système et on échantillonne en privilégiant les régions où le facteur de Boltzmann e^{-E/k_BT}, c'est-à-dire la densité de probabilité de l'ensemble canonique dans cet espace, est le plus élevé (algorithme de Metropolis) [32]. La probabilité d'une configuration particulière d'énergie potentielle E_i est alors proportionnelle à e^{-E_i/k_BT} , autrement dit l'acceptation d'une configuration de la chaîne de Markov est pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzmann. Une propriété d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées. Cette exploration de l'espace des configurations en suivant l'algorithme de Metropolis constitue le premier cas d'échantillonnage suivant l'importance en mécanique statistique. Elle est encore largement utilisée de nos jours parce qu'elle représente un moyen simple et relativement efficace d'obtenir des moyennes de grandeurs physiques dans un ensemble statistique. La méthode de Monte Carlo se limite en général au calcul des propriétés statiques puisque le temps n'est pas une variable explicite.

Les méthodes Monte Carlo consistent en des simulations expérimentales de problèmes mathématiques dans lesquelles de nombres aléatoires sont utilisés pour trouver une solution qui peut ne pas être aléatoire. Historiquement, le développement de cette méthode coïncide avec l'élaboration de la bombe atomique. En effet, la diffusion aléatoire de neutrons dans un matériau fissile était un problème majeur qui allait être soumis avec succès à l'expérimentation numérique. Vers 1948, Fermi, Metropolis et Ulam ont appliqué cette méthode à la chimie théorique et ils ont obtenu des estimations des valeurs propres de l'équation de Schrödinger [33].

Cette procédure de Monte Carlo est une stochastique (au hasard) qui consiste à générer un enchaînement (série) de conformations où les propriétés thermodynamiques et structurales sont obtenues par moyennage. Il faut générer un très grand nombre de conformations ou de configurations. Une distribution de Boltzmann de type $e^{-\Delta E_i/kT}$ permet ce moyennage. Contrairement à une minimisation d'énergie, l'approche Monte Carlo ne trouve pas un minimum d'énergie mais échantillonne un ensemble d'états moléculaires avec des états énergétiques croissants avec la tem-

pérature. Mais les états trop hauts en énergie auront peu de contributions sur la stabilité du système car si l'énergie du système augmente, le terme de Boltzmann devient petit. L'algorithme qui échantillonne cet espace est celui de Metropolis.
Par opposition à la dynamique moléculaire, en Monte Carlo on peut prendre des sauts plus grands pour optimiser. De plus, on peut effectuer des pas différents pour les rotations, les translations, les coordonnées internes, et optimiser chacun indépendamment. La dynamique Moléculaire est plutôt un processus déterministe. Il n'y a pas d'aspect aléatoire dans les calculs (sauf pour l'algorithme de Langevin) : tout est déterminé au point initial et on laisse évoluer le système.

5.4.2 Mise en œuvre

Dans les calculs Monte Carlo, le comportement dynamique d'un système atomique par exemple, suite à des modifications aléatoires imposées au système : modification des angles dièdres, déplacement des atomes, etc. La succession des modifications aléatoires imposées à une structure tridimensionnelle initiale forme un ensemble de configurations.
La procédure d'échantillonnage peut être décrite de la façon suivante : au moyen d'un générateur de nombres aléatoires, un atome choisi au hasard est déplacé dans une direction quelconque et l'énergie de la nouvelle configuration obtenue après ce déplacement est calculée. Si cette énergie est inférieure à celle de la configuration précédente, la nouvelle configuration est acceptée. Si par contre, l'énergie de la nouvelle configuration est supérieure à celle de l'ancienne, l'algorithme de Metropolis permet de décider si la nouvelle configuration doit être retenue ou non.
La probabilité que la nouvelle configuration soit gardée dépend de son facteur de Boltzmann, qui vaut $B = e^{-E/k_BT}$ Autrement dit, un nombre I de l'intervalle [0 , 1] tiré au hasard, est comparé au facteur de Boltzmann B. Si I est inférieur à B, la nouvelle configuration est acceptée. Dans le cas contraire, elle sera rejetée et l'ancienne configuration est de nouveau soumise à une autre perturbation élémentaire. L'ensemble des configurations retenues est ainsi progressivement construit et forme une chaîne de Markov. C'est une façon naturelle de faire une recherche de l'espace conformationnel. Les structures obtenues peuvent être le point de départ pour une minimisation future.
L'algorithme de Metropolis peut être résumé comme suit :

1. Sélection au hasard d'un atome et déplacement au hasard de Δx, Δy, Δz ;
2. Calcul du changement d'énergie ΔE après le déplacement de l'atome ;
3. Si $\Delta E < 0$: on accepte le déplacement ;
4. Si $\Delta E > 0$: on choisit un nombre i au hasard entre [0,1] ;

– Si $e^{-\Delta E/k_BT} < i$ on accepte la nouvelle configuration
– Si $e^{-\Delta E/k_BT} > i$ on garde la configuration originale et on retourne à (1).

6 Méthodes de minimisation de l'énergie

La fonction énergie interne, est une fonction à $3N$ variables, où N est le nombre d'atomes du système étudié. C'est une fonction objective $F(x)$ qu'il faut minimiser où x représente les coordonnées de la molécule. Une telle fonction présente, dans le cas général, un minimum absolu et un grand nombre de minima relatifs ou locaux [34].
Il n'existe pas de méthodes analytiques ou numériques rapides permettant de déterminer la position x du minimum absolu : les algorithmes que nous allons citer nous conduisent dans le meilleur des cas à un minimum relatif de faible énergie et l'on ne peut qu'espérer que ce minimum ne soit pas trop éloigné du minimum absolu. Il faut choisir entre différentes méthodes (minimiseurs) qui diffèrent par leur efficacité, leur rayon de convergence, leur convergence vers le minimum et le nombre d'opérations exigées.
Le concept de base de la plupart des algorithmes est la recherche itérative du minimum le long d'axes particuliers (axes d'un repère cartésien par exemple) ou généraux. Un tel algorithme est dit «de recherche en ligne». La minimisation de l'énergie potentielle d'une molécule consiste donc à résoudre un problème d'optimisation non linéaire à plusieurs variables indépendante. Il s'agit d'optimiser la fonction objective $F(x)$ et de trouver un nouveau jeu de coordonnées x^* tel que $F(x^*)$ soit inférieur à $F(x)$.
Il est cependant nécessaire d'introduire une estimation initiale x° qui, dans le cas de la minimisation de l'énergie potentielle d'une molécule, sera le jeu de coordonnées initiales. On recherche le minimum dans la direction s de la k^{ieme} itération.
Les diverses méthodes ne diffèrent que par le choix de la direction s^k et la détermination du minimum dans une direction donnée. Il existe de nombreux algorithmes de minimisation pour des fonctions à $3N$ variables où N est le nombre d'atomes du système à étudier.
On peut citer :

– la méthode de la plus grande pente («steepest descent») ;
– la méthode du gradient conjugué ;
– la méthode de Newton Raphson et
– la méthode du Recuit Simulé

6.1 Principe de base

A partir d'une géométrie de base, on recherche le jeu de coordonnées cartésiennes qui réduit à son minimum la somme de toutes les contributions énergétiques dues aux déformations internes et aux interactions entre atomes non liés. Les procédures pour atteindre ce but sont de deux types : les unes utilisent uniquement la pente de la surface (dérivée première), les autres utilisent à la fois cette pente et la courbure de la surface (les dérivées première et seconde).
Presque toutes les méthodes de minimisation ont au moins un point en commun : on commence en un endroit donné de l'hypersurface et on descend vers le minimum le plus proche, sans savoir si ce minimum est local ou absolu. On doit donc présenter à l'ordinateur plusieurs configurations de départ sous formes de données internes, en s'inspirant de modèles moléculaires. Ces méthodes utilisent les algorithmes itératifs.

6.2 La méthode de la plus grande pente

Le premier programme de minimisation pouvant effectuer une optimisation de géométrie est dû à Wiberg [34] et utilise la méthode de la plus grande pente (steepest-descent en anglais). Après avoir calculé l'énergie correspondant à une géométrie initiale, on déplace chaque atome individuellement selon ses trois coordonnées cartésiennes et on recalcule l'énergie après chaque déplacement. Ceci revient à évaluer la dérivée première uniquement. Ensuite on déplace tous les atomes sur une distance qui dépend de $\frac{dE}{dr_i}$, et ainsi de suite. Cet algorithme devra donc suivre la direction imposée par les forces interatomiques dominantes.
C'est pourquoi il se révèle très efficace pour supprimer les mauvais contacts ou les principaux problèmes stéoréochimiques qui existent dans les coordonnées brutes d'une structure cristalline réelle ou modélisée, tout en perturbant très peu cette dernière. Cependant cette méthode aléatoire est généralement longue vers la fin de chaque cycle de minimisation et la convergence devient très lente au-delà des premiers cycles.
En fait, la méthode consiste à rechercher la direction de plus grande pente au cours de laquelle la fonction objective $F(x)$ décroît plus rapidement. La direction suivie sera celle indiquée par l'opposé du gradient d'énergie, c'est-à-dire la direction de la plus grande pente par la fonction d'énergie, qui est la direction dans laquelle l'énergie diminue le plus vite, au moins localement. Puisque cette méthode permet de décroître rapidement la valeur de la fonction, elle est généralement utilisée pour ajuster les contacts interatomiques forts d'une structure initiale.
Dans la méthode de «steepest-descent» on peut définir un pas (déplacement) s, c'est-à-dire un changement de variable ou de coordonnées, ou un angle de rotation

autour d'une liaison. On peut ainsi avoir N variables. Par exemple on fait varier de 10° un angle (pas de 10°) et on examine l'effet sur l'énergie. Si l'énergie diminue on augmente s car on a plus de chance d'aller vers un minimum. Si d'autre part l'énergie augmente, on diminue s en examinant des changements plus petits.
Le gradient est le vecteur qui indique le sens dans lequel l'énergie augmente . C'est donc une variation d'énergie en fonction des coordonnées ($\frac{dE}{dr}$). Si le gradient est positif, alors l'énergie augmente avec r, sinon elle diminue avec r. Donc une direction opposée au gradient correspond à une diminution d'énergie. On essai alors d'avoir une descente rapide pour arriver au minimum. On peut aussi traiter la dérivée seconde, elle nous renseigne sur la vitesse avec laquelle le gradient augmente.
Néanmoins, il devient nécessaire de disposer d'une procédure qui part d'une structure approchée et déplace les atomes vers leurs coordonnées optimales d'une façon moins aléatoire. Afin d'accélérer la convergence, on peut utiliser l'information issue des itérations précédentes : cette idée conduit à l'algorithme du gradient conjugué.

6.3 La méthode du gradient conjugué

Cette méthode, fondée sur le même principe que la précédente (direction opposée au gradient d'énergie), prend également en compte les étapes précédentes, afin de déterminer plus finement la direction et le pas. Pour une surface d'énergie quadratique, fonction de $3N$ variables, cette méthode converge en $3N$ pas. Elle conserve une bonne efficacité, mais est plus coûteuse en temps de calcul (un facteur 2 par rapport à «steepest descent»). Le pas est ajusté à chaque cycle pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. L'intérêt de cet algorithme est d'éviter un comportement oscillatoire ralenti autour du minimum et d'accélérer la convergence. Il se révèle cependant moins efficace ou même inutilisable (pas de convergence) pour des structures qui présentent beaucoup de mauvais contacts, telles que les structures moyennées sur la trajectoire d'une dynamique moléculaire.

6.4 La méthode de Newton-Raphson

Une amélioration supplémentaire de la convergence peut être obtenue en ayant recours à une approximation quadratique Q de la fonction F, obtenue par développement en série de Taylor. La méthode consiste à chercher à chaque pas le minimum du développement à l'ordre 2 de la fonction F. Cette méthode dite de «Newton-Raphson» a recours aux dérivées secondes. Elle évalue les dérivées secondes de l'énergie moléculaire par rapport aux paramètres géométriques et converge donc plus rapidement. La programmation de cette procédure est nettement plus difficile

que celle des méthodes impliquant uniquement des dérivées premières, mais le gain en temps de calcul et en précision est si important que presque tous les programmes de dynamique moléculaire l'ont adoptée. Le problème de cette méthode de minimisation en coordonnées cartésiennes est l'inversion de la matrice F , puisqu'elle est 6 fois singulière à cause des degrés de liberté de transition et de rotation (seulement $3N-6$ valeurs propres correspondent aux fréquences vibrationnelles non nulles). Elle présente donc le grand inconvénient de nécessiter l'inversion d'une matrice d'ordre $3Nx3N$, ce qui en limite l'emploi à des systèmes contenant environ 300 atomes au maximum.
Ainsi la méthode calcule le gradient de la courbe de potentiel à un point donné en évaluant l'énergie et ensuite en changeant légèrement la géométrie d'une quantité dr. L'énergie est alors recalculée et la différence d'énergie entre les deux points est utilisée pour déterminer le gradient $\frac{dE}{dr}$. On suppose que la distance du minimum est proportionnelle à $\frac{dE}{dr}$ et que la géométrie est altérée pour obtenir la prochaine structure, laquelle devrait être plus près du minimum.
Le programme détermine non seulement les dérivées premières, $\frac{dE}{dr}$, mais aussi les secondes $\frac{d^2E}{dr^2}$. Ces dérivées secondes, ou constantes de force témoignent de la courbure du potentiel et peuvent ainsi être utilisées pour estimer la position du minimum.
En résumé, l'optimisation complète selon la méthode de Newton-Raphson demande de calculer la matrice complète des dérivées secondes (matrices des constantes de force). Cette matrice contient $3NX3N$ éléments pour une molécule de N atomes.
Cependant, l'optimisation de la géométrie requièrt seulement $3N-6$ degrés de liberté puisque les trois translations et les trois rotations ne sont pas accompagnées par des changements d'énergie. Les constantes de forces sont alors appliquées sous la forme d'une matrice de dérivées secondes.

6.5 La méthode du Recuit Simulé

Les méthodes que nous venons de décrire ont la particularité de conduire à une décroissance de la fonction F à chaque pas. ces méthodes ne peuvent donc pas échapper au minimum local proche de la structure de départ, et ont par conséquent, un rayon de convergence toujours restreint.
La méthode de recuit simulé, développée par Kirkpatrick (1983), autorise la fonction F à augmenter momentanément afin de franchir des barrières d'énergie pour retomber dans un minimum plus profond. Le franchissement de ces barrières permet d'aller au-delà des minima locaux au voisinage de la structure initiale pour explorer de façon plus extensive l'espace conformationnel accessible, afin de découvrir des minima plus profonds et plus éloignés de la structure initiale que les minima locaux.
Le recuit simulé est une méta-heuristique inspirée d'un processus utilisé en métal-

lurgie. Il est basé sur le cycle de chauffage et de refroidissement d'un métal qui tendent à améliorer sa qualité en jouant sur l'organisation des molécules afin d'avoir une structure régulière. Il est aujourd'hui utilisé en optimisation pour rechercher les optima locaux d'une fonction.
Cette méthode d'optimisation s'appuie sur les travaux de Metropolis qui permettent de décrire l'évolution de l'équilibre thermodynamique d'un système, la fonction «objectif» à minimiser étant l'énergie du matériau.
Partant d'une solution initiale, on génère une solution proche de manière aléatoire afin d'obtenir un voisin de l'état de départ. Soit celui-ci améliore le critère que l'on cherche à optimiser, soit il le dégrade. Si la solution améliore la fonction «objectif», cette dernière est automatiquement acceptée. En réitérant le processus, on tend ainsi à chercher l'optimum dans le voisinage de la solution de départ. Si le voisin ne rentre pas dans la fonction «objectif» il peut quand même être accepté suivant une probabilité p. L'acceptation d'une «mauvaise» solution permet alors d'explorer une plus grande partie de l'espace de solution et tend à éviter de s'enfermer trop vite dans la recherche d'un optimum local. On introduit également un paramètre fictif, la température T. Cette dernière est plutôt élevée au début de l'algorithme et permet de se dégager des optima locaux. Au fur et à mesure que les itérations de l'algorithme se font, la température diminue selon une stratégie propre au problème que l'on souhaite résoudre afin d'intensifier la recherche du point optimal cette fois localement. La probabilité d'acceptation d'une solution dégradante décroît de manière importante avec la diminution de la température. Ainsi, plusieurs stratégies peuvent être mise en place suivant le problème à traiter :

- refroidissement lent ;
- refroidissement rapide ;
- refroidissement continu (décroissance linéaire) : à chaque itération de l'algorithme, la température descend ;
- refroidissement par palier : la température peut rester fixe pendant un certain nombre d'itérations ;
- refroidissement brutal : saut de température et
- cycle alternatif de refroidissement chauffage.

Dans la pratique, le principe conduisant à un bon schéma de recuit peut être le suivant : la température initiale doit être assez haute pour «fondre» complètement le système et doit ensuite être réduit jusqu'à son «point de congélation» lors de la recherche.
L'implémentation standard de l'algorithme de recuit simulé est celui dans lequel une chaîne de Markov homogène de longueur finie est générée lors de la décroissance de la température. Les paramètres suivants sont alors spécifiés :

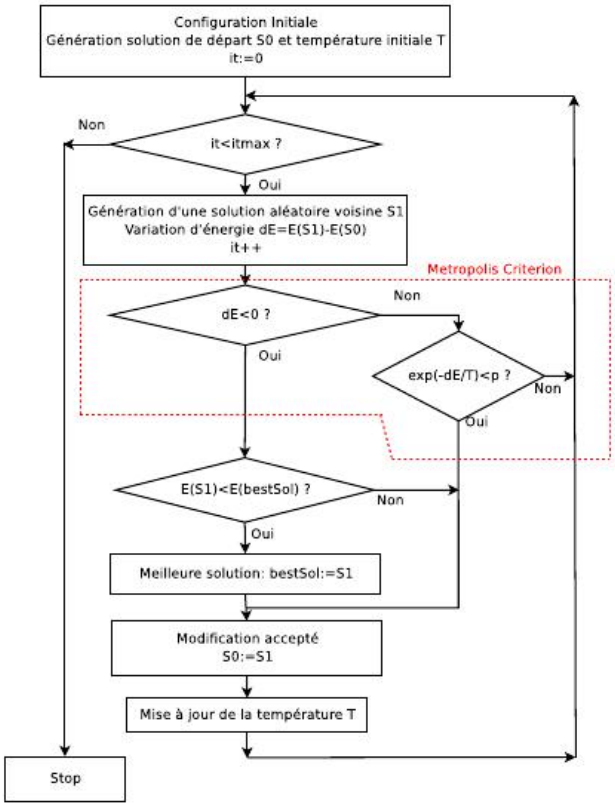


FIG. 1.8 – *Schéma de l'algorithme de recuit simulé*

– une température initiale T_i ;
– une température finale T_f ;
– la longueur des chaînes de Markov et
– la loi de décroissance en température.

6.5.1 Température initiale

Une température initiale idéale est celle qui donne une probabilité d'acceptation moyenne de 0.8. En d'autres termes, il y a 80% de chance qu'un déplacement faisant croître la fonction «objectif» soit accepté. Il est clair que la valeur de T_i dépend de l'évolution de la fonction «objectif» f, c'est-à-dire est spécifique à chaque problème.

6.5.2 Température finale

Dans la plupart des implémentations d'algorithmes de recuit simulé, la température finale est déterminée en fixant :

– le nombre de paliers de température à utiliser et
– le nombre total de solutions à générer.

Alternativement, la recherche peut être arrêtée quand elle cesse de progresser. L'absence de progrès peut être définie de plusieurs manières, mais les plus simples sont :

- pas d'amélioration (c'est-à-dire pas de bonne solution) trouvée après une chaîne de Markov à une température ;
- le taux d'acceptation est inférieur à une certaine valeur limite (généralement très petite).

6.5.3 Diminution de la température

La plus simple loi de diminution en température est :

$$T_{k+1} = \alpha T_k \tag{1.7}$$

où α est une constante très proche, mais toujours inférieure à 1. Ce schéma de refroidissement exponentiel a été proposé pour la première fois avec alpha = 0.95. Pour un refroidissement linéaire, la loi de décrémentation est :

$$T_{k+1} = T_k - T \tag{1.8}$$

Le recuit simulé peut être entrepris par la méthode de Monte Carlo ou la dynamique moléculaire : dans les deux cas, on introduit la notion de température, qui n'a pas ici un sens physique, mais qui donne l'ordre de grandeur des barrières d'énergie que l'on s'autorise à franchir. Cette température peut varier de quelques centaines à quelques milliers de Kelvin.
La simulation du mécanisme de broyage nécessite différentes échelles de temps et de longueur. Les chocs entre grains, entre grains et billes ou avec la jarre se produisent dans une échelle de temps d'environ quelques millisecondes, tandis que la réorganisation de la structure cristalline s'effectue, elle, à l'échelle de la picoseconde. L'échelle de temps accessible par la dynamique moléculaire est habituellement de l'ordre de la picoseconde, elle ne permet donc pas de simuler l'intégralité de l'échelle du temps du processus.
Dans la plupart des simulations effectuées sur les nanomatériaux, il est important de combiner plusieurs méthodes afin d'accéder à leurs propriétés.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement présenté les nanostructures, leur classification et les différentes méthodes d'élaboration. L'intérêt de ces matériaux est surtout basé sur le fait qu'ils présentent des propriétés différentes de leurs homologues "massifs", découlant pour certains de la très grande densité atomique aux

surfaces et interfaces. Parmi les méthodes de caractérisation des nanostructures, les simulations numériques occupent une place de choix car elles permettent parfois d'élucider certains phénomènes impossibles à mettre en œuvre expérimentalement. Après avoir décrit le rôle des simulations dans la caractérisation en général, nous avons passé en revue les différentes méthodes couramment utilisées. Selon les propriétés recherchées, on peut utiliser les méthodes empiriques ou semi-empiriques qui présentent chacune ses avantages et inconvénients (nombre de particules autorisées, précision sur les résultats etc). Le chapitre suivant sera entièrement consacré à la modélisation de notre matériau d'étude qui est le trifluorure de fer (FeF_3). Nous verrons par exemple que pour décrire correctement les propriétés de ce composé, une combinaison de plusieurs méthodes étudiées dans ce chapitre s'avère nécessaire.

Bibliographie

[1] R.W Siegel. *Nanostruct. Mater.*, 3 :1, 1993.

[2] H. Gleiter. *Prog. Mater. Sci*, 32 :223, 1989.

[3] H.J. De Los Santos. *Principles and applications of nanomems Physics (Microsystems) Application.* 2005.

[4] F. Mazaleyrat. *Contribution à l'étude des propiétés des matériaux magnétiques nanostructurés.* PhD thesis, février 2005.

[5] K. Goser, P. Glosekotter, and J. Dienstuhl. *Nano- and Micro-electromechanical Systems : Fundamentals of Nano and Microengineering.* 2004.

[6] R. Waser. *Nanoelectronics and Information technology.* 2005.

[7] E. Rosencher, B. Vinter, and P.G. Pisa. *Optoelectronics.* 2002.

[8] J. Wilson and J.F.B. Hawkes. *Optoelectronics : An introduction.* 1996.

[9] G.A. Ozin and A. Arsenault. Nanochemistry : A chemical approach to nanomaterials. *Royal Society of Chemistry ISBN 085404664X*, page 599, 2005.

[10] G.B. Sergeev. Nanochemistry. *Elsevier IBSN 0444519564*, page 262, 2006.

[11] O. Fruchart. *Technique de l'ingénieur, traité de magnétisme : Couches minces et nanostructures magnétiques 12.*

[12] G. Schmidt. *Nanoscale materials in chemistry.* 2001.

[13] H. Van Swygenhoven and A. Caro. *Phys. Rev. B*, 58 :11246, 1998.

[14] P. Keblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, and H. Gleiter. *Scr. Mater.*, 41 :631.

[15] A. Hernando, M. Vasquez, and D. Paramo. *Mater. Sci. Forum*, 269-272 :1033.

[16] R.W. Hockney and J.W. Eastwood. *Computer simulation using particles.* 1988.

[17] D.W. Heermann. *Computer Simulation methods.* 1986.

[18] G. Ciccotti and W. Hoover. *Molecular dynamics of statistical-mechanical systems.* 1986.

[19] W.G. Hoover. Computational statistical mechanics. 1991.

[20] J. Barnes and P. Hut. *Nature*, 324 :446–449, 1986.

[21] L. Greengard and V. Rokhlin. *J. Comp. Phys.*, 73 :325–348, 1986.

[22] G. Ciccotti and W. Hoover. *Molecular dynamics of statistical-mechanical systems*. 1986.

[23] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of liquids*. 1990.

[24] B.J. Alder and T.E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, 26 :1208, 1957.

[25] E. Fermi, J. Pasta, and S. Ulam. LA-1940, 1995.

[26] B.J. Alder and T.E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, 31, 1959.

[27] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. 1989.

[28] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Academic press, san diego edition, 1996.

[29] M. Meyer and V. Pontikis. *Proceeding of the NATO ASI on Computer Simulation in Material Science*. 1993.

[30] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 159 :98, 1967.

[31] M. Hayoum. *Journées de Simulations Numériques de Paris*, 14, 2008.

[32] N. Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *J. Am. Stat. Ass.*, 44(247) :335–341, 1949.

[33] N. Metropolis. The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Science*, (15) :125–130, 1987.

[34] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Academic press, san diego edition, 1996.

Chapitre 2

Propriétés et modélisation du trifluorure de fer nanobroyé

Après le chapitre consacré aux généralités sur les nanostructures et des méthodes de simulation, nous introduisons dans celui-ci le trifluorure de fer (FeF_3) qui est le matériau modèle utilisé dans nos travaux. Nous décrivons ses différentes phases et les principaux résultats obtenus lors des différentes études menées sur ces dernières. Nous mettons un accent sur la phase rhomboédrique (r-FeF_3) qui est celle broyée mécaniquement pour l'obtention des poudres nanostructurées. Nous décrivons ensuite la procédure de modélisation numérique qui nous permet d'obtenir les paramètres énergétiques du FeF_3. Plusieurs tests sont effectués afin de valider ces paramètres qui conditionnent la qualité des résultats. A titre comparatif, la phase cubique du FeF_3 (qui théoriquement n'existe qu'à haute température) est introduite. Elle donne lieu à un certain nombre de problèmes de modélisation auxquels nous n'avons jusqu'à présent pas pu trouver de solutions. Le chapitre se termine par la présentation de la méthode de construction des échantillons de simulation basée sur les cellules de Voronoï et les restrictions apportées en vue de tenir compte de la métastabilité des nanostructures, des différentes orientations des cristallites ainsi que des conditions aux limites.

1 Généralités sur le trifluorure de fer

Dans le domaine de la physique et de la chimie du solide, les fluorures ioniques tels que le FeF_3 ou le GaF_3 ont toujours suscité une attention particulière, en raison de leur intérêt principalement fondamental [1, 2]. Les propriétés de ces matériaux sont en effet liées à celles de l'ion fluor, sa petite taille favorisant la conductivité anionique et sa faible polarisabilité influençant fortement les propriétés optiques des fluorures.

De nombreux travaux sur ces fluorures ont été menés à l'Université du Maine aux Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) et d'Oxydes et Fluorures (LdOF) au cours des deux dernières décennies [1, 2]. Ils ont porté dans un premier temps sur les systèmes cristallins et amorphes «massifs» et ensuite sur les poudres nanostructurées obtenues par broyage mécanique.
Le trifluorure de fer présente un intérêt fondamental très important en raison de certains avantages : il est chimiquement simple (deux espèces chimiques) et présente des structures rigides dont l'unité élémentaire est un octaèdre FeF_6. De plus, il présente un polymorphisme comprenant trois phases cristallines avec des topologies très différentes et deux variétés amorphes. Il constitue un cas d'école pour la frustration magnétique en raison du caractère antiferromagnétique des interactions de superéchange [3].
Dans ses différentes phases, le FeF_3 se caractérise par une composition chimique et une structure cristallographique dans laquelle le métal de transition (Fe) occupe le centre d'un octaèdre régulier ayant des atomes de fluor à ses sommets. Cette cellule élémentaire est illustrée sur la figure 2.1. Sa forte ionicité qui permet de le considérer comme étant constitué d'ions rigides. L'ion métallique (Fe^{3+}) est entouré par un octaèdre formé de six ions fluor équidistants. Ces octaèdres sont liés entre eux par mise en commun des sommets F^- formant ainsi un arrangement tridimensionnel. Chaque ion fluor possède ainsi deux ions métalliques premiers voisins et huit autres ions fluor équidistants. Par ailleurs, la configuration orbitalaire des fluorures de fer favorise les interactions de superéchange entre deux cations paramagnétiques. Ces interactions étant directement liées à l'angle de superéchange ($Fe^{3+} - F^- - Fe^{3+}$), l'analyse de données magnétiques locales permet de remonter à la topologie octaédrique et de mettre en évidence des structures magnétiques non colinéaires. On peut ainsi décrire par exemple le FeF_3 amorphe comme étant un empilement aléatoire d'octaèdres reliés par les sommets [2].

L'intérêt sur le plan fondamental, et notamment sur le plan du magnétisme, a incité l'étude du polymorphisme du fluorure de fer, pour lequel trois phases cristallines ont été synthétisées [4, 5] :

1. La phase rhomboédrique r-FeF_3 est la plus stable à température ambiante. Son groupe d'espace est $R\bar{3}C$. Elle est assimilable à un empilement d'octaèdres joints par les sommets, inclinés et centrés sur les sommets d'un réseau pseudo-cubique. Vers $407°C$, elle subit une transition de phase réversible rhomboédrique vers le cubique type avec une structure analogue à celle de l'oxyde de rhénium (ReO_3) ;

2. La phase hexagonale bronze de tungstène (HTB-FeF_3), de groupe d'espace $p6/mmm$, est une superposition de plans contenant des cycles hexagonaux et

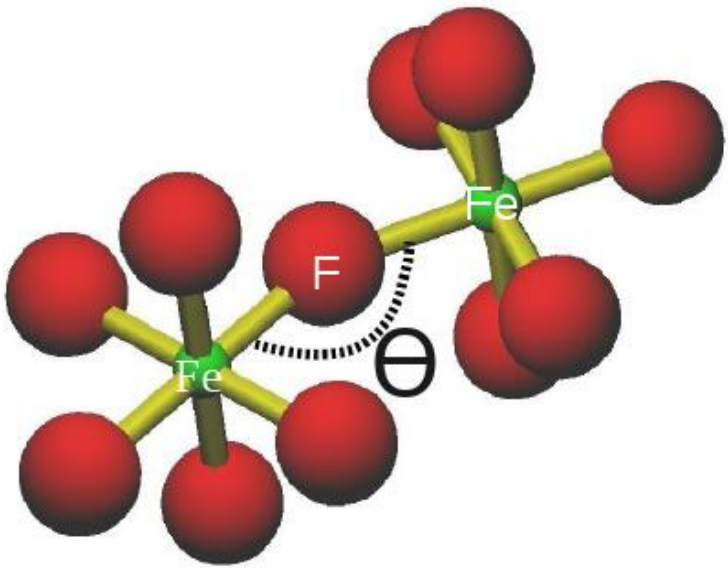


FIG. 2.1 – *Structure octaédrique du FeF_3 et représentation de l'angle de superéchange θ (angle Fe-F-Fe).*

triangulaires d'octaèdres ;

3. La phase pyrochlore pyr-FeF_3 consiste en un réseau de cycles triangulaires d'octaèdres uniquement. Ces derniers sont centrés sur les sommets d'un réseau de tétraèdres eux-mêmes joints par les sommets. Son groupe d'espace est $Fd3m$

Les amorphes FeF_3 peuvent être préparés par deux méthodes : la variété communément notée a-FeF_3 est obtenue par sublimation sous vide suivie d'un dépôt de vapeur sur substrat froid tandis que celle notée FeF_3,xHF est obtenue par fluoration de $FeCl_3$ (chimie douce).
Dans les deux cas, la structure du FeF_3 amorphe peut être décrite comme un empilement aléatoire d'octaèdres peu distordus joints par les sommets, sans liaisons pendantes et faisant apparaître divers cycles cationiques [6, 5].

1.1 Principaux résultats obtenus sur le FeF_3 massif

1.1.1 Caractéristiques structurales

Les travaux sur le FeF_3 «massif» ont concerné aussi bien les trois phases cristallines que les deux variétés amorphes [5]. Dans les premiers travaux, un modèle contenant 300 octaèdres joints par les sommets a été construit à la main et représentant ainsi 1200 atomes de fer et de fluor. Par relaxation, il a été possible de calculer, la densité, les histogrammes de distributions radiales et angulaires, le gradient de champ électrique ainsi que la distribution des cycles cationiques (couplage

entre les atomes de fer). Au sujet de ces cycles, les différentes combinaisons ainsi que leur proportions dans les trois structures cristallines et dans la phase amorphe sont consignées dans le tableau 2.1. On peut ainsi retenir que la phase rhomboédrique

	Cycle à *n*-atomes de Fer					
	$n = 3$ %	$n = 4$ %	$n = 5$ %	$n = 6$ %	$n = 7$ %	$<n>$
r-FeF_3	0	100	0	0	-	4,0
HTB-FeF_3	16,7	66,7	0	16,7	-	4,17
Pyr-FeF_3	50	0	0	50	-	4,5
Amorphe-FeF_3*	28,0	36,3	31,2	3,6	0,9	4,14

TAB. 2.1 – *Différents cycles et leur proportion dans les trois structures cristallines et dans la phase amorphe de* FeF_3 [6]

est constituée essentiellement des cycles à quatre atomes de fer, la phase HTB est constituée des cycles à 3, 4 et 6 atomes de fer tandis que la phase pyrochlore est constituée des cycles à 3 et à 6 atomes de fer.
La caractérisation s'est aussi faite par l'évaluation des histogrammes de distributions radiales et angulaires. La figure 2.2 par exemple représente l'évolution de l'angle de superéchange dans une distribution aléatoire d'octaèdres (modèle amorphe). La figure 2.3 quant à elle regroupe des différents histogrammes de distribution radiale pour les phases cristallines et les deux phases amorphes.

1.2 Caractéristiques magnétiques

Les trois phases cristallines du FeF_3 peuvent être considérées comme antiferromagnétiques (la forme r-FeF_3 est en fait un ferromagnétique faible), mais elles ont des températures de Néel très différentes puisque T_N= 363 K pour le r-FeF_3, T_N = 97 K pour le HTB-FeF_3 et T_N = 20 K pour le pyr-FeF_3 [7, 8]. Les angles de superéchange (angle($Fe^{3+} - F^- - Fe^{3+}$)) ont aussi des valeurs différentes dans les trois structures , 153.15° dans la forme rhomboédrique, 150.7° et 142.3° dans la forme HTB et 141.65° dans la forme pyrochlore. L'intensité du couplage antiferromagnétique étant dépendante de l'angle de superéchange, l'interaction de superéchange est plus faible dans la forme pyrochlore (l'interaction de superéchange varie selon la loi : $J_\theta = J_a + J_b cos^2(\theta)$ où θ est l'angle de superéchange).
Il semble cependant peu probable que cette disparité angulaire puisse être seule responsable de l'importante différence observée au niveau des températures de Néel. La clé d'un tel comportement est plus certainement liée à la frustration magné-

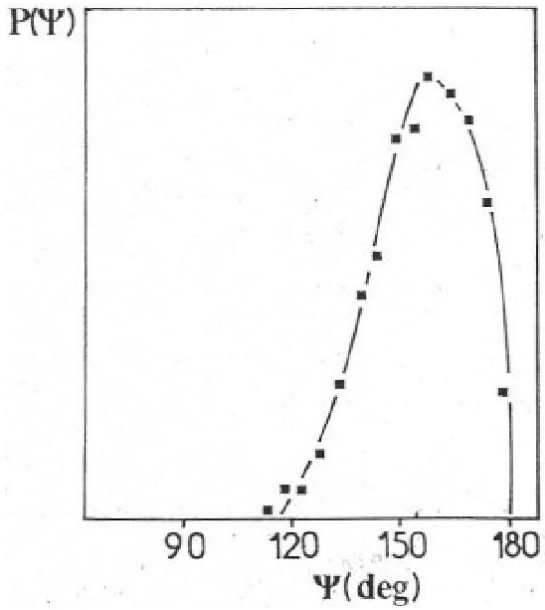


FIG. 2.2 – *Évolution de l'angle Fe-F-Fe dans une distribution aléatoire d'octaèdre (obtenu par simulation numérique)* [6]

tique. En effet, Il a été remarqué à la fois expérimentalement (voir par exemple [1]) et analytiquement (voir [9, 10]) que la présence de la frustration abaisse la valeur de la température critique. Le r-FeF_3 forme un réseau cubique d'interactions antiferromagnétiques non frustrées, le HTB-FeF_3 contient des plaquettes triangulaires frustrées et des plaquettes non frustrées alors que la forme pyrochlore ne contient que des plaquettes triangulaires frustrées. D'après ce qui précède, on peut dire que le pyr-FeF_3 est plus frustré que le HTB-FeF_3 lui même plus frustré que le r-FeF_3 justifiant ainsi les valeurs des températures de Néel : $T_N(\text{pyr}) < T_N(\text{HTB}) < T_N(\text{r})$. Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques du FeF_3 cristallin «massif».

	distances(Å)			T_N(K)	*Angle de superéchange (°)*	*Moment Magnétique (μ_B)*	*Nature des Cycles*
	Fe-F	*Fe-Fe*	*F-F*				
r-FeF_3	1,923	3,731	2,72	363	153,15	4,45	4
HTB-FeF_3	1,913	3,729	2,75	97	150,7 et 142,3	4,07	3, 4 et 6
Pyr-FeF_3	1,926	3,638	2,757	20	141,65	3,32	3 et 6

TAB. 2.2 – *Principales caractéristiques du FeF_3 «massif »* [7]

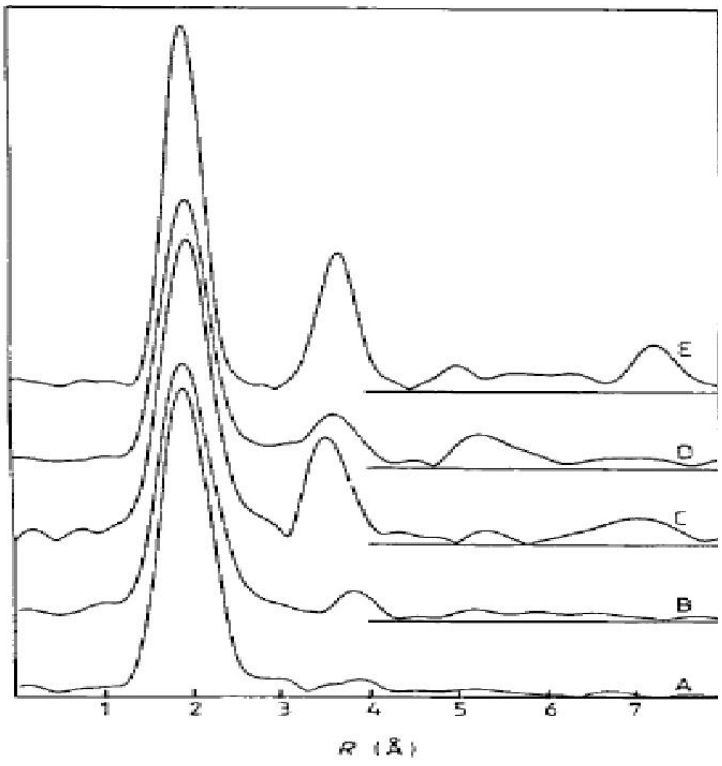


FIG. 2.3 – *Histogramme de distribution radiale pour Amorphe* $-FeF_3$ *(spectre A), a-FeF30.4HF (spectre B), pyr* $-FeF_3$ *(spectre C),* $HTB-FeF_3$ *(spectre D)* et $r-FeF_3$ *(spectre E)* [6]

La phase nanostructurée du fluorure de fer qui est le sujet de notre travail est obtenu broyage mécanique de la phase rhomboédrique (processus de fabrication «top-down»), nous présentons ici brièvement ce processus de fabrication.

2 Le broyage haute énergie

2.1 Principe

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, les matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossible à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Elle a été développée par J. Benjamin dans les années 60 [11].
Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22, 23] : On parle de mécanosynthèse («mechanical alloying» en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de broyage mécanique (mechanical milling) dans le cas contraire.

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange et/ou à une réduction de la taille des différents constituants.

2.2 Mise en œuvre

Le broyeur utilisé au sein du LPEC pour l'obtention des poudres nanostructurées est un broyeur planétaire (FRITSCH P7). Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel on a disposé deux jarres tournant dans le même sens, mais opposé à celui du plateau. La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi diamétralement opposée (voir figure 2.4).

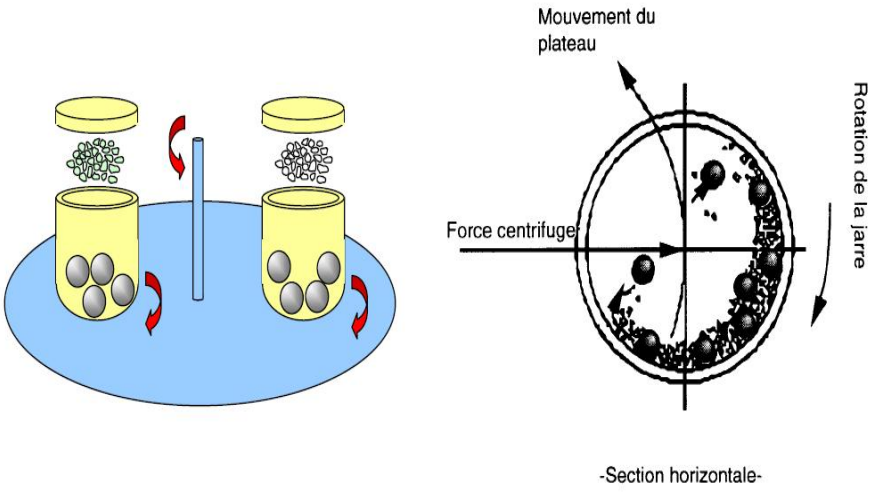
Les poudres sont ainsi soumises à des effets de friction et de choc.
En somme, différents types de matériaux peuvent être obtenus selon les scénarios associés au broyage des poudres [24] :

- des poudres amorphes obtenues par amorphisation complète ;
- des nanoparticules isolées issues des fragmentations sans réassociation et
- des poudres nanostructurées constituées de grains et de joints de grains.

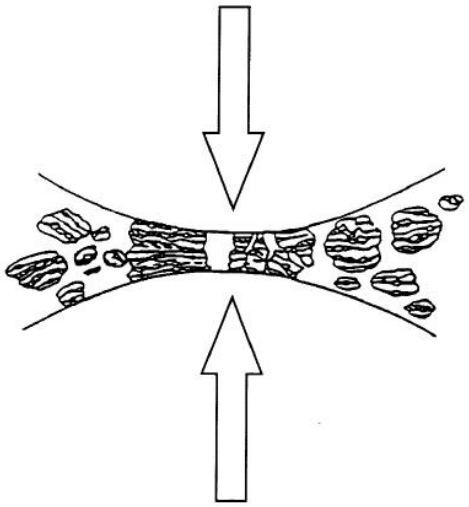
3 Principales caractéristiques des poudres nanostructurées de FeF_3

3.1 Caractéristiques structurales

Les résultats exposés ici sont tirés essentiellement de la thèse de Hugues Guérault soutenue à l'Université du Maine le 28 janvier 2000 [24]. Ils concernent les poudres nanostructurées de r-FeF_3 obtenues par broyage mécanique grâce au broyeur planétaire P7. Le broyage est réalisé à des intensités et pendant des durées différentes. Les poudres obtenues sont ensuite analysées suivant diverses méthodes de caractérisation.
L'étude par rayonnement X des poudres de FeF_3 montre une conservation de la structure cristalline et permet de mettre en évidence deux contributions distinctes : une partie cristalline et une partie constituée de zones désordonnées attribuée aux joints de grains dont l'épaisseur varie en fonction du temps de broyage.
L'utilisation de la spectrométrie Mössbauer permet d'élucider la nature des inter-



(a)



(b)

FIG. 2.4 – *(a) : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire P7; (b) : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille*

actions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs différents environnements et l'investigation de leurs voisinages immédiats. Pour des poudres nanostructurées de FeF_3, la spectrométrie Mössbauer a permis entre autre de montrer que la structure des poudres broyées reste constituée d'unités octaédriques FeF_6 (la valeur des déplacements isomériques aux sites ^{57}Fe obtenus pour des poudres broyées est égale à celles des phases cristallines). De plus elle permet de confirmer le fait que les poudres sont constituées de grains et de joints de grains ayant une épaisseur pouvant représenter plus d'un tiers du diamètre des grains.

3.2 Caractéristiques magnétiques

A l'issue de cette étude, on peut retenir que les poudres nanostructurées de FeF_3 sont constituées de grains cristallisés de l'ordre de 15 nm, présentant la même structure que la poudre avant broyage, séparés par des joints de grains désordonnés dont l'épaisseur peut atteindre quelques nanomètres pour une forte intensité de broyage. L'unité de base dans ces deux composantes est l'octaèdre FeF_6 et la connectivité (octaèdres joints par les sommets) est identique à celle des phases cristallines et amorphes homologues [24]. La proportion atomique des joints de grains est estimée à environ 50%, justifiant ainsi leur importance et des conséquences sur les propriétés physiques.
Le tableau 2.5 résume les principales caractéristiques des phases cristalline et amorphe, et des poudres nanostructurées de FeF_3.

		Crystalline phases			Nanostructured powders[a]		Amorphous phases	
Characteristics		r-FeF_3	HTB-FeF_3	Pyr-FeF_3	Grains	Grain boundaries	a-FeF_3	a-FeF_3, xHF
Structural	Space group	$R-3c$	$P6/mmm$	$Fd3m$	$R-3c$	Disordered	Disordered	Disordered
	Cationic network	Cubic	Hexagonal & triangular	Triangular	Cubic	Random	Random	Random
Magnetic	Spin structure	Antiferro	Triangular	Triangular	Antiferro	Speromagnet	Speromagnet	Speromagnet
	Transition	T_N = 363 K	T_N = 97 K	T_N = 20 K	(T_B) = 250 K	$100 < T_G < 200$ K	T_G = 36 K	T_G = 36 K
Hyperfine	IS (mm s^{-1})[b]	0.49	0.47	0.48	0.485	0.45	0.46	0.46
	B (T)[c]	61.8	56	52.3	61.5	54.5	56	55

FIG. 2.5 – *Principales caractéristiques des phases cristallines, amorphes des poudres nanostructurées de FeF_3. Le FeF_3 nanostructuré est obtenu par mécanosynthèse du r-FeF_3. Les valeurs de IS sont obtenues à 300K. Le champ Hyperfin est obtenu à 4.2 K (d'après* [25])

Il est donc établi que la différence de propriétés entre les poudres nanostructurées et les matériaux massifs est liée à la forte densité atomique au niveau des interfaces (joints de grains dans les nanostructures) [24, 25].
Malgré la multitude de travaux effectués dans le but de caractériser ces joints de grains, les résultats obtenus restent et demeurent très controversés. A titre indicatif, nous présentons dans le paragraphe suivant l'état des travaux expérimentaux et théoriques menés pour la caractérisation des joints de grains dans les nanostructures.

4 Caractérisation des Joints de grains dans les nanostructures

4.1 Caractérisation expérimentale

Les propriétés des nanomatériaux sont en général gouvernées par la taille ultrafine des grains et celle du joint de grains. Par ailleurs, les nanomatériaux de très petites tailles possèdent une très grande région interfaciale par unité de volume ce qui leur confère certaines propriétés spécifiques différentes de celle du cœur des grains (bulk) et surtout contrôlable lors de la fabrication [26].
Dans les matériaux nanocristallins une grande fraction d'atomes est localisée sur les joints de grains comme le montre la figure 2.6. Si l'on considère un joint de grains d'épaisseur 1 nm, les matériaux de tailles de grain d'environ 5 nm posséderont environ 50% de leurs atomes sur les joints de grains [27]. L'arrangement atomique et la

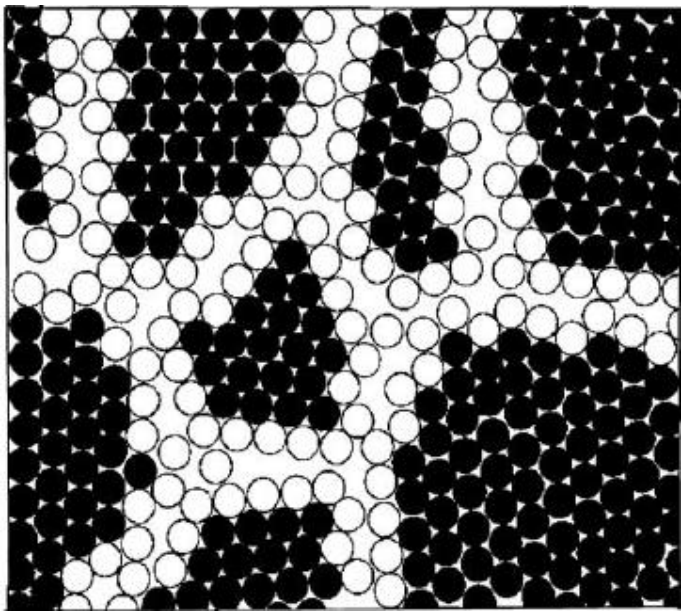


FIG. 2.6 – *Représentation bidimensionnelle d'un matériau nanocristallin. Les atomes appartenant au centre du cristal sont en noir et ceux appartenant au joint de grains en blanc* [26].

structure des nanomatériaux en général et celles des joints de grains en particulier ont été longuement étudiés et restent de nos jours un sujet très controversé. Certains chercheurs suggèrent que la structure du joint de grain est identique celle du matériau massif [28, 29] (pour une revue complète sur le sujet voir par exemple [30, 27]), tandis que d'autres au contraire proposent une structure de type gaz dans laquelle l'arrangement atomique des joints de grains «ne présente pas d'ordre à courte ou à

longue distance» [31, 32].
Des études réalisées sur la zone interfaciale des nanostructures de palladium (Pd) à l'aide du microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy), sur du cuivre (Cu) à l'aide de la diffraction de rayons X (RX) et des techniques EXAFS, indiquent que les déplacements atomiques dans les joints de grains sont très petits et que globalement, la structure reste similaire à celle du matériau massif [32].
Sur la base de la diffraction des RX, Gleiter et al [33, 34] sont arrivés à la conclusion selon laquelle les joints de grains dans les nanocristaux de fer pur présentent un ordre atomique local à courte portée fortement réduit. Ceci implique que la structure atomique dans les joints de grains de ces matériaux nanostructurés diffère de celle des polycristaux massifs conventionnels. Grafoute et al [35] sont parvenus à la même conclusion en utilisant comme échantillons, des nanostructures de fer obtenues par broyage mécanique et étudiés grâce à des techniques diverses et complémentaires telles que la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques. De plus ces derniers auteurs arrivent à la conclusion selon laquelle la structure de ces joints de grains peut être décrite comme étant faiblement désordonnée, avec une épaisseur assez petite délimités par plusieurs nanocristaux de structure cubique centré (CC).
Dans le cas des matériaux nanostructurés de type MF_3 ($M = Ga$ ou F), l'étude menée par Guérault et al fait état de l'existence d'une zone intermédiaire entre le grain et le joint de grains. Selon cette étude, les nanostructures de type MF_3 obtenues par broyage mécanique sont constituées de trois zones [25] :

- la première est cristalline et présente les mêmes propriétés que celles de la structure avant broyage,
- la deuxième zone est le joint de grain qui présente la même structure que la phase amorphe des composés MF_3,
- la troisième zone est celle intermédiaire entre le grain et le joint de grain. Cette zone qui possède une épaisseur d'environ une couche d'octaèdre MF_6, présente un ordre à courte portée et un déplacement isomérique différent de celui mesuré dans la phase cristalline et le joint de grain.

Signalons quand même que la troisième zone intermédiaire entre le grain cristallin et le joint de grain n'est visible que par spectrométrie Mössbauer. En effet, cette technique locale sonde l'environnement atomique immédiat et par conséquent attribue des propriétés différentes à un atome totalement immergé dans la partie cristalline ou dans le joint de grains et un autre dont le voisinage est constitué des deux zones. Les autres techniques, moins sensibles à l'environnement local donnent une structure de FeF_3 nanostructurée constituée essentiellement de deux zones : le grain cristallin et le joint de grain. De plus, l'épaisseur du joint de grain dépend de l'intensité et

de la durée de broyage et peut ainsi atteindre jusqu'à 50% de proportion atomique pour le nanomatériau obtenu après broyage.

4.2 Caractérisation par simulation numérique

Outre l'aspect expérimental, plusieurs travaux ont été menés par simulation numérique dans le but de comprendre la structure des joints de grains dans les nanomatériaux. La simulation numérique peut dans certains cas donner des informations au niveau des atomes et des défauts structuraux, lesquelles informations ne sont pas toujours accessibles expérimentalement.

Dans la plupart des cas, les résultats des simulations dépendent dans une large mesure du modèle empirique choisi pour la description des interactions atomiques, ainsi que de la construction de la structure de grains. Les simulations menées jusqu'à présent sont basées sur les métaux denses constitués de grains adjacents séparés par des joints de grains. En général, ces métaux sont supposés exempts de toute impureté.

Van Swygenhoven et al [36, 37] ont construit des nanostructures tridimensionnelles de Cu, Ni et Pd en remplissant l'espace avec des particules sphériques conformément à la méthode de Voronoï et en choisissant les centres de nucléation ainsi que les orientations cristallographiques de manière aléatoire. La conclusion qui ressort de leurs travaux est que les joints de grains relatifs aux nanostructures de Cu et Ni contiennent un très grand degré d'ordre et ne sont par conséquent pas différents de ceux rencontrés dans les polycristaux correspondants.

Signalons toutefois que ces simulations ont été faites par Dynamique Moléculaire avec un potentiel de type «tight binding» proche de celui utilisé dans l'approche Parrinello-Rahman [38] et dont l'efficacité pour certains composés reste sujet à débat [30].

D'un autre côté, Keblinski et al [39, 40] prévoient une structure du joint de grains très désordonnée et comparable à celle d'une structure amorphe. Ils utilisent pour cela la simulation de Dynamique Moléculaire sur du Silicium nanostructuré avec des tailles de grains allant jusqu'à 7,3 nm. Le potentiel utilisé est celui de Stillinger-Weber à trois corps [41] réputé beaucoup plus efficace que celui de Parrinello-Rahman.

Plus récemment, Coffman et al [42] ont utilisé le même potentiel mais avec une description plus rigoureuse utilisant pour un joint de grain de dimensions trois, tous les paramètres décrivant l'orientation de deux grains dans une boite de simulation. Leur étude faite sur du silicium était plutôt axée sur l'étude des propagations des fentes le long des joints de grains et l'influence de ces interfaces sur les nanomatériaux.

En utilisant le potentiel Embedded Atom Method (EAM), Grafoute et al [35] ont pu montré cette fois par simulation Monte Carlo que la structure du joint de grain dans les nanostructures de fer peut être décrite comme étant faiblement désordonnée

d'épaisseur assez petite et encadrée par plusieurs nanocristaux de structure Cubique Centrée (CC), résultat en conformité avec l'étude expérimentale faite sur le même matériau. Il est toutefois en désaccord avec les études expérimentales effectuées par Del Bianco et al [43] sur les poudres de fer nanostructurées obtenues par broyage haute énergie. Ces derniers auteurs arrivent à la conclusion que la structure des joints de grain n'est pas du type Cubique à faces centrées (CFC).
Le débat sur la structure des joints de grains dans les nanomatériaux reste donc assez ouvert et anime plusieurs thématiques de recherche dans la communauté scientifique internationale. S'il est vrai que leur structure dépend étroitement du processus d'élaboration du nanomatériau, il n'en demeure pas moins vrai que l'on devrait disposer d'une description fiable pouvant servir de base pour les industriels.
Le but de notre travail est de modéliser la structure du joint de grain dans les nanostructures de FeF_3. Cette modélisation passe par la construction des échantillons et l'obtention des potentiels qui caractérisent les interactions entre atomes dans ce composé.
Généralement, lors du broyage haute énergie, les particules subissent successivement des fractures et soudages. Ces mécanismes conduisent à la formation de matériaux nanostructurés dans un état métastable à l'échelle macroscopique. Cette métastabilité des grains rend la modélisation des nanostructures obtenues par broyage haute énergie assez complexe et parfois très dépendante des conditions de simulations.
Compte tenu des tailles extrêmement petites mises en jeu dans les matériaux nanostructurées, la simulation numérique est une méthode importante pour l'étude de ses propriétés. En outre, la modélisation par les grains en 3D simplifie considérablement les calculs géométriques. Elle offre une bonne approximation pour les problèmes complexes où les calculs avec les formes réelles des grains sont très difficiles à réaliser. Plus exactement cette modélisation simplifiée d'une nanostructure consiste à remplir le domaine des boules de telle sorte que :

- la distribution des rayons de ces boules soit respectée,
- les grains soient séparés par des joints de grains,
- la structure soit la plus dense possible et
- l'assemblage des boules soit le plus réaliste possible.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons de décrire la manière dont nos systèmes sont construits ainsi que les précautions prises pour éviter les effets de bords tout en donnant plusieurs orientations aux cristallites comme c'est le cas expérimentalement.

5 Construction du système : cellules de Voronoï

5.1 Principe

Dans la pratique, pour effectuer des simulations atomistiques sur les polycristaux, nous devons générer une structure polycristalline contenant la structure moléculaire choisie.
Généralement dans la structure polycristalline, le volume est divisé en sous régions appelées grains. Chaque grain individuel est rempli d'atomes appartenant à une molécule particulière. Ces grains sont formés de telle manière que chaque molécule appartenant à un grain est toujours plus proche de ce grain que d'un autre grain de la structure. Les molécules appartenant à un même grain sont toujours orientées dans la même direction et selon la construction, celles appartenant à des grains différents peuvent avoir la même direction ou non.
Pour que la simulation soit plus réaliste et facilement comparable à l'expérience, il est impératif que la configuration initiale puisse contenir des atomes appartenant à des cristaux réels dont la forme ressemble à la structure polycristalline dont on veut étudier les propriétés. Le système de base est en général construit en utilisant la géométrie de Voronoï qui imite la structure de grain des polycristaux.

5.2 Définition d'un diagramme de Voronoï

Le diagramme de Voronoï est une structure fondamentale dans la modélisation géométrique et intervient aussi dans plusieurs domaines. Il est intimement lié à une autre structure géométrique assez importante appelée Triangulation de Delaunay [44].
Un diagramme de Voronoï se définit comme suit : soit $P = p_1, p_2, ...p_n$ un ensemble distinct de points dans le plan considérés comme des sites ; le diagramme de Voronoï de P est la subdivision du plan en n cellules (cellules de Voronoï), chacune d'elles appartenant à P, avec la propriété que chaque point q appartienne à un site p_i si et seulement si $dist(q, p_i) < dist(q, p_j)$ ($dist(q, p_i)$ est la distance entre le point q et le site p_i) pour tout site p_j appartenant à P et j différent de i.
Géométriquement parlant, la frontière du diagramme de Voronoï est formée par les plans qui forment la bissectrice perpendiculaire entre les deux points adjacents représentant deux sites. Chaque région du diagramme correspond à un site et tous les points dans une région sont plus proches du site correspondant que d'un autre site.

5.3 Construction des cellules de Voronoï à deux dimensions

Soit un ensemble de sites dans un plan Euclidien, on suppose qu'il y a plus de deux points dans cet ensemble, que leur nombre est fini, et qu'ils sont tous distincts. Étant donné l'ensemble de ces sites, on associe chaque point du plan au site le plus proche. Si un point du plan est à égale distance de deux sites, on l'associe à ces deux sites. Pour chaque site, on obtient ainsi une région qui lui est propre, constituée des points du plan qui sont plus proches de ce site que de tous les autres.
L'ensemble de ces régions couvre le plan de manière exhaustive car chaque point est attribué à au moins une région et cette décomposition est unique (voir figure 2.7). Les points qui sont attribués à au moins deux sites forment les limites ou les frontières des régions qui sont donc les seuls points que peuvent avoir en commun deux régions distinctes.
L'ensemble des régions ainsi définies recouvre totalement le plan et les régions ne se recouvrent pas sauf, au niveau des frontières. Les différentes régions formées constituent les polygones ou cellules de Voronoï bidimensionnelles, tels que illustrés sur la figure 2.7.

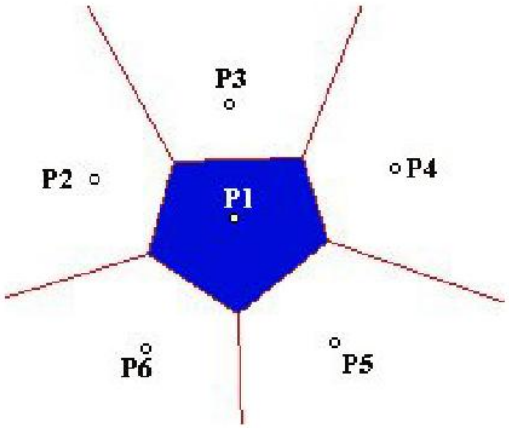


FIG. 2.7 – *Cellules de Voronoï 2D pour un ensemble de 6 sites*

Sur la figure 2.7, six sites sont représentés $P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6$ ainsi que leurs cellules de Voronoï (tout au moins en partie), la cellule générée par P_1 est colorée en bleu. Un point à l'intérieur de ce polygone est plus proche de P_1 que des cinq autres sites. Un point situé sur une arrête du polygone bleu est à égale distance de P_1 et du site associé au polygone partageant cette arrête.

5.4 Cellules de Voronoï à trois dimensions

La construction faite en deux dimensions est très facilement généralisable à des dimensions supérieures et plus particulièrement à trois dimensions. Les différents points ont maintenant trois coordonnées, les médiatrices des points deviennent des plans médians et les demi-plans des demi-espaces.
Avec ces considérations, les cellules de Voronoï deviennent des polyèdres, la frontière d'une cellule est donc constituée de faces appelées faces de Voronoï. Chacune de ces faces est incluse dans le plan médian du segment joignant deux sites voisins. Ces faces peuvent être finies ou infinies et leurs frontières sont des segments ou des demi-droites appelées arêtes de Voronoï. Les limites de ces arêtes sont des points appelés les sommets de Voronoï. L'ensemble de l'espace est ainsi pavé de manière exhaustive et unique par des polyèdres jointifs.
Chaque région de Voronoï doit être remplie avec les atomes conformément à une structure moléculaire de manière à imiter la structure polycristalline réelle qui est basée sur un arrangement des atomes dans la maille cristalline. L'orientation des molécules dans chaque région de Voronoï est conditionnée par le choix des angles d'Euler qui définissent les trois directions cristallographiques. De cette manière, chaque région de Voronoï contient des atomes appartenant à des grains orientés ou non (suivant les valeurs des angles d'Euler) de manière à développer une structure de grain polycristalline dense du matériau et proche des polycristaux naturels, constituant ainsi un échantillon pour les simulations.
Il existe plusieurs algorithmes pour implémenter les cellules de Voronoï, nous donnons ci-dessous une idée globale de l'algorithme que nous avons utilisé et un exemple de structure générée avec celui-ci.
Supposons que l'on veuille construire un système constitué de N grains basé sur les diagrammes de Voronoï. Chaque grain est caractérisé par son centre C_i de coordonnées $(x_i, y_i, z_i$, avec $i = 1, ..., N)$ dans une base orthonormée directe $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, voir figure 2.8 pour $N = 3$.

La construction nécessite deux paramètres importants :

- la matrice des vecteurs de base (MBase) qui représente la transformation du système de coordonnées réelles (celle se rapportant au groupe d'espace du cristal que l'on veut modéliser) vers le système cubique ;
- les coordonnées relatives des atomes dans cette base C_R^i $(i = 1, ..., N_m)$; N_m est le nombre d'atomes par maille

Chaque cristal K_i est donc caractérisé par :

Les coordonnées de son centre que nous appellerons $PosCentre_i$

Les angles d'Euler $(\phi_i, \theta_i, \psi_i)$ qui forment une matrice de rotation que nous appellerons MR. La construction se fait de la manière suivante :

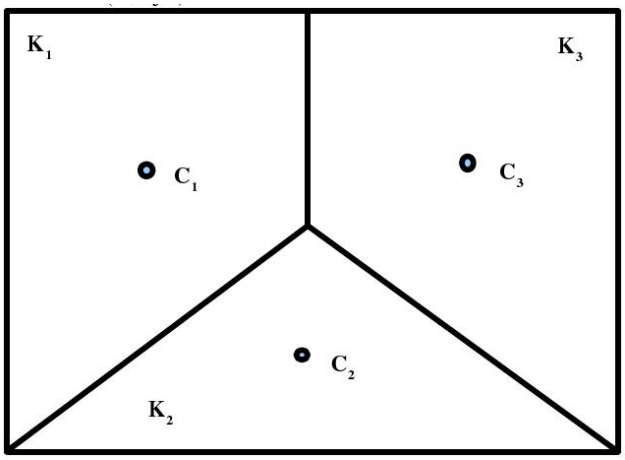


FIG. 2.8 – *Exemple de construction pour trois grains*

```
//----------ALGORITHME DE CONSTRUCTION PAR VORONOI----------------------------------------
Pour l allant de 0 à N-1 (N est nombre de centres différents)
 Construire la matrice de rotation MR{l} à travers les angles d'Euler
 Construire la matrice de passage MP qui oriente la matrice de base suivant les angles d'Euler
 MP{l} = MR{l}*MBase
    Pour tous les déplacements possibles dans l'espace (Multiplicité)
      Construire le vecteur déplacement DepR
         Pour k allant de 0 à Nm-1 (Nm est le nombre d'atome par maille)
           Calculer les coordonnées relatives de l'atome k
           CR{lk} = CR{k} + DepR  // réplique dans l'espace
           Calculer la position finale de l'atome k
           Pos_k = MP*CR{lk} + PosCentre_l
           Vérifier que ce nouvel atome ajouté est plus proche du centre l que des
           autres centres et est contenu dans la boite
           distance(Pos_k,{Ci}) est minimal par rapport à Cl ? Et Pos_k < Pos_Max?
                Si oui  la nouvelle position est acceptée
                Si non la nouvelle position est rejetée
         fin pour
   fin pour
fin pour
//----------------FIN ALGORITHME-----------------------------------------------
// {Ci} est l'ensemble de tous les centres exclu le centre l.
```

Dans le cas du FeF_3, un exemple de structure générée est illustré sur la figure 2.9. Il correspond à la phase rhomboédrique, les autres phases peuvent s'obtenir de la même manière. En particulier, dans le cas de la phase cubique que nous avons introduite, il suffira de prendre la matrice MBase unitaire.

Après avoir construit les échantillons de simulation, il est important de déterminer et de quantifier des différents paramètres énergétiques qui traduisent le couplage entre atomes dans la molécule de FeF_3.

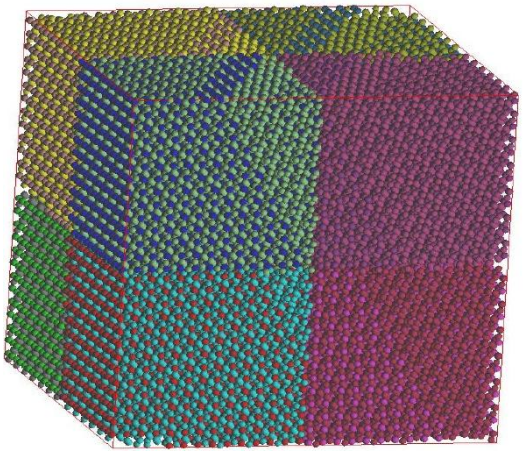


FIG. 2.9 – *Exemple de structure générée avec le procédé de Voronoï. Dans cet exemple, le nombre de centre est 8 et les angles d'Euler sont tous nuls*

6 Modélisation du trifluorure de fer

6.1 Détermination des potentiels phénoménologiques du FeF_3

Historiquement, nous étions partis sur la base de la modélisation de la phase cubique du FeF_3 car n'ayant pas eu de données expérimentales pour modéliser les différentes interactions dans la structure rhomboédrique. De plus, un calcul *ab initio* pour obtenir par exemple le module de compressibilité qui nous aurait aidé à remonter aux différentes interactions était à proscrire ; le code utilisé (Wien2k) ne pouvant le faire que pour un modèle cubique.
Ce n'est qu'avec l'apparition de l'article de Jorgensen et Smith [45] en fin 2006 et donc nous n'avons eu accès qu'en 2008 que nous sommes retournés dans le modèle rhomboédrique qui est celui synthétisé en laboratoire. Dans cet article, les auteurs ont pu déterminer expérimentalement la valeur du module de compressibilité du r-FeF_3 ainsi que la variation des paramètres de mailles et de l'angle de superéchange sous différentes pressions.
Nous avons utilisé ce module de compressibilité pour remonter aux différentes interactions que nous avons utilisé dans la suite. Dans ce paragraphe, nous introduisons très sommairement la notion de liaison entre les atomes dans une molécule, puis nous donnons les valeurs énergétiques des différents coefficients de liaison dans les phases cubique et rhomboédrique du FeF_3.

6.1.1 Différentes interactions dans les composés ioniques : cas du FeF_3

Lorsqu'un alliage est composé de deux éléments avec des électronégativités différentes, comme c'est le cas pour le FeF_3, il est nécessaire de le traiter comme un solide ionique. L'implication est que, suite au transfert de charge d'un élément à l'autre, le terme dominant dans les forces de liaison est l'attraction coulombienne entre les charges opposées. De tels matériaux sont caractérisés par des structures denses ne présentant pas des liaisons directionnelles.
Lorsqu'on veut construire un champ de force pour les matériaux ioniques, le point de départ, comme il en est de même pour tous les systèmes, est de supposer que l'énergie totale, U_{tot} peut être décomposée en une somme de plusieurs termes d'interactions entre un nombre différents d'atomes :

$$U_{tot} = \frac{1}{2!}\sum_i\sum_j U_{ij} + \frac{1}{3!}\sum_i\sum_j\sum_k U_{ijk} + \frac{1}{4!}\sum_i\sum_j\sum_k\sum_l U_{ijkl} + ... \qquad (2.1)$$

où U_{ij} est l'énergie d'interaction entre une paire d'atomes, i et j, appelée communément énergie d'interaction de paire ; U_{ijk} est le terme d'interaction entre un triplet d'atomes (i, j, k) avec les liaisons $i - j$, $j - k$ et $i - k$. Il en est de même pour les termes d'ordre supérieur. Notons que l'inverse du factoriel est nécessaire devant chaque terme pour éviter un comptage multiple.
En principe, la décomposition précédente devient de plus en plus exacte lorsqu'un maximum de terme d'interaction est pris en compte. Mais en pratique, il est nécessaire de tronquer la série à un certain point. Pour la plupart des matériaux ioniques, il est souvent suffisant de se limiter au seul terme d'interaction de paire [46].
Pour un solide ionique composé d'anions et de cations dont les densités d'électrons sont gelées, (considération la plus simple possible), les interactions physiques en présence peuvent être facilement calculées. En effet, on aura tout simplement une attraction coulombienne entre ions de charges opposées et bien sûr une force répulsive entre ions de même charge. Partant du fait que les ions sont arrangés de sorte que les voisins les plus proches soient de charges opposés, on aura une très grande énergie d'attraction qui va tendre à contracter le solide dans le but de minimiser l'énergie. Pour qu'un équilibre structural soit possible, il doit nécessairement exister une force répulsive pour contrebalancer la force d'attraction. On peut donc décomposer l'énergie d'interaction de paire comme suit :

$$U_{ij} = U_{ij}^{Coulomb} + U_{ij}^{courte-portée} \qquad (2.2)$$

Bien que des ions sphériques aient des densités de charges sphériques, il est souvent convenable de les traiter comme des charges ponctuelles (ce qui veut dire que toute

leur charge est située au centre du noyau). Avec cette approximation, la force d'interaction électrostatique entre deux particules chargées est donnée tout simplement par la loi de Coulomb :

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}} \tag{2.3}$$

Avec cette approximation, la source d'erreur dans l'évaluation de l'énergie d'interaction peut uniquement provenir des termes d'interactions de courte portée qui s'évaluent non pas sur par un calcul théorique direct, mais par une procédure d'ajustement.

6.1.1.1 L'énergie d'interactions électrostatiques. Pour les solides ioniques, l'énergie électrostatique, est non seulement le terme énergétique dominant, mais aussi le plus difficile à évaluer. Si on considère que l'énergie électrostatique est la somme sur toutes les paires d'interactions y compris les images de la cellule unité (dans le cas des conditions aux limites périodiques), la difficulté proviendra du fait que le calcul doit être tronqué à une certaine distance. Malheureusement, cette sommation est l'exemple typique d'une série qui ne converge que sous certaines conditions. En effet, la somme dépend de la manière donc la troncature est faite. La raison de cette dépendance peut être comprise en considérant les interactions d'un seul ion avec les autres ions sur un rayon donné r (rayon de coupure). La convergence de l'énergie d'interaction, U_{tot}^r, est donnée par le nombre d'interactions, N_r, multiplié par la valeur de l'interaction U^r

$$U_{tot}^r = \sum_r N_r U^r \tag{2.4}$$

Lorsque r croît, le nombre d'interactions augmente proportionnellement à l'aire de la surface de la sphère délimitée par le rayon de coupure ($N_r \alpha 4\pi r^2$) alors que l'interaction elle-même décroît seulement comme l'inverse de r, comme on l'a montré précédemment. Par conséquent, la valeur de l'énergie électrostatique croît avec le rayon de coupure [47].

On peut donc dire que l'énergie électrostatique d'un système dépend de l'état macroscopique du cristal à cause des effets à longue portée du champ coulombien. En d'autres termes, ce n'est pas simplement une propriété interne du cristal, car en général, elle dépend aussi de la nature des surfaces et de la morphologie du cristal. Pour définir efficacement une énergie électrostatique utile pour la simulation des systèmes ioniques, il est convenable d'imposer les deux conditions suivantes lors de la sommation des termes coulombiens :

1. La somme de toutes les charges dans le système doit être nulle :

$$\sum_i q_i = 0 \tag{2.5}$$

2. Le moment dipolaire total du système dans toutes les directions doit être nul :

$$\mu_x = \mu_y = \mu_z = 0 \tag{2.6}$$

Si ces deux conditions sont satisfaites, l'énergie électrostatique du système convergera vers la même valeur chaque fois que le rayon de coupure sera incrémenté.
Cependant il n'est pas toujours facile de vérifier ces deux conditions, raison pour laquelle des techniques telles que la somme d'Ewald et des multipôles rapides (Fast Multipole Method) ont été développées afin de surmonter le problème.

6.1.1.2 Énergie des interactions non électrostatiques Bien que l'énergie électrostatique soit prépondérante dans l'énergie du système, les contributions non coulombiennes sont très importantes car elles permettent de déterminer la position et la forme de l'énergie minimale. Rappelons que c'est l'énergie répulsive à courte portée qui est non coulombienne et qui contrecarre l'attraction coulombienne (à faible distance) afin d'éviter l'interpénétration des particules. Plusieurs travaux ont été effectués dans le but de trouver la forme du potentiel associé, qui naturellement est fonction du matériau à l'étude [48, 49].
En général, ces potentiels sont constitués d'un terme sous forme exponentielle et d'un terme en puissance inverse de la distance. Les plus utilisés sont :

1. les potentiels de type Lennard-Jones :

$$U_{ij}^{courte-portée} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^m} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^n}, \tag{2.7}$$

2. le potentiel de Buckingham :

$$U_{ij}^{courte-portée} = A\exp(-\frac{r_{ij}}{\rho}) - \frac{C}{r_{ij}^6} \tag{2.8}$$

Le potentiel de Lennard-Jones s'utilise généralement avec les valeurs des exposants m et n respectivement égales à 12 et 6.
Il est très important de comprendre l'origine des interactions de courte portée et les différentes formes qui peuvent être utilisées pour les décrire car la validation des résultats de simulation est amplement tributaire de l'exactitude de ces termes. Les distributions de charge de deux atomes adjacents sont capables de se recouvrir s'ils

sont rapprochés très près l'un de l'autre. Ce rapprochement crée deux interactions répulsives qui peuvent, si la distance entre ces deux atomes devient suffisamment petite engendrer une force totale entre eux qui serait alors répulsive même si les deux atomes sont de charges opposées. Les deux termes sont : le terme de Pauli qui résulte du principe d'exclusion de Pauli et le terme de répulsion nucléaire. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique. Lors du recouvrement des nuages électroniques, afin que le principe de Pauli soit satisfait, l'état fondamental d'une distribution de charge d'un électron est obligé d'occuper un état d'énergie supérieur, ce qui crée une augmentation de l'énergie électronique. Cette augmentation de l'énergie engendre une répulsion.
A de faibles distances internucléaires (mais plus grandes que celles requises pour la répulsion mentionnée plus haut), il existe aussi une force attractive : l'interaction de Van der Waals – London. C'est une force relativement faible qui naît de la génération spontanée des dipôles induits sur chacune des espèces en interaction, tel que postulé par Debye. Avec l'aide de la mécanique quantique, London a pu déterminer l'expression générale de cette attraction qui survient à cause du mouvement des électrons [46, 47]. Dans le cas des atomes identiques cette force varie proportionnellement à r^{-6}. Bien que ce phénomène soit purement quantique, la dépendance en r^{-6} est obtenue de l'électrostatique classique. Il est à noter que cette force est reliée à la polarisation des ions ; c'est pourquoi elle n'est généralement pas considérée pour les interactions cations-cations car ceux-ci tendent à être petits et de ce fait impolarisables.
Dans notre travail, nous allons nous intéresser uniquement aux matériaux cubiques à très forte ionicité. Ces types de matériaux sont relativement isotropes et seules les interactions de paires sont considérées. C'est dans ce cadre que nous allons discuter des formes des potentiels de paires de courtes portées. La combinaison du terme coulombien avec un terme d'interaction de courte portée fût introduite pour la première fois par Born et Landé $\phi_{ij} = \frac{b}{r^n}$, où b et n sont des constantes choisies pour reproduire la distance d'équilibre interionique et r est la distance entre les atomes. Dans les premiers travaux utilisant ce modèle n est approximativement égal à 9. Cette forme fut ensuite améliorée pour tenir compte de certains principes de la mécanique quantique par Born et Mayer avec l'introduction d'un potentiel répulsif à courte portée de la forme : $\phi_{ij} = A \exp(-\frac{r}{\rho})$.
A ce stade, Born et Mayer ont aussi ajouté un terme attractif pour tenir compte des interactions de Van der Waals. Ce terme doit alors varier en $\frac{C}{r^6}$ pour être en accord avec les travaux de Van der Waals, London et Margeneau ; C est alors un paramètre ajustable.
La combinaison du terme répulsif et du terme attractif de Van der Waals conduit à

l'équation aux potentiels de type Lennard-Jones :

$$\phi_{ij} = -\frac{C}{r^6} + \frac{b}{r^n} \tag{2.9}$$

Cette équation fut alors résolue pour plusieurs valeurs de b et C et différentes valeurs de n, allant de 9 à 14.
Dans les calculs actuels, la valeur de n est 12, et les potentiels correspondants sont très adaptés pour le calcul des propriétés des gaz et des liquides. Dans notre travail, seuls les solides ioniques sont considérés et l'utilisation des potentiels de type Lennard-Jones est donc inadaptée. Si le terme répulsif de courte portée dont la forme est en exponentiel est combiné avec le potentiel de Van der Waals, on obtient le potentiel dit de **Buckingham** [50, 51].

$$\phi_{ij} = A\exp(-\frac{r_{ij}}{\rho}) - \frac{c}{r^6} \tag{2.10}$$

où A , c et ρ sont des paramètres ajustables dont l'exactitude des valeurs conditionne les résultats de la simulation. Dans la suite, nous décrirons la méthode qui nous a permis d'obtenir ces valeurs.
Une représentation simple des potentiels de paires est donnée par la figure 2.10

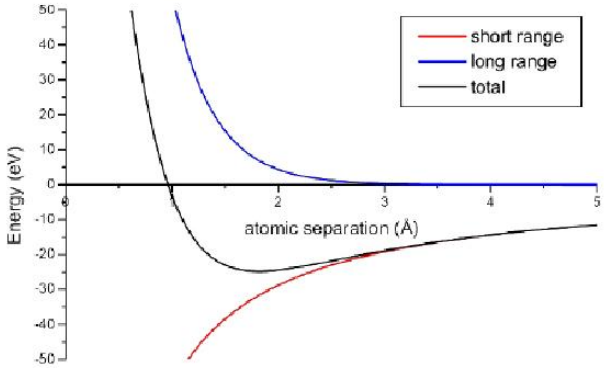


FIG. 2.10 – *Forme générale des potentiels de paire* [46]

6.1.2 Description du Calcul des interactions à courte portée

La justesse des calculs décrits dans cette thèse dépend fortement de la qualité des interactions de courte portée. Il est donc essentiel que ces termes soient calculés minutieusement afin d'éviter toute ambiguïté dans nos résultats. Il existe principalement deux méthodes pour obtenir ces potentiels : le calcul direct et les méthodes

empiriques.
L'ajustement empirique des potentiels consiste à varier les paramètres de courte portée jusqu'à ce que les propriétés structurales du réseau soient en accord avec les résultats expérimentaux. Les potentiels sont alors choisis de manière à reproduire au mieux une variété de propriétés telles que : les constantes élastiques, les constantes diélectriques, ainsi que les énergies de réseau. Pour l'ajustement, chacune de ces propriétés peut être choisie, et ce en combinaison avec la structure du cristal.
Les valeurs initiales des paramètres sont sélectionnées et ajustées systématiquement par la méthode des moindres carrés :

$$F = \sum |f_{observée} - f_{calculée}|^2 \tag{2.11}$$

Cet ajustement se fait continuellement jusqu'à ce que la différence de l'équation précédente soit inférieure à une valeur minimale fixée au préalable.
L'avantage de cette méthode porte aussi bien sur sa simplicité relative que son habilité à décrire le comportement complet d'une assemblée d'atomes. Le calcul direct fait intervenir plusieurs méthodes toutes basées sur la mécanique quantique.
En utilisant les méthodes du type "gaz électrons" ou les calculs *ab initio*, les positions ioniques sont systématiquement variées pour reproduire l'énergie potentielle de surface qui est une fonction des positions ioniques. Les paramètres du potentiel inter-ionique sont alors ajustés afin de reproduire au mieux cette énergie de surface.

6.1.3 Calcul des paramètres du potentiel de Buckingham

Nous décrivons dans la suite la procédure qui nous permet d'avoir l'énergie du système et les tests nécessaires pour vérifier son efficacité. Comme nous l'avons dit dans les paragraphes précédents, nous avons associé deux méthodes pour déterminer les paramètres énergétiques. Dans un premier temps, il a fallu déterminer certaines propriétés mécaniques du système (module de compressibilité), et ensuite les coefficients du terme d'interaction à courte portée (potentiel de Buckingham).

6.1.3.1 Module de compressibilité du trifluorure de fer : Calcul *ab initio*

Dans les matériaux nanostructurés et dans les matériaux en général, plusieurs paramètres tels que la température, la pression, la structure, la composition, le degré d'ordre ou de désordre déterminent leurs propriétés. Cette grande variété de paramètres requièrt différentes descriptions et donc différentes lois physiques allant du continu à la mécanique quantique. Dans cette partie nous en donnerons une brève description à l'échelle atomique, en commençant par un cristal parfait étudié à tem-

pérature nulle.
La mécanique quantique gouverne la structure électronique qui est responsable des propriétés telles que la stabilité relative, les liaisons chimiques, la relaxation des atomes, les transitions de phases, les propriétés électriques, mécaniques, optiques, magnétiques. Les calculs basés sur les premiers principes se font grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory). Selon ce principe, le problème d'interaction à plusieurs corps entre électrons et noyaux se réduit en une série d'équation à un électron, plus connue sous le nom d'équations de Kohn-Sham (KS). Pour la solution des équations de KS, plusieurs méthodes ont été développées parmi lesquelles la méthode dite des «ondes planes augmentées linéarisées» LAPW (Linearized-Augmented-Plane-Wave) qui est l'une des plus utilisées [52].
Le code WIEN2K [53, 54] que nous avons utilisé pour déterminer le module de compressibilité du FeF_3 est basé sur cette méthode. Il est mondialement utilisé pour la détermination des propriétés des cristaux à l'échelle atomique. Les propriétés élastiques d'un cristal peuvent être obtenues en déformant la cellule unité soit sous une pression hydrostatique (c'est-à-dire en variant le volume) ou en appliquant une contrainte. Dans ce processus, les atomes doivent changer de position, mais peuvent être ramenés à l'équilibre par l'action des forces agissant sur eux. A partir d'une série de contraintes sur le réseau, le potentiel correspondant à la structure de bande totale du réseau est évalué. On peut ainsi obtenir le volume d'équilibre, les constantes élastiques etc.... De nos jours, les calculs de ce type ne peuvent être réalisés (sur des machines suffisamment puissantes) que pour des systèmes contenant environ 100 atomes par cellule. C'est pour cette raison que nous avons utilisé la DFT uniquement pour trouver certains paramètres cruciaux qui sont nécessaires pour l'étude du système à des échelles plus grandes. Elle nous a donc permis d'obtenir le module de compressibilité qui sera utilisé par la suite pour déterminer les paramètres énergétiques de la phase cubique du FeF_3.

6.1.3.2 Calcul des constantes élastiques. Lorsqu'on est en mesure de déterminer l'énergie d'un cristal à différents volumes, on peut déterminer dans le cas général ses constantes élastiques en procédant comme suit : On suppose que E^0_{tot} soit l'énergie totale initiale d'un cristal obtenue d'après la méthode précédente et que V_o soit son volume. En déformant le cristal, l'énergie totale de l'état déformé peut s'exprimer par :

$$E_{tot} = P(V - V_0) + \phi_{élast} \tag{2.12}$$

où V est le volume du cristal déformé, $\phi_{élast}$ est l'énergie cinétique et P la pression définie par

$$P = -\frac{\partial E^0_{tot}}{\partial V} \tag{2.13}$$

Au premier ordre, les paramètres du réseau déformé sont reliés à ceux du réseau initial par $I + \varepsilon$ où I est la matrice identité et ε le tenseur de contrainte.
D'après la loi de Hooke, les constantes élastiques C_{ijkl} sont définies en utilisant le développement au second ordre de l'énergie élastique.

$$\phi_{élast} = \frac{V}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \tag{2.14}$$

ou encore en utilisant la notation simplifiée

$$\phi_{élast} = \frac{V}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \tag{2.15}$$

Le terme $V - V_0$ de la première équation est linéaire par rapport à la contrainte, c'est-à-dire que

$$V - V_0 = V_0 Tr(\varepsilon) = V_0 \sum_{i=0}^{3} \varepsilon_i \tag{2.16}$$

Il est donc possible d'obtenir les constantes élastiques à partir de la dérivée seconde de E^0_{tot}

$$P = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \tag{2.17}$$

Nous avons regroupé dans le tableau 2.3 les paramètres de la phase cubique du FeF_3 nécessaires pour le calcul dans WIEN2K et la valeur du module de compressibilité obtenu.
Le calcul se fait en choisissant :

- le mode de traitement des électrons de cœur : relativiste
- le type de réseau : cubique (r-FeF_3)
- les paramètres du réseau ...
- spécifier les atomes, F, Fe, avec leur numéro atomique Z, le rayon de la sphère RMT ainsi que les positions atomiques dans la cellule unitaire.

Titre	FeF_3			
Type de réseau	Rhombo/Cubique			
Paramètres du réseau	distances	a	b	c
	angles	α	β	γ
Atome 1	Fe	Z = 26	RMT =2,500	
Position atome 1	Fe	x=0,00	y=0,00	z=0,00
Atome 2	F	Z = 9	RMT =2,500	
Position atome 2	F	x=0,50	y=0,50	z=0,50

TAB. 2.3 – *Paramètres d'entrée pour Wien2K (phase cubique)*

Nous rappelons dans le tableau 2.4 les différentes caractéristiques des phases de trifluorure de fer utilisées. Avec cette démarche nous avons pu déterminer le module

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(°)$	$\beta(°)$	$\gamma(°)$	Ref
Rhomboédrique	5,362	5,362	5,362	57,94	57,94	57,94	[4] (*)
Pseudo-cubique	3,785	3,785	3,785	90,00	90,00	90,00	
Rayon ionique du fer (3+)	0,064 nm						[55]
Rayon ionique du fluor (1-)	0,136 nm						[56]

TAB. 2.4 – *Paramètres de maille des phases rhomboédrique et pseudo-cubique du FeF_3 et différents rayons ioniques.* (*) dans le système trigonal (167)

de compressibilité pour la phase cubique qui est de **120 GPa** et les différents tests effectués avec cette valeur ont été très concluants. Cependant cette valeur du module de compressibilité reste très grande par rapport à celle obtenue par Jorgensen et al qui est **14 GPa** ; soit environ 1/9 de la valeur du cubique. Nous n'avons pas d'indications sur la valeur expérimentale dans le cubique, mais cette différence reste assez intrigante malgré le fait que les différentes valeurs se trouvent être adaptées chacune pour son modèle
Nous n'avons pas pu trouver une explication plausible car le module de compressibilité donné par Jorgensen et al ne convient pas non plus pour le cubique. Nous sommes donc parti sur la base des modules de compressibilité de 120 et 14 respectivement pour les modèles cubique et rhomboédrique.

6.2 Choix des paramètres énergétiques : calcul GULP

La puissance des ordinateurs fait en sorte que de nos jours, il est possible de modéliser des systèmes qui quelques années plus tôt étaient inaccessibles. Par exemple, des simulations atomistiques ont été récemment utilisées en biologie pour déterminer la structure des protéines assez complexes. Les simulations atomistiques peuvent être classées en deux catégories : les simulations atomistiques classiques (basées sur la mécanique Newtonienne) et les simulations quantiques. Nous nous intéresserons davantage aux simulations classiques qui bien que moins précises que les simulations quantiques, offrent la possibilité de traiter d'un nombre d'atomes bien plus élevé.
Les premières simulations atomistiques classiques sont à notre connaissance celles menées par Boswara et Lidiard qui ont pu déterminer l'énergie de formation des défauts de Schottky dans des structures de type $NaCl$ [55]. La plupart de ces calculs portent sur des cristaux à très forte ionicité au lieu des matériaux simples. Les métaux de transitions ont été par la suite étudiés dans les années 1970, en utilisant la

même méthodologie. Les laboratoires Harwell ont aussi mené d'importants travaux en simulation atomistique, portant sur les énergies de défauts des composés UO_2 aussi bien que sur le comportement des produits de fission [55, 56].
Pour ces simulations, des codes de plus en plus efficaces voient le jour et sont unanimement adoptés dans la plupart des laboratoires de recherche. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer GROMACS (GROningen MAchine for Chemical Simulations) et GULP (General Utility Lattice Program). Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au dernier (GULP) qui nous a permis d'obtenir les paramètres énergétiques du FeF_3.
Après avoir déterminé le module de compressibilité (pour la phase cubique) du FeF_3 avec une méthode plus efficace, mais ne pouvant supporter un grand nombre d'atomes (calcul *ab initio*), nous allons utiliser ce module pour déterminer les coefficients intervenant dans la représentation de l'énergie à courte portée (énergie de paire de Buckingham et de Buckingham4 le cas échéant).
Nous avons décrit dans les paragraphes précédents les différentes formes d'énergie pour les systèmes ioniques. Dans le cas FeF_3, nous avons typiquement quatre types d'interactions. En plus du potentiel Coulombien qui s'applique pour toutes les interactions, nous avons les interactions du type F-Fe, modélisées par le potentiel de Buckingham, F-F modélisées par le potentiel de Buckingham ou de Buckingham d'ordre 4 suivant les cas. Nous avons précisé que les potentiels de paires du type cation-cation pouvaient être négligées.
GULP est un programme écrit par Julian Gales [57] pour la simulation des propriétés des matériaux à 1, 2 ou 3 dimensions. Il intègre une base de données en ce qui concerne les potentiels atomiques et les caractéristiques structurales des matériaux. Lorsqu'on dispose du motif, des positions atomiques, le programme est capable de nous fournir la structure la plus stable énergétiquement avec une évaluation des paramètres du potentiel de paire entre les différents atomes. En plus de l'ajustement de ces paramètres, le programme GULP est aussi capable de traiter et de calculer les propriétés physiques du système.
GULP qui dispose dans sa bibliothèque d'un certain nombre de potentiels interatomiques ne contient cependant pas les potentiels du composé FeF_3. Le module de compressibilité calculé pour le modèle cubique et celui Jorgensen et al pour le modèle rhomboédrique sont introduits comme paramètres d'entrées au programme GULP afin de lui donner un maximum d'information sur la structure dont on veut connaître les coefficients d'énergie de paire.
Comme nous l'avons précisé dans les paragraphes précédents, le potentiel de Buckingham est un potentiel à courte portée qui est formé d'un terme de répulsion dû au principe de Pauli qui a une forme exponentielle et un terme attractif variant en

r^{-6}.

Le potentiel de Buckingham 4 contient en plus du terme de répulsion de forme exponentielle, un terme en polynôme de degré 5 qui traduit la décroissance du potentiel entre le minimum de l'énergie les plus petites distances r_{min} et le premier rayon de coupure r_{c1}, un terme en polynôme de degré 3 qui traduit la croissance du potentiel entre le minimum et le second rayon de coupure r_{c2} et bien entendu le terme d'attraction variant en r^{-6} qui agit entre r_{c2} et le rayon maximal r_{max}.

Nous avons pris comme rayon de coupure général r_{max} égal à 12,00 Å et nous l'avons adopté après avoir vérifié qu'un rayon plus grand n'avait aucune influence sur les résultats. D'après les résultats de l'ajustement obtenu avec GULP, le premier rayon de coupure r_{c1} est de 2,00 Å, le second, r_{c2} est de 3,03 Å alors que le rayon minimum, r_{min}, est à 2,79 Å ; on obtient ainsi quatre intervalles pour la description de l'énergie.

La convergence des paramètres du potentiel de Buckingham est tellement rapide pour le modèle rhomboédrique qu'il devient inutile d'évaluer le potentiel de Buckingham 4 dont la contribution est négligeable. Pour le modèle cubique par contre, ce potentiel est nécessaire pour l'ajustement et permet d'assurer la stabilité du cristal. L'équation 1.18 et le tableau 2.5 regroupent les formes générales et les valeurs des coefficients utilisées.

$$U_{ij} = \begin{cases} A\exp(-\frac{r_{ij}}{\rho}) & \text{pour } r_0 < r_{ij} < r_{c1} \\ a_0 + a_1 r_{ij} + a_2 r_{ij}^2 + a_3 r_{ij}^3 + a_4 r_{ij}^4 + a_5 r_{ij}^5 & \text{pour } r_{c1} < r_{ij} < r_{min} \\ b_0 + b_1 r_{ij} + b_2 r_{ij}^2 + b_3 r_{ij}^3 & \text{pour } r_{min} < r_{ij} < r_{c2} \\ \frac{-C}{r_{ij}^6} \text{pour } r_{c2} < r_{ij} < r_{max} & \end{cases} \tag{2.18}$$

avec :

r_0 (Å)	r_{c1} (Å)	r_{min} (Å)	r_{c2} (Å)	r_{max} (Å)
0,00	2,00	2,79	3,031	12,00

TAB. 2.5 – *Valeurs des différents rayons de coupure*

Nous avons déterminé les paramètres A, ρ, C, a_i et b_i pour le modèle pseudo-cubique et A, ρ, C, pour le modèle rhomboédrique. les valeurs obtenues sont consignées dans les tableaux 6.2 et 2.8.

Modèle cubique :

Dans le tableau 6.2 les unités sont les suivantes : A en Å, C en eVÅ^{-6}, ρ en Å^{-1},a$_i$ et b_i en eVÅ^{-i}

Modèle rhomboédrique :

	A	ρ	C	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	b_0	b_1	b_2	b_3
Buck	991,4	0,298	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Buck4	416,7	0,275	15,8	144,7	-289,2	233,1	-94,2	19,1	-1,5	-1,5	-9,6	3,2	-0,3

TAB. 2.6 – *Valeurs des coefficients des potentiels de Buckingham et Buckingham 4 obtenus avec GULP pour le modèle cubique*

	A (Å)	ρ ($Å^{-1}$)	C ($eVÅ^{-6}$)
Fe - F	2332,403	0,246	0,000
F - F	6242,496	0,274	8,817

TAB. 2.7 – *Valeurs des coefficients des potentiels de Buckingham obtenues avec GULP pour le modèle Rhomboédrique. Le rayon minimum est 0,25 Å*

6.3 Test des paramètres énergétiques obtenus

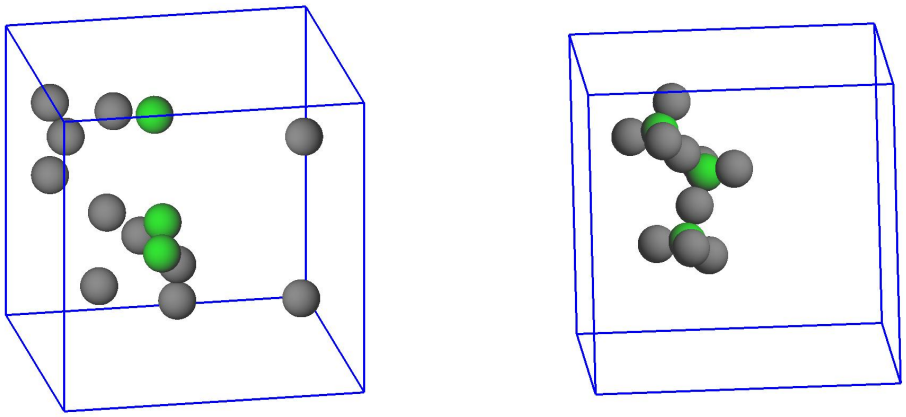
Dans le but de vérifier l'exactitude des paramètres énergétiques obtenus par ajustement, plusieurs tests ont été effectués. Ces tests portent sur :

- la compression et la dilatation d'un cristal parfait de FeF_3,
- les distances et angles dans le trimère,
- le mouvement des atomes périphériques et
- la reconstitution d'un cristal parfait à partir de deux blocs cristallins de FeF_3.

Ces tests réalisés sur les deux modèles donnent des résultats assez similaires qui sont du reste en accord avec les lois de la physique. Ils sont réalisés en utilisant un programme basé sur l'algorithme de Monte Carlo.

6.3.1 distances dans le trimère

Le test sur le trimère est sûrement l'un des plus importants pour valider les paramètres énergétiques. Partant d'un système avec trois atomes de fer et un nombre d'atomes de fluor au moins supérieur à la stœchiométrie, on recherche la configuration d'énergie la plus basse adoptée par le système. les distances entre atomes sont alors évaluées, puis comparées aux distances obtenues expérimentalement. La figure 2.11 montre les configurations initiales et finales obtenues aussi bien avec les paramètres du modèle cubique qu'avec ceux du modèle rhomboédrique. Les positions atomiques à l'intérieur de la boîte de simulation sont en conformité avec les lois de la thermodynamique qui prévoient une configuration planaire des atomes.
Le tableau 2.8 donne les distances obtenues dans les trimères des deux phases comparées à celle trouvée expérimentalement. Nous pouvons, au regard de ces résultats, adopter les paramètres moyennant une marge d'erreur d'environ 5%. Pour un ap-



(a) (b)

FIG. 2.11 – *Trimère du FeF_3, les distances et angles sont à 5% près conforment aux résultats expérimentaux. (a) : état initial, (b) : état final*

	Fe-F (Å)	Erreur (%)
Rhomboédrique	1.72	4
Pseudo-cubique	1.81	5
Expérimental (monomère)	1.76	-

TAB. 2.8 – *Distances Fe-F dans le trimère pour les deux phases, l'erreur est évaluée par rapport à la valeur expérimentale obtenue pour le monomère*

profondissement sur les valeurs des distances F - Fe dans le monomère FeF_3 voir par exemple [58] qui regroupe toutes les valeurs théoriques et expérimentales proposées dans la littérature.

6.3.2 Compression dilatation d'un cristal parfait de FeF_3

La compression et la dilatation du cristal a pour but de vérifier que les paramètres obtenus pour l'énergie reproduisent bien le paramètre de maille du système. Comprimer ou dilater un cristal ionique conduit à la variation de son énergie, celle-ci étant minimale pour un coefficient de dilatation égale à l'unité.
Dans le cas du FeF_3, nous avons réalisé ce test pour nous assurer de la validité des paramètres de l'énergie de Buckingham qui sont obtenus par une méthode de moindres carrés.
Sur un échantillon de 4000 atomes (soit 1000 atomes de Fe et 3000 atomes de F)

aussi bien pour le modèle cubique que rhomboédrique, nous avons fait varier le paramètre de maille (a) de α a où α varie dans l'intervalle [0.7, 2.5], en évaluant à chaque fois l'énergie du système.
Le résultat obtenu et représenté sur la figure 2.12, donne l'énergie relative en fonction du coefficient de dilatation/compression.
On peut remarquer que pour une compression, l'énergie du système augmente de manière très significative, ceci est dû en particulier à la prédominance du terme coulombien. Elle atteint ensuite une valeur minimale pour α voisin de 1. Le fait que cette valeur ne soit pas exactement égale à 1 n'est guère surprenant. En effet l'état d'énergie la plus basse obtenue lors de ces essais ne représente pas l'état d'équilibre du système.

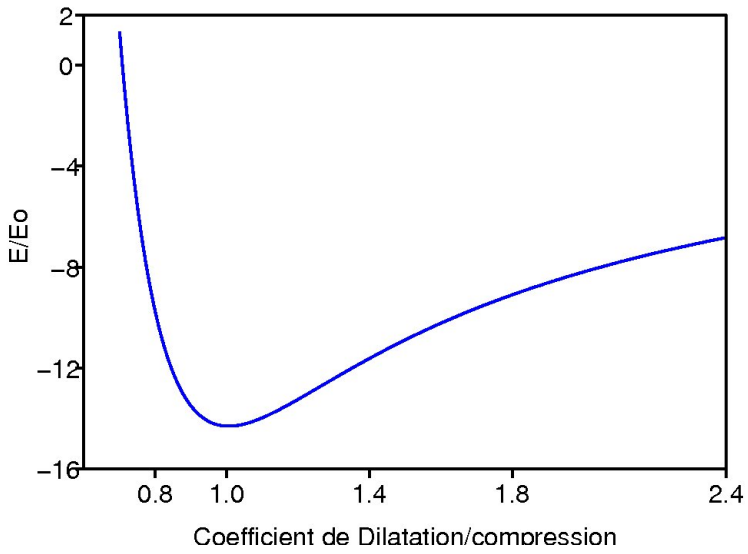


FIG. 2.12 – *Évolution de l'énergie relative d'un échantillons de 4000 Atomes de FeF_3 en fonction du coefficient de compression (ou de dilatation) Dans le cas d'un cristal à l'équilibre thermodynamique, le minimum d'énergie doit être obtenu pour une valeur du coefficient égale à 1. reproduisant ainsi le paramètre de maille du système.*

6.3.3 Mouvement des atomes périphériques

Le fait d'avoir des bons paramètres énergétiques n'implique pas obligatoirement que la structure créée se prêtera bien à une expérience de simulation numérique. Dans les précédentes tentatives de modélisation des nanostructures de FeF_3 et de GaF_3, [59] la principale difficulté a été de pouvoir stabiliser la structure par suite du mouvement des atomes. Toute tentative de relaxation du cristal formé conduisait à l'évaporation des atomes de la surface du cristal. Cette instabilité peut avoir

plusieurs causes : choix inadéquat du type d'énergie pour le système, mauvaise évaluation des paramètres de l'énergie, taille du système trop petite (de telle sorte que tous les atomes se trouvent à la surface) ou alors mauvais processus de relaxation. Dans notre travail, nous avons testé la portée de nos paramètres énergétiques en considérant les mêmes échantillons d'atomes que dans l'étape précédente, c'est à dire 4000 atomes. Nous avons procédé à la relaxation des atomes de surface en restant dans un intervalle de températures assez raisonnable où le système ne peut pas entrer en fusion. Le résultat obtenu dans ce cas a été la stabilisation des atomes de surface : chaque atome restant sur son octaèdre d'origine.
Nous avons par la suite, réalisé la même expérience en commençant par une température assez élevée de sorte a avoir les atomes libres à la surface de la boite de simulation. Après relaxation, on a observé une reconstruction d'octaèdre à la surface du cristal. Ce résultat a permis de conclure que les paramètres énergétiques obtenus pour les deux modèles (cubique et rhomboédrique) assurent la stabilité du cristal et favorisent l'organisation octaédrique des atomes. De plus, la stabilité de la structure obtenue nous rassure sur l'utilisation de l'unique potentiel de Buckingham pour la description des interactions F-F dans le modèle rhomboédrique, l'avantage indirect étant un gain de temps machine lors de nos calculs.

6.3.4 Reconstitution d'un cristal parfait à partir de deux blocs cristallins de FeF_3

Un autre test pour vérifier l'efficacité de notre énergie consiste à reconstituer par relaxation Monte Carlo, un cristal parfait à partir de deux blocs cristallins non orientés. L'objectif est de vérifier que les paramètres obtenus pour l'énergie favorisent de manière naturelle la formation d'octaèdres et la reconstitution du cristal.
Par une méthode basée sur les cellules de Voronoï (nous y reviendrons dans le chapitre suivant) nous avons construit, pour chacun de nos modèles, deux blocs cristallins de FeF_3 (voir figure 2.13) en se rassurant que les faces en regard se terminent par des plans de fer-fluor d'un côté et fer uniquement de l'autre. Initialement séparés d'une distance assez grande, mais suffisante pour que les atomes adjacents des deux blocs puissent rester en interaction, les blocs sont relaxés par un processus basé sur la méthode de Monte Carlo où tous les mouvement sont permis dans une seule direction. Ce résultat confirme une fois de plus que la forme de notre énergie favorise la reconstruction du cristal.
Nous disposons désormais d'outils fiables pour la modélisation et l'étude des propriétés du trifluorure de fer. Cependant pour éviter une grande dépendance des résultats vis-à-vis des paramètres introduits, il est important de bien choisir les configurations de base tant sur la méthode de relaxation que sur la procédure d'éva-

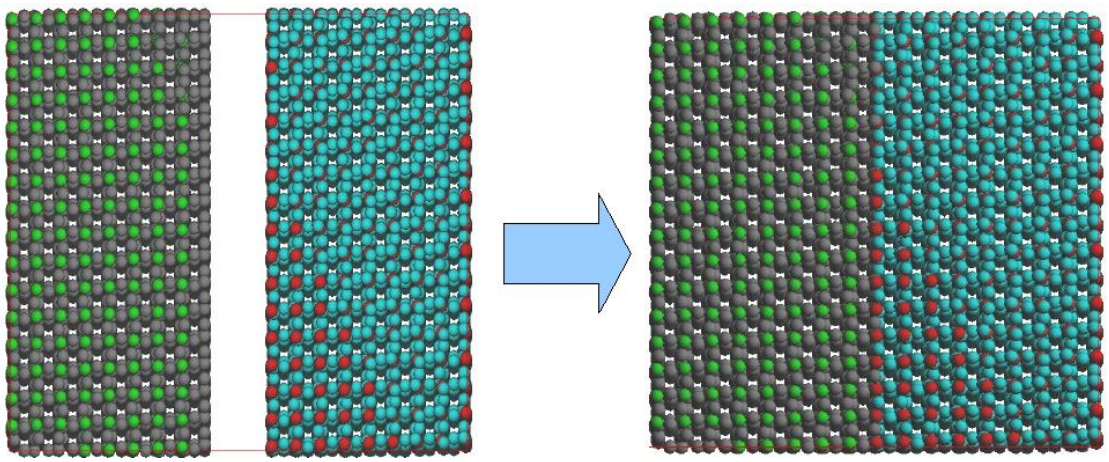


FIG. 2.13 – *Échantillon constitué de deux cristallites avant et après relaxation : le rapprochement se fait par Processus Monte Carlo. A gauche blocs cristallins avant relaxation et à droite cristal unique obtenu après relaxation.*

luation des observables après relaxation. Nous donnons ci-dessous les grandes lignes des configurations adoptées tout au long de notre travail.

7 Choix de la configuration de base

La boîte de simulation de base de dimensions Lx, Ly, Lz, doit être suffisamment grande pour contenir plusieurs cristaux nanométriques et ainsi avoir des contributions dues aux parties cristalline et interfaciale.
Dans la boite, on choisit plusieurs centres de nucléation. Pour chaque centre, on choisit ensuite trois angles d'Euler pour orienter les axes cristallographiques des grains considérés. L'orientation des axes cristallins permet ainsi de simuler plusieurs configurations de polycristaux (non tiltée, tiltée , twisté etc...) correspondant aux nanocristaux obtenus par mécanosynthèse. On fait ensuite croître chaque cristallite à partir de son point de nucléation dans les directions fixées par les vecteurs de base du système cristallin choisi et on arrête la croissance quand les atomes à rajouter sont plus proches d'un autre centre de nucléation que de celui de départ. On obtient ainsi des cellules de Voronoï telles que décrites précédemment.
A ce stade, nous disposons d'un ensemble de polycristaux désorientés dont la structure interfaciale reste physiquement irréaliste ; par exemple, plusieurs atomes se recouvrent et conduisent à des énergies très défavorables.
Afin de rendre l'interface physiquement plus réaliste, plusieurs méthodes sont utilisées et se prêtent aussi bien aux simulations de Dynamique Moléculaire qu'aux simulations Monte Carlo. Il a été prouvé par Grafoute et al [35], que les deux mé-

thodes conduisent aux mêmes résultats.

7.1 Construction de l'état initial : Méthode 1

L'état initial est obtenu après avoir retiré de l'interface grossière les atomes en situations énergétiques les plus défavorables ; typiquement, lorsque la distance entre deux atomes est inférieure à la moitié du paramètre de maille du FeF_3, un atome est enlevé. Le choix de l'atome à supprimer de l'interface reste arbitraire mais il peut être validé *a posteriori* au moyen de la densité à l'interface. Les positions atomiques du système ainsi formé seront relaxées par simulation Monte Carlo [35] ou de dynamique moléculaire [36, 60].

7.2 Construction de l'état initial : Méthode 2

Elle consiste à créer le vide entre les différents grains en enlevant tous les atomes situés à une certaine distance de l'interface. Les grains sont ensuite rapprochés avec une probabilité proportionnelle à leur énergie d'interaction $\Delta E_{ij} = (E_{ij})_{final} - (E_{ij})_{initial}$. Ce déplacement s'effectue en relaxant par Monte Carlo les positions des atomes appartenant aux interfaces. Une description plus poussée de cette méthode est donnée au chapitre 4.

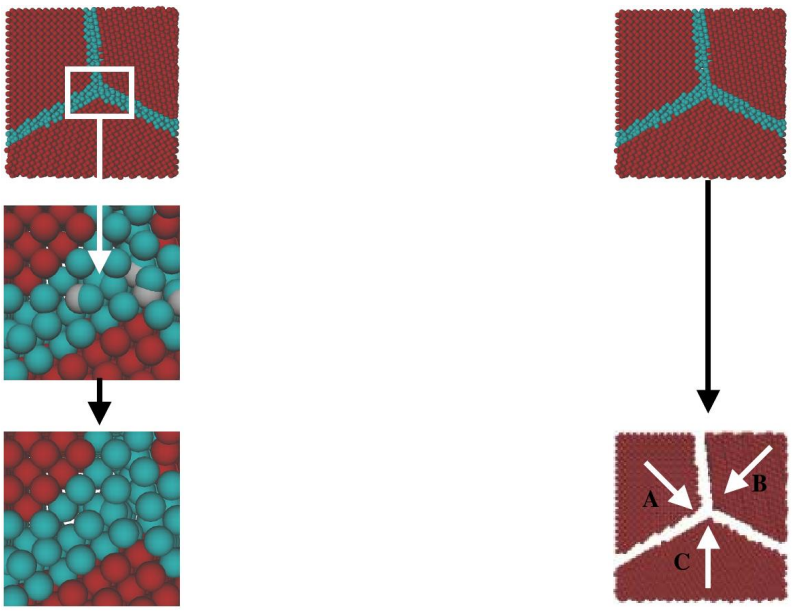


FIG. 2.14 – *Modification des interfaces d'une structure générée par le procédé de Voronoï. Pour le choix de l'état initial, les méthodes 1 (gauche) et 2 (droite) sont décrites dans le texte.*

7.3 Tailles des échantillons et conditions aux limites

Dans les expériences de mécanosynthèse, les résultats obtenus sont le plus souvent une moyenne sur un ensemble de configurations dont les plus en vue sont les suivantes :

- les tailles des nanostructures obtenues ne sont pas uniformes. Lors de la mécanosynthèse, il se forme des nanostructures de tailles différentes et le résultat final n'est qu'une moyenne sur les différentes tailles obtenues. Pour tenir compte de ce facteur lors de nos simulations nous devons construire les échantillons de tailles différentes,
- les angles d'orientation des grains sont *a priori* quelconques, on peut tenir compte de ce facteur en choisissant plusieurs angles d'Euler pour orienter nos cristallites.

Il apparaît ainsi que la taille de l'échantillon, l'orientation des cristallites et les conditions aux limites sont des paramètres importants et leur choix reste très déterminant pour les caractéristiques structurales.
Compte tenu de l'orientation des grains *a priori* quelconque, l'utilisation des conditions aux limites périodiques peut s'avérer difficile à implémenter et conduire dans certains cas à des contraintes artificielles qui faussent totalement les résultats. Il est d'usage de construire des échantillons de grande taille avec des conditions aux limites libres et de s'intéresser uniquement, lors des mesures, aux atomes situés à une certaine distance de la surface de l'échantillon.

7.4 Amplitude de déplacement des atomes

Le passage de la configuration r_i^N à la configuration $r_{j=i+1}^N$ est obtenu en effectuant un déplacement d'un atome au hasard. Ce déplacement vaudra au maximum δr_{max} . Si δr_{max} est choisi trop grand, la tentative sera toujours refusée. En effet, la différence d'énergie entre les deux configurations ΔU_{ij} sera très grande et par conséquent la probabilité d'acceptation P_{ij} proche de zéro. Par contre si δr_{max} est trop petit, la nouvelle configuration aura une énergie très proche de la précédente et sera presque toujours acceptée. L'échantillonnage de l'espace des configurations serait alors très lent. Le choix de δr_{max} est donc le résultat d'un compromis qui conduit à un échantillonnage satisfaisant. Le premier critère de choix est empirique et consiste à obtenir un taux d'acceptation des configurations proposées de l'ordre de 50%. Dans la plupart de simulations Monte Carlo couramment rencontrées dans la littérature cette valeur est généralement prise entre 20 et 50% et conduit à des résultats satisfaisants.

7.5 Technique de relaxation : Algorithme de Metropolis modifié

Comme nous l'avons décrit plus haut, dans la méthode de Monte Carlo, l'objectif est d'atteindre un minimum (en énergie) en passant d'une configuration i à une configuration $i+1$. Une configuration est formée d'un ensemble de sites et le passage se faisant en parcourant l'ensemble des sites. Ce parcours peut se faire de manière régulière ou aléatoire. Lors de la mécanosynthèse, les particules subissent des chocs, ce qui leur fournit une certaine énergie qui est assez élevée à l'interface (zone de choc) et diminue de manière progressive à l'intérieur du système. On peut ainsi s'attendre à ce que loin de la zone de contact, les particules ne subissent que très faiblement l'effet du choc et gardent donc leur structure cristalline.
Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée expérimentalement et tous les résultats sur l'étude de ce phénomène conduisent à la distinction de deux parties : le grain cristallin et la zone interface dont la nature et les propriétés sont intensément étudiés et restent jusqu'à présent très contradictoires.
Pour tenir compte de cette géométrie lors de la simulation, nous avons introduit une fonction de probabilité permettant de choisir les atomes à déplacer en fonction de leur distance à l'interface. Cette loi a l'avantage de :

- conserver une structure cristalline loin de l'interface ;
- réduire le temps de simulation ;
- s'affranchir des conditions aux limites qui pourraient être très difficiles à implémenter dans le cas de plusieurs grains avec les désorientations quelconques.

Ainsi, la probabilité d'un atome d'être soumis à l'algorithme de Metropolis est donnée par :

$$P(x) = \exp(-\alpha x) \tag{2.19}$$

où x représente la distance de l'atome à interface la plus proche et α un paramètre compris entre (0.5 et 2) Å^{-1}. Cette loi de probabilité est simulée par comparaison à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. En considérant l'algorithme de Metropolis où les atomes se déplacent avec la probabilité *P(x)*, on définit ainsi une distribution spatiale entre le cœur des grains «bulk» et la zone interfaciale. Au cœur du joint de grain, les atomes ont une grande probabilité de mouvement alors que très loin de l'interface, ils sont presque «gelés». Thermiquement, on peut dire que dans le joint de grains, la température est très élevée et presque toujours égale à la température initiale ce qui conduit à une grande probabilité de mouvement alors que la température dans la partie cristalline tend vers 0 K, ce qui explique que les atomes soient «gelés». Le système est alors plus désordonné et ce désordre décroît exponentiellement en fonction du paramètre choisi lorsqu'on s'éloigne de l'interface.

Le choix de cette loi nous permet de rendre compte du mécanisme de broyage haute énergie. Il permet en particulier de recuire uniquement l'interface de notre système tout en conservant à longue distance une structure proche de celle du cristal.
Cette technique a été utilisée avec succès dans le cas du fer obtenu par broyage mécanique où il est apparu que le paramètre α qui reste quelque peut arbitraire n'avait que très peu d'influence sur la qualité du résultat [35].
Nous avons implémenté cette technique dans le cas du FeF_3 et nous allons dans la suite présenter les différents résultats en se penchant notamment sur l'influence du paramètre α sur nos résultats.

7.6 Zone d'évaluation des observables

Dans la plupart des simulations numériques usuelles, on utilise des conditions aux limites périodiques pour s'affranchir des effets de bords qui peuvent entraîner une erreur d'interprétation des résultats. Nous avons dit précédemment que compte tenu des orientations *a priori* quelconques des cristallites, l'utilisation de telles conditions de bords s'avère très difficile à implémenter.
Pour faciliter l'analyse de nos résultats tout en évitant les effets de bords, les mesures sont faites à l'intérieur d'une boîte de taille $Lx-3a$, $Ly-3a$, $Lz-3a$ où a représente le paramètre de maille de notre système et Lx, Ly, Lz les dimensions suivant x, y, z de la boîte de simulation initiale. Avec cette condition, il devient important de considérer dès le départ un échantillon de taille suffisamment grande susceptible de nous permettre de travailler avec un nombre représentatif ($\approx 10^5$) après la restriction.
Sur la figure 2.15, nous présentons un exemple de boîte de simulation, dans laquelle nous avons enlevé certains atomes d'après la procédure décrite ci-dessus.

8 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire le matériau modèle qui est le FeF_3, de donner ses principales caractéristiques et de présenter la procédure d'obtention des poudres nanostructurées. Nous avons aussi présenté la méthode de construction des échantillons basée sur les cellules de Voronoï, ainsi que l'état des travaux réalisés en vue de la caractérisation des joints de grains dans les nanostructures. Nous avons surtout évoqué la difficulté d'interprétation que nous avons eu en ce qui concerne les valeurs différentes des modules de compressibilité des phases cubique et rhomboédrique du FeF_3. Plusieurs tests ont été faits pour vérifier que les paramètres obtenus pour l'énergie du système reproduisent non seulement le paramètre de maille, mais aussi qu'ils se prêtent bien aux simulations de reconstitution du cristal parfait de FeF_3 à partir des cristaux isolés.

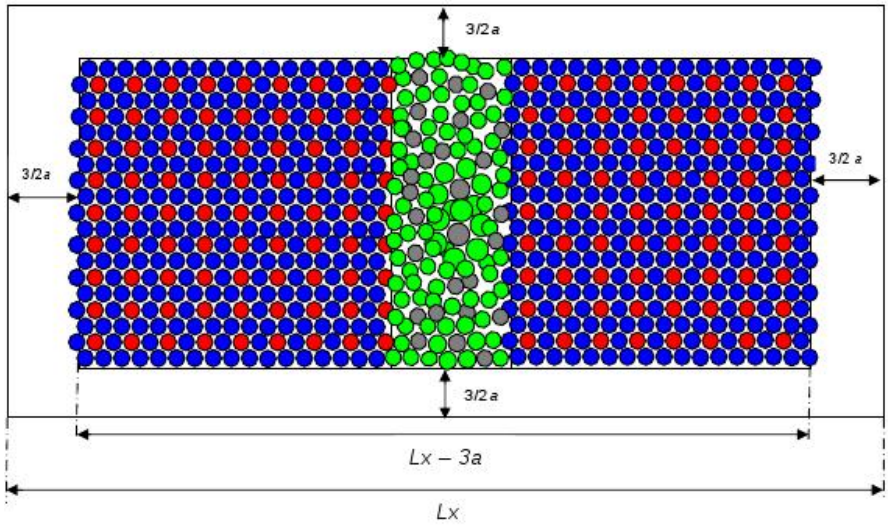


FIG. 2.15 – *Boîte de simulation modifiée. Afin de s'affranchir des effets de bord, chacune des trois dimensions* (Lx, Ly, Lz) *est réduite de trois paramètres de maille.*

Les résultats de simulation étant étroitement liés aux conditions de simulation, nous avons présenté le choix de la configuration de base adopté pour le système ainsi que l'importance d'un découpage judicieux de la zone d'évaluation des observables dans la boîte de simulation.
Le chapitre suivant sera le point de départ de la simulation proprement dite, nous allons présenter les différents problèmes pouvant apparaître lors de la simulation des systèmes ioniques. Pour ce type de système où l'interaction Coulombienne est dominante, il s'avère donc impératif de trouver des astuces pouvant réduire le temps de simulation et permettre la prise en compte d'un nombre de particules assez élevé.

Bibliographie

[1] G. Ferey, A.M. Leclerc, R. De Pape, J.P. Mariot, and F. Varret. *Solid State Commun.*, 29 :447, 1979.

[2] G. Ferey, F. Varret, and J.M.D. Coey. *J. Phys. C*, 12 :L531, 1979.

[3] P. Lacorre. *La frustration magnétique : quelques manifestations expérimentales, leur simulation et une approche théorique.* PhD thesis, décembre 1988.

[4] M. Leblanc, G. Ferey, J.M. Grenèche, A. Lebail, R. De Pape, and J. Pannetier. *J. Physique C8*, 46 :175, 1985.

[5] J.M. Greneche, M. Leblanc, F. Varret, and G. Ferrey. *Hyperfine Interact.*, 27 :317, 1986a.

[6] J.M. Greneche, J. Teillet, and J.M.D. Coey. *J. Non-Cryst. Solids*, 83 :27, 1986b.

[7] J.M. Greneche, A. Le Bail, M. Leblanc, A. Mosset, F. Varret, J. Galy, and G. Ferrey. *J. Phys. C : Solid State Phys*, 21 :1351–1361, 1988.

[8] P. Lacorre and J. Pannetier. *J. Magn. Magn. Mater.*, 71 :62–82, 1987.

[9] P. Hoever. *Z. Phy. B*, 41 :43, 1981.

[10] G. Sun. *J. Phy. Soc. Japan*, 55 :3117, 1986.

[11] J.S. Benjamin. *Metall. Trans.*, 1 :2943, 1970.

[12] W.F. Brown. *J. Appl. Phys.*, 30 :130, 1959.

[13] Y.S. Cho and C.C. Koch. *J. Alloys Compounds*, 194 :287, 1993.

[14] G. Le Caër and P. Delcroix. *Nanostruct. Mater.*, 7 :127–135, 1996.

[15] G. Le Caër. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 22 :341, 1997.

[16] C.P. Bean. *J. Appl. Phys.*, 26 :1381, 1955.

[17] C.C. Koch, D.G. Morris, K. Lu, and A.Inoue. *MRS Bulletin*, 24 :54, 1999.

[18] C.C. Koch. *Mechanical Milling and Alloying in Materials Science and Technology.* R w cahn p haasen e j kramer edition, 1991.

[19] G. Martin and P. Bellon. *Metall. Sci. Techni.*, 9(2) :61, 1991.

[20] D. Michel, L. Mazerolles, P. Berthet, and E. Gaffet. *Euro. J. Solid State Inorg. Chem.*, 32 :673, 1995.

[21] A.R. Yavari. *Mat. Trans.*, 36 :228, 1995.

[22] A.R Yavari, P.J. Desré, and T. Benameur. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :2235, 1992.

[23] A.E. Yermakov, E.E Yurchikov, and V.A Barinov. *Phy. Met. Metall.*, 52 :50, 1981.

[24] H. Guérault and J.M. Greneche. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :4791, 2000.

[25] H. Guérault, M. Tamine, and J.M. Greneche. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :9497, 2000.

[26] H. Gleiter. *Prog. Mater. Sci*, 32 :223, 1989.

[27] C. Suryanarayana. *Prog. Mater. Sci.*, 46 :1–184, 2001.

[28] H. Gleiter. *Acta. Mater.*, 48 :1, 2000.

[29] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, and P. Wang. *Acta. Mater.*, 51 :387, 2003.

[30] S.C. Tjong and Haydn Chen. *Mater. Sci. and Engineering R*, 45 :1–88, 2004.

[31] R.W. Siegel and G.J. Thomas. *Ultramicroscopy*, 40 :376, 1992.

[32] G.J. Thomas, R.W. Siegel, and J.A. Eastman. *Scripta Metall Mater*, 24 :201, 1990.

[33] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, and H. Gleiter. *Phys. Rev. B*, 35 :9085, 1987.

[34] U. Herr, J. Jing, R. Berringer, B. Lengeler, and H. Gleiter. *Appl. Phys. Lett*, 50 :472, 1987.

[35] M. Grafoute. *Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique.* PhD thesis, 2004.

[36] H. Van Swygenhoven, D. Farkas, and A. Caro. *Phys. Rev. B*, 62 :831, 2000.

[37] A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, and P.M. Derlet. *Acta Mater*, 50 :3927, 2002.

[38] M. Parrinello and A. Rahman. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :1196, 1980.

[39] P. Keblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, and H. Gleiter. *Scripta Mater.*, 41 :631, 1999.

[40] P. Keblinski, S.R. Phillpot, D. Wolf, and H. Gleiter. *Acta. Mater.*, 45(987), 1997.

[41] F.H. Stillinger and T.A. Weber. *Phys. Rev. B*, 31(8) :5262–71, 1985.

[42] V.R. Coffman and J.P. Sethna. *Phys. Rev. B*, 77 :144111, 2008.

[43] L. Del Bianco, C. Ballesteros, J.M. Rojo, and A. Hernando. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :4500, 1998.

[44] G.Z. Voronoï and Reine Angew. *Math*, 134 :199, 1908.

[45] J.-E. Jorgensen and R.I. Smith. *Acta Cryst.*, B62 :987–992, 2006.

[46] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, and J.M. Recio. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[12] :3337–3341, 1999.

[47] J.D. Gale and A.L. Rhol. *Mol. Simul.*, 29 :291, 2003.

[48] R.A. Johnson. *Phys. Rev. B*, 37 :3924, 1988.

[49] M.S. Daw and M.I. Baskes. *Phys. Rev. B*, 29 :6443, 1984.

[50] M.S. Daw. *Phys. Rev. B*, 39 :7441, 1988.

[51] M.S. Daw and S.M. Foiles. *Phys. Rev. B*, 35 :2128, 1987.

[52] W. Kohn and L.S. Sham. *Phys. Rev. B*, 140 :1133, 1965.

[53] P. Blaha, K. Schwarz, and G.K.H. Madsen. *Comp. Phys. Commun*, 147 :71, 2002.

[54] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *IBSN 3-9501031-1-2*, 2001.

[55] S.M. Foiles and J.B. Adams. *Phys. Rev. B*, 40 :5909, 1988.

[56] B.J. Alder and T.E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, 26 :1208, 1957.

[57] J.D. Gale. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 :629, 1997.

[58] H. Magdolna. *Journal of Chem. Phys.*, 123 :196101, 2005.

[59] C. Legein, J.Y. Buzaré, B. Boulard, and C. Jacoboni. *J. Phys. Condens. Matter.*, 7 :4829–4846, 1995.

[60] P. Keblinski, D. Wolf, and H. Gleiter. *Interface Sci.*, 6(205), 1998.

Chapitre 3

Influence du potentiel coulombien dans la simulation des systèmes ioniques

Dans ce chapitre, nous résumons les différentes difficultés pouvant survenir lors de la simulation des systèmes ioniques. Ces difficultés sont en général liées à la portée du potentiel Coulombien qui doit être évalué pour toutes les paires d'interactions du système, ce qui entraîne une complexité d'ordre $O(N^2)$ où N est le nombre total de particules.
Nous présentons quelques unes des nombreuses approches généralement utilisées pour diminuer l'ordre de la complexité de ce genre de problèmes et dans le cas spécifique des nanostructures de FeF_3, nous procédons à un test d'efficacité afin nous rassurer quand au choix adopté.

1 Problèmes liés au calcul du potentiel coulombien

Lors des chapitres précédents, nous avons fait état de ce que dans les systèmes ioniques, l'interaction Coulombienne est prédominante et représente près de 90% de l'énergie totale du système. Malgré la simplicité de sa formule, son évaluation reste assez fastidieuse car les interactions sont à longue portée et nécessitent d'être correctement comptabilisées. Dans une boîte de simulation à N particules, le nombre total d'interactions est $N(N-1)/2$ c'est à dire une complexité de calcul de l'ordre de N^2. Pour être valide et espérer reproduire au mieux les résultats de l'expérience, la simulation numérique par des modèles atomistiques doit prendre en compte un très grand nombre d'atomes. D'autre part, nous avons précisé au chapitre précédent que pour s'affranchir des conditions aux limites périodiques difficiles à implémenter, le nombre d'atomes doit être assez grand afin de délimiter une zone de travail significative à l'intérieur de la boîte de simulation.
Il est évident qu'un calcul direct du potentiel Coulombien dans ces conditions coû-

tera un temps machine assez élevé.
Les méthodes utilisées pour la détermination du potentiel coulombien étant toutes en relation avec la notion de calcul parallèle, il nous a semblé opportun de donner quelques éléments nécessaires à la bonne compréhension de cette notion.

2 Le calcul parallèle

Le calcul parallèle consiste en l'exécution simultanée d'un traitement pouvant être partitionné en tâches élémentaires. Ces différentes tâches sont adaptées afin de pouvoir être réparties entre plusieurs processeurs opérant simultanément en vue de traiter (plus rapidement que dans une exécution séquentielle) des problèmes à coût numérique élevé [1]. Avec un ordinateur traditionnel (à processeur unique), une tâche donnée est divisée en de multiples opérations qui sont effectuées les unes après les autres : c'est le traitement séquentiel. Une architecture parallèle (ordinateur parallèle, machine parallèle, supercalculateur) permet en revanche d'effectuer plusieurs opérations en même temps. On parle de calcul parallèle et ceci se fait grâce à la présence de plusieurs processeurs dans la même machine. On accède ainsi à une puissance de calcul et un gain de vitesse d'exécution considérables par rapport au traitement séquentiel. Cependant, le gain de temps apporté n'est pas toujours proportionnel au nombre de processeurs. La loi d'Amdahl indique qu'il dépend aussi de la proportion d'activités parallélisables. Le challenge est donc de paralléliser la plus grande part possible des traitements. Plus la tâche est partitionnée en tâches indépendantes, plus elle peut être simultanément répartie entre les différents processeurs.
La mise en place d'un système de calcul nécessite un choix entre plusieurs types d'architectures de processeurs ; on peut soit utiliser un petit nombre de processeurs ayant chacun une grande puissance de calcul, soit un grand nombre de processeurs de petite puissance de calcul ou alors un compromis entre les deux.
La solution à adopter représente donc un compromis entre puissance de calcul et nombre de processeurs et est aussi fonction de la quantité d'argent qu'on souhaite y mettre. Il est néanmoins déconseillé d'utiliser un très grand nombre de processeurs car au delà d'une certaine limite, l'ajout d'un processeur supplémentaire est plutôt défavorable au système à cause du temps de communication. Lorsqu'on dispose des processeurs, le choix de l'architecture mémoire joue aussi un rôle important car de la performance de cette dernière, dépend la rapidité des calculs.
Il existe trois types d'architecture mémoire :

2.1 La mémoire partagée

Dans le cas d'une mémoire partagée, plusieurs processeurs ont accès à la même mémoire physique. Ils peuvent opérer avec elle de manière indépendante et les changements faits par l'un de ces processeurs sont immédiatement visibles par les autres. Il existe deux types de mémoires partagées : les mémoires à accès uniformes où l'accès à la mémoire est le même pour chaque processeur et les mémoires à accès non uniformes où chaque processeur peut accéder à la mémoire indépendamment des autres.

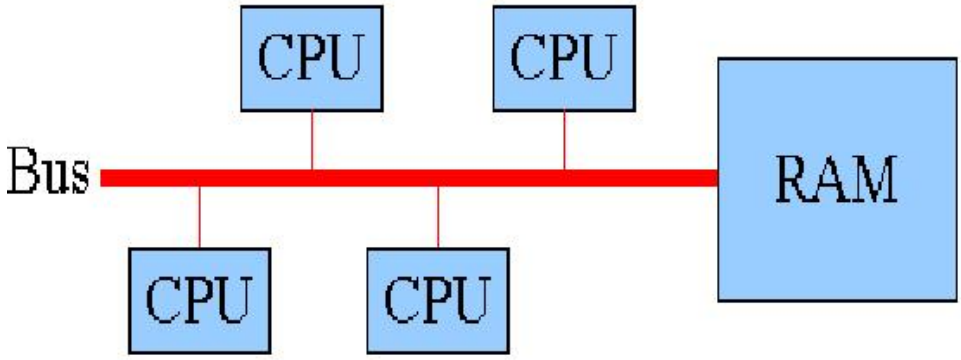


FIG. 3.1 – *Processeurs à mémoire partagée*

2.2 La mémoire distribuée

Dans ce cas, chaque processeur possède sa propre mémoire. La modification par l'un des processeurs de sa propre mémoire n'a pas d'influence directe sur celle des autres processeurs. Cela suppose donc de mettre en place une communication explicite entre processeurs (souvent par l'intermédiaire d'un réseau). Ce type d'architecture présente l'avantage de permettre une hausse des performances processeurs/mémoires plus intéressante que dans le cas de la mémoire partagée, mais c'est au programmeur de gérer la plupart des détails de la communication entre les unités de calcul.

Les machines parallèles sont divisées en plusieurs catégories :

1. les machines **SISD** (Single Instruction Single Data), une seule instruction est exécutée et une seule instruction est donnée.
2. les machines **SIMD** (Single Instruction Multiple Data), l'exécution en parallèle de la même instruction se fait en même temps sur des processeurs différents (parallélisme de donnée synchrone).

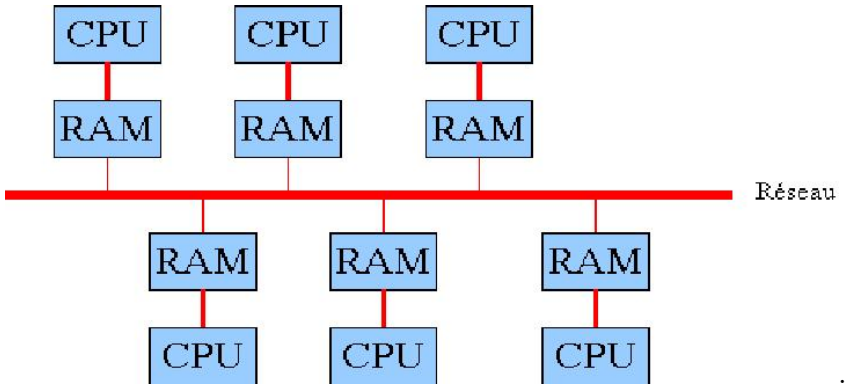


FIG. 3.2 – *Processeurs à mémoire distribuée*

3. les machines **MISD** (Multiple Instruction Single Data) peuvent exécuter plusieurs instructions en même temps sur la même donnée.
4. les machines **MIMD** (Multiple Instruction Multiple Data), ici à chaque cycle d'horloge, chaque processeur exécute une instruction différente.

En théorie, il existe plusieurs modèles pour la programmation parallèle, chacun pouvant être réalisé quelque soit le choix de l'architecture matérielle. Il existe par exemple des méthodes pour partager une mémoire qui est physiquement distribuée et pour employer une méthode de communication par passage de message sur une architecture à mémoire partagée.
Dans tous les cas, il n'existe pas de méthode standard et le choix d'un modèle dépend en priorité du problème à résoudre et de l'intelligence du programmeur. Nous donnons dans la suite, sans détails, quelques exemples de modèle de programmation parallèle.

- **Programmation par mémoire partagée :** dans ce modèle, les différentes tâches partagent le même adressage mémoire, elles peuvent lire et écrire dedans de manière indépendante et asynchrone. On peut ainsi s'affranchir du problème de communication des données entre les tâches.
- **Programmation par threads :** les threads correspondent à des exécutions simultanées d'un même code qui peut, si besoin est, avoir des chemins d'exécution différents.
- **Programmation par envoi de message :** dans ce modèle, chaque processeur utilise sa mémoire locale. La communication des données et la synchronisation se font à l'aide de messages dont le format est laissé à la discrétion du programmeur.
- **Programmation sur des données en parallèle :** dans ce modèle, les données sont découpées et distribuées vers les différentes unités de calcul. Ces dernières appliquent le même traitement aux données qui leur sont envoyées.

Si on a une architecture à mémoire partagée, les différentes tâches accèdent aux données grâce à la mémoire globale, sinon dans le cas des mémoires distribuées, les données sont transmises à chaque unité qui les copie dans sa propre mémoire.

2.3 Calculateurs parallèles de l'Université du Maine

Au cours nos travaux nous avons utilisé deux calculateurs parallèles de type Beowulf (équipements de l'université du Maine et utilisés en commun entre la Fédération de Recherche IRIM2F la Faculté des Sciences et Techniques et le Service Commun Informatique et Ressources Numériques).

FIG. 3.3 – *Calculateurs du LPEC : à gauche LOTUS et à droite DAYTONA*

Le premier, baptisé LOTUS (voir figure 3.3), a les caractéristiques suivantes :

- 34 bi-pentium III 600 MHz 512 Mo avec réseau Fast Ethernet (puissance mesurée avec Scalapack : 16 Gflops en 2000)
- 8 bi-pentium III 833 MHz 1 Go avec réseau Myrinet
- 8 AMD 2400+ 1Go sur réseau Fast Ethernet

Le second, baptisé DAYTONA, est composé de 5 bi-Opteron 64 2,5 Ghz 16 Go sur réseau Gigabit Ethernet et un serveur de même caractéristiques.

2.4 La conception d'un calcul parallèle

La conception d'un code fonctionnant en parallèle peut être décrite de la manière suivante :

2.4.1 La compréhension du programme

Pour tirer les meilleures performances d'un programme parallèle, il faut bien le comprendre et surtout déterminer si son exécution en parallèle peut apporter un gain de performance ou non. Dans la pratique, il faut trouver les parties du programme les plus gourmandes en temps de calcul. La parallélisation de ces parties sera alors plus efficace en ce qui concerne le temps de calcul.

2.4.2 Le partitionnement

C'est la première étape d'écriture du programme parallèle. Il consiste à découper le problème (ou la partie du problème parallélisable) soit en terme de données indépendantes soit en terme de fonctionnalités. C'est de ce partitionnement que va dépendre le gain apporté par l'utilisation du code parallèle.

2.4.3 Les communications

Dans la plupart des codes parallèles, les communications jouent un rôle très important dans les performances globales du système. La grande majorité des calculs, pour être menés à bien, a besoin d'une partie des résultats des autres processeurs. Il devient donc nécessaire de diffuser les résultats vers ceux qui en ont besoin. l'impact des communications peut être dû à plusieurs facteurs :

- **le coût des communications :** il y a toujours une perte de temps engendrée par les communications lorsque l'application envoie et reçoit des messages mais aussi lorsqu'elle attend un message en provenance d'un autre processeur ;
- **la latence et le débit du réseau de communication :** la latence est le temps nécessaire pour envoyer un message de taille minimale (0 octets) sur le réseau tandis que le débit est la quantité de données que le réseau peut transmettre par unité de temps. De la valeur de ces deux paramètres dépend la vitesse de communication.

2.4.4 La dépendance des données

On dit qu'il y a dépendance entre deux parties d'une application lorsque l'exécution de l'une affecte le résultat de l'autre.

2.4.5 La répartition de charge

Elle joue un rôle important dans les performances globales du système surtout dans le cas où il est nécessaire de mettre en place une synchronisation, la tâche la

plus lente détermine alors la performance de l'ensemble car les tâches les plus rapides vont attendre les plus lentes.

2.4.6 La granularité

C'est le volume de traitement qu'il y a entre deux communications (ou synchronisations). C'est une mesure qualitative du ratio entre le volume de calcul et le volume des communications.
En fonction de la taille des systèmes et des objectifs à atteindre, nous avons effectué nos calculs sur un ou plusieurs processeurs. Pour cela, il s'est avéré important de les implémenter de sorte qu'ils puissent fonctionner en parallèle ou non. La parallélisation étant faite avec MPI (Message Passing Interface).
La parallélisation de nos codes s'est faite dans le but de pouvoir simplifier le calcul de l'interaction coulombienne dans la modélisation du FeF_3. Comme dans le cas des interactions à longue portée en général, plusieurs méthodes sont associées pour surmonter ce problème. Nous pouvons citer par exemple la méthode spectrale, l'équation de Poisson, les sommes d'Ewald, la méthode de multipôle rapide (Fast Multipole Method), la méthode du rayon de coupure et bien entendu la méthode directe qui consiste à tout calculer sans approximation. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend des conditions de simulation et de la précision voulue sur les calculs.

3 Méthodes de calcul du potentiel coulombien dans les systèmes ioniques

La première idée qui vient à l'esprit pour éviter les $N(N-1)/2$ interactions est d'utiliser un rayon de coupure au-delà duquel on cesse d'évaluer les interactions coulombiennes. Cette méthode présente des limites pour les systèmes ioniques comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 1. On préfère généralement utiliser les méthodes approchées qui, moyennant une approximation, calculent le potentiel avec un temps acceptable. Les deux méthodes approchées les plus utilisées sont la méthode dite des sommes d'Ewald et celle des multipôles rapides que nous avons implémenté dans le cas du FeF_3.
Nous avons jugé utile d'expliquer pourquoi nous allons renoncer (ce qui doit être le cas pour tous les systèmes ioniques) définitivement à l'adoption de la méthode du rayon de coupure.

3.1 Méthode du rayon de coupure

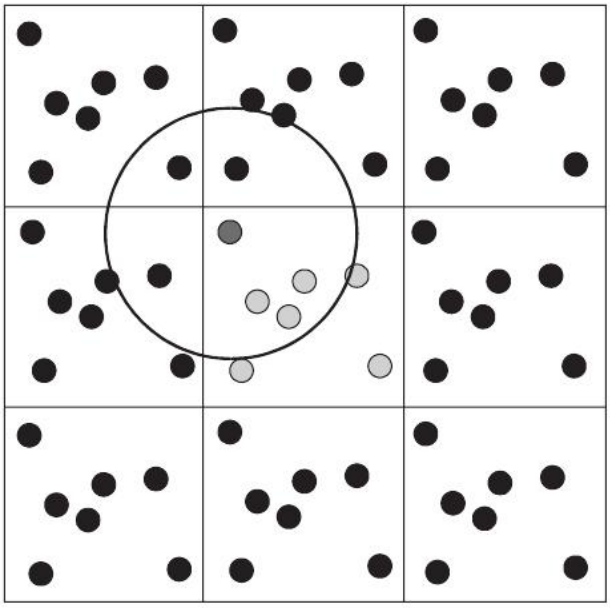


FIG. 3.4 – *Définition du rayon de coupure : seules les interactions comprises dans le cercle sont prises en compte.*

Ainsi que nous l'avons mentionné au chapitre 2 paragraphe 9, la méthode dite du rayon de coupure est de plus en plus utilisée lors des simulations. Pour ce qui concerne le calcul de l'énergie d'interaction coulombienne par cette méthode, il bon de savoir que la décroissance du potentiel de Coulomb étant en $1/r$, la majeure partie de cette énergie en un point donné est dûe aux particules environnantes (champ proche) ; les contributions dûes aux particules éloignées (champ lointain), à savoir avec $r > r_c$ où r_c est le rayon de coupure, sont alors ignorées. Pour les distributions uniformes, chaque particule interagit alors avec un nombre constant de particules indépendant de N, et la complexité obtenue est alors en $O(N)$. Mais cette méthode introduit de sérieuses erreurs dans le calcul des forces : la dynamique de la simulation n'est pas cohérente avec les phénomènes physiques normalement observés. La décroissance en $1/r$ n'est en effet pas suffisante pour se permettre d'ignorer les interactions à longue distance du champ lointain.
Nous avons implémenté et testé notre programme de simulation en adoptant cette méthode. L'échantillon est constitué de deux cristallites de FeF_3 séparés par une distance d que nous rapprochons quel que soit la valeur de l'énergie afin de reconstituer un seul cristal.
Cette expérience constitue un exemple typique de l'étude de l'influence du rayon de coupure sur les résultats. A chaque fois qu'un rapprochement est fait, nous reportons

l'énergie du système et la nouvelle distance entre les deux cristallites.
La figure 3.5 donne l'évolution de l'énergie totale du système (énergie d'interaction coulombienne et énergie d'interaction de Buckingham) du système en fonction de la distance entre les deux cristallites.
Nous pouvons constater à travers cette figure qu'il est impossible de mener une procédure Monte Carlo avec ce potentiel très chahuté. De plus, la forme du potentiel dépend très fortement du rayon de coupure choisi. Les sauts en énergie matérialisent le fait qu'un ou plusieurs atomes se retrouvent du fait des déplacements, avec leurs rayons (distance par rapport à l'atome de référence) inférieurs au rayon de coupure. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous pouvons raisonner en terme de proba-

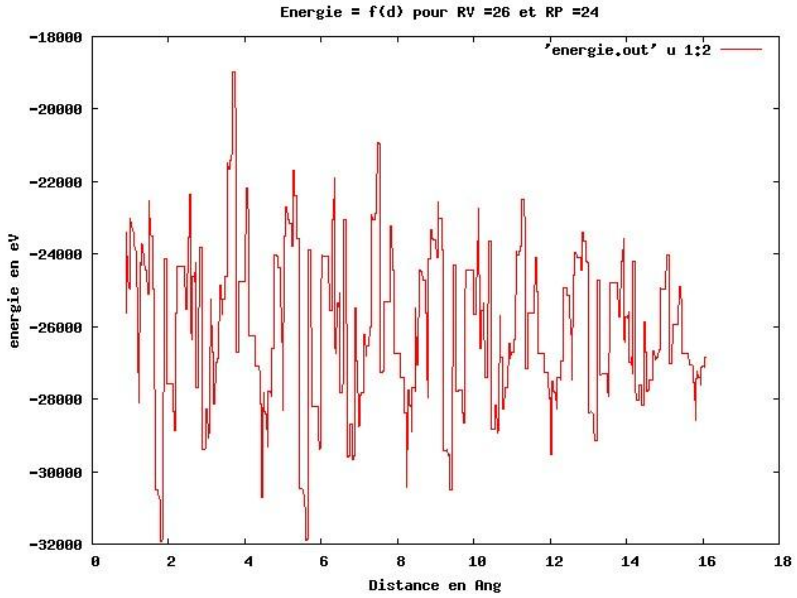


FIG. 3.5 – *Énergie totale du système en fonction de la distance entre deux cristallites pour un rayon de coupure de 24 Å. La forme obtenue est inexploitable dans un processus de relaxation Monte Carlo*

bilité : pour un atome distant de l'atome de référence d'une valeur supérieure au rayon de coupure, la probabilité pour qu'il intervienne dans le calcul de l'énergie du système est nulle. Dès lors que cette distance devient égale au rayon de coupure, il intervient dans le calcul de l'énergie avec une probabilité égale à l'unité, justifiant ainsi un saut abrupt de l'énergie. Une solution peut alors consister à modifier la probabilité d'appartenance des atomes à l'évaluation de l'énergie du système de sorte qu'elle ne soit plus seulement égale à zéro ou un. De cette manière, les atomes entrerons progressivement dans la sphère de rayon r_c. La nouvelle loi de probabilité est donnée par la figure 3.6.
Nous avons repris les calculs avec cette loi de probabilité et la courbe de l'énergie en

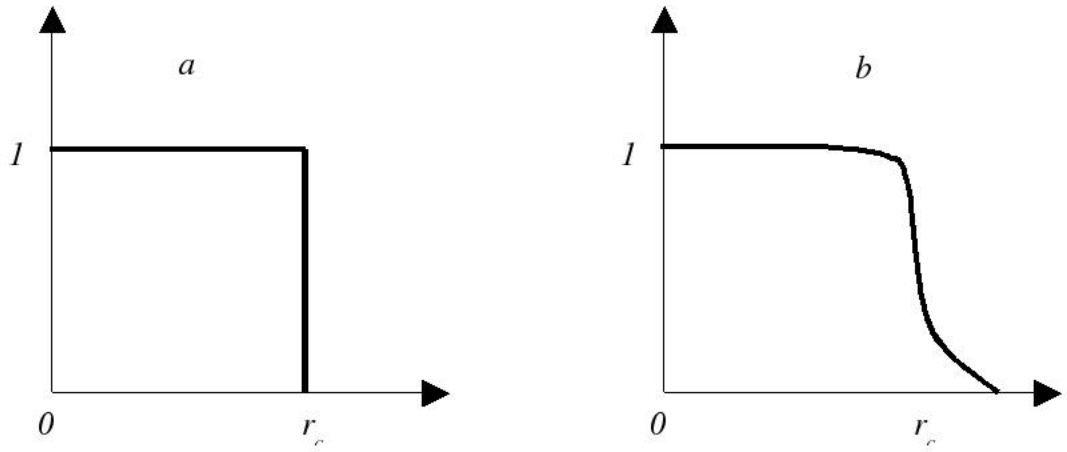


FIG. 3.6 – *Probabilité de prise en compte des atomes dans l'évaluation de l'énergie. Diverses formes de la loi de probabilité ont été prises en compte et décrites dans le texte*

fonction de la distance entre les cristallites est donnée par la figure 3.7. Elle apparaît moins bruitée, preuve que la méthode apporte une certaine amélioration par rapport à la précédente, mais reste néanmoins inexploitable car lors de la tentative de recherche du minimum par la méthode Monte Carlo, le système serait rapidement piégé dans le premier puits d'énergie.

Malgré l'amélioration apportée par la modification de la probabilité de prise en

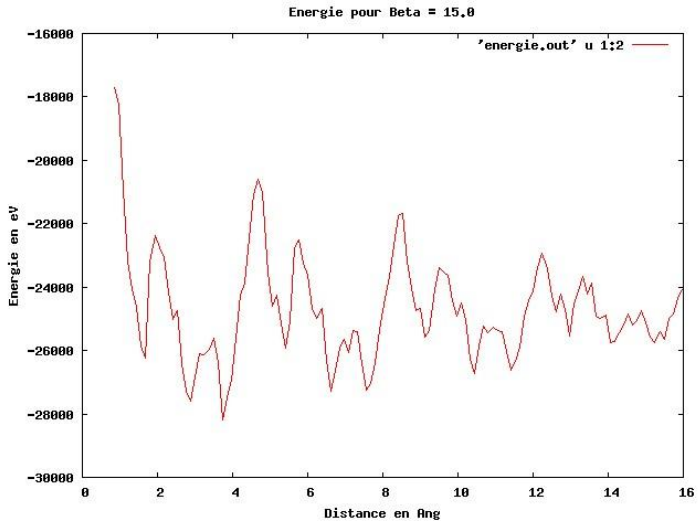


FIG. 3.7 – *Énergie en fonction de la distance entre deux cristallites pour une probabilité modifiée*

compte d'un atome dans l'évaluation de l'énergie du système, la méthode du rayon de coupure s'avère ne pas être adaptée pour notre problème. Dans les deux cas, la forme de l'énergie reste influencée par la portée du potentiel Coulombien et le fait

qu'une partie des atomes ne soit pas prise en compte pour son évaluation.
Pour lever définitivement le doute sur cette méthode, nous avons recommencé les calculs par la méthode directe qui consiste à tenir compte de toutes les interactions du système.

3.2 Méthode directe

La méthode directe consiste à évaluer toutes les interactions du système chaque fois que la position d'un atome est changée, c'est-à-dire à faire $N(N-1)/2$ opérations. Il est clair que cette méthode, utilisée sans aucune modification, est strictement inadaptée pour un nombre d'atomes élevé car le temps de calcul serait trop long. Nous l'avons implémenté dans les mêmes conditions que les deux cas précédents et le résultat (Variation de l'énergie en fonction de distance entre cristallites) est donné par la figure 3.8.
La forme de la courbe nous amène à conclure (comme on pouvait s'y attendre)

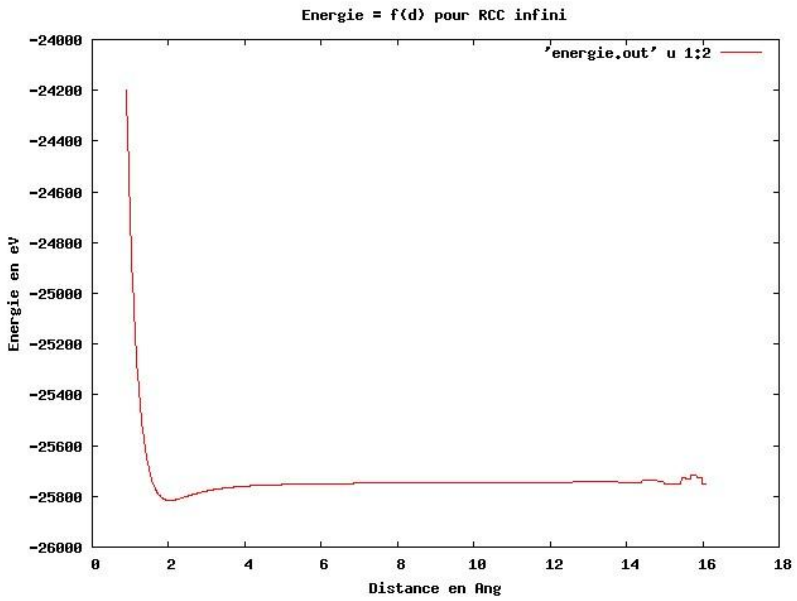


FIG. 3.8 – *Énergie en fonction de la distance entre deux cristallites pour un rayon de coupure infini*

que lors de l'évaluation de l'énergie du système, il serait idéal de prendre en compte toutes les interactions du système. La méthode dite du rayon de coupure est donc inadaptée à notre problème. Toutefois, cette méthode peut conduire à des résultats fiables si on se limite à un nombre de particules réduit et probablement aussi à un nombre d'itérations Monte Carlo (MCS : Monte Carlo Steps) faible. La complexité du problème étant alors en $O(N^2)$.

Dans la pratique, ces deux paramètres (nombre de particules et nombre de MCS) peuvent être améliorés si on évite de recalculer entièrement l'énergie une fois qu'on accepte le mouvement d'un atome.
Nous décrivons ici une modification qui peut être appliquée dans tous les algorithmes Monte Carlo et que nous avons implémenté dans notre programme pour réduire le temps de calcul. Elle peut être appliquée aussi bien dans la méthode du rayon de coupure que dans la méthode directe. Pour illustrer nos propos, considérons le sys-

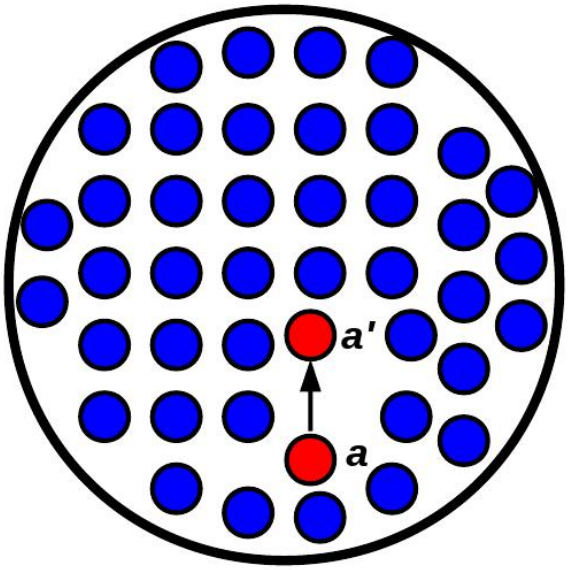


FIG. 3.9 – *Sphère contenant N atomes, lors d'une tentative de déplacement, l'atome a se déplace vers a'*

tème à N atomes la figure 3.9 où un atome situé en a se déplace en a' suite à une procédure Monte Carlo.
En supposant que V, soit l'ensemble des voisins d'un atome et qu'il contient P éléments, l'énergie totale E du système s'écrit sous la forme (on omet le facteur $\frac{1}{2}$ qui caractérise les actions réciproques).

$$E = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \in V j \neq i} E_{ij} \tag{3.1}$$

Ce produit contient $(N.P)$ termes et peut encore se mettre sous la forme

$$E = \sum_{i \neq a}^{N} \sum_{j \in V, j \neq i, a} E_{ij} + \sum_{j=V(a)} E_{aj} + \sum_{i \neq a}^{N} E_{ia} \tag{3.2}$$

qui contient toujours $(N.P)$ termes ; $V(a)$ représente l'ensemble des voisins de a et contient P termes. Dans le cas particulier où tous les atomes de la boîte sont voisins de a, P vaudra $N-1$.
Après le déplacement de a vers a', la nouvelle énergie est donnée par la formule :

$$E' = \sum_{i\neq a'}^{N} \sum_{j\in V, j\neq i,a'} E_{ij} + \sum_{j=V(a')} E_{a'j} + \sum_{i\neq a'}^{N} E_{ia'} \tag{3.3}$$

Soit encore,

$$E' = (E - \sum_{j\in V(a)} E_{aj} - \sum_{i\neq a}^{N} E_{ia}) + \sum_{j\in V(a')} E_{a'j} - \sum_{i\neq a'}^{N} E_{ia'} \tag{3.4}$$

Le terme entre parenthèse est déjà connu puisqu'il est calculé et stocké en mémoire avant la tentative de déplacement. Il reste donc à calculer simplement les deux derniers termes, c'est-à-dire $P + (N-1)$ termes. Avec cette formulation, on ne calcule donc entièrement l'énergie qu'au début de la simulation et à chaque tentative de déplacement, la nouvelle s'obtient par une mise à jour. La complexité du calcul se voit réduite de N^2 au premier déplacement à N lors des déplacements suivants.
Dans le cas des interactions coulombienne les équations précédentes deviennent successivement :
Avant le déplacement

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} q_i \sum_{j=1 j\neq i}^{N-1} \frac{q_j}{|r_i - r_j|} \tag{3.5}$$

qui peut encore se mettre sous la forme

$$E_c = \frac{1}{2}(q_a \sum_{j=1 j\neq a}^{N} \frac{q_j}{|r_a - r_j|} + q_a \sum_{i\neq a}^{N} \frac{q_i}{|r_i - r_a|} + \sum_{i=1 i\neq a}^{N} q_i \sum_{j=1 j\neq i,a}^{N} \frac{q_j}{|r_i - r_j|}) \tag{3.6}$$

Lorsque le **déplacement est accepté**, la nouvelle énergie du système est donnée par :

$$E_c^{'} = \frac{1}{2}(q'_a \sum_{j=1 j\neq a'}^{N} \frac{q_j}{|r'_a - r_j|} + q'_a \sum_{i\neq a'}^{N} \frac{q_i}{|r_i - r'_a|} + \sum_{i=1 i\neq a'}^{N} q_i \sum_{j=1 j\neq i,a'}^{N} \frac{q_j}{|r_i - r_j|}) \tag{3.7}$$

La nouvelle valeur de l'énergie s'obtient donc facilement par la formule

$$E_c^{'} = (E_c - \frac{1}{2}q_a \sum_{j=1 j\neq a}^{N} \frac{q_j}{|r_a - r_j|} - \frac{1}{2}q_a \sum_{i\neq a}^{N} \frac{q_j}{|r_i - r_a|}) + \frac{1}{2}q_a^{'} \sum_{j=1 j\neq a'}^{N} \frac{q_j}{|r_a^{'} - r_j|} + \frac{1}{2}q_a^{'} \sum_{i\neq a'}^{N} \frac{q_j}{|r_i - r_a^{'}|} \tag{3.8}$$

Comme dans le cas général, les deux premiers termes du membre de droite sont calculés et stockés en mémoire avant la tentative de déplacement de l'atome, il nous revient uniquement d'évaluer le troisième terme pour avoir la nouvelle énergie du système. On réduit ainsi la difficulté de $O(N^2)$ à $2(N-1)$. Lorsque les conditions de simulation ne permettent pas l'utilisation de la méthode directe ou de celle «du rayon de coupure», on fait appel à des méthodes approchées qui évaluent avec précision les interactions avec le voisinage immédiat et de manière approchée, les interactions dites «à champ lointain». Nous présentons dans la suite les deux méthodes approchées les plus utilisées que sont la méthode des «sommes d'Ewald» et celle dit des multipôles rapides «FMM : Fast Multipole Method» .

4 Sommes d'Ewald pour le calcul du potentiel coulombien

On considère un ensemble de N particules de charges q_i i allant de 1 à N. La charge totale du système est nulle, $\sum_i q_i = 0$. Ces particules sont confinées dans une boîte cubique de côté L ; les conditions aux limites étant périodiques [2, 3]. A une particule i située à r_i dans la boîte de référence, correspond une infinité d'images situées dans les copies de cette boîte initiale et repérées en $r_i + \vec{n}L$, où n est un vecteur dont les composantes (n_x, n_y, n_z) sont entières. L'énergie Coulombienne du système s'exprime comme

$$U_{coul} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i \phi(r_i) \tag{3.9}$$

où $\phi(r_i)$ est le potentiel électrostatique au site i,

$$\phi(r_i) = \sum_{j,n}^{*} \frac{q_j}{|r_{ij} + \vec{n}L|} \tag{3.10}$$

L'étoile indique que la somme est faite sur toutes les boîtes et sur toutes les particules, hormis $j = i$ quand $n = 0$.
Pour les potentiels de courte portée (décroissance plus rapide que $1/r^3$), l'interaction entre deux particules i et j est en très bonne approximation calculée comme l'interaction entre la particule i et l'image de j la plus proche de i (convention

d'image minimale). Cela signifie que cette image n'est pas nécessairement dans la boîte initiale. Dans le cas de potentiels de longue portée, cette approximation n'est pas suffisante car l'énergie d'interaction entre deux particules décroît trop lentement pour qu'on puisse se limiter à la première image. Dans le cas des potentiels coulombiens, il est même nécessaire de tenir compte de l'ensemble des boîtes, ainsi que de la nature des conditions aux limites à l'infini.

Pour remédier à cette difficulté, la méthode des sommes d'Ewald consiste à séparer l'équation 3.9 en plusieurs parties : une partie à courte portée, obtenue en écrantant chaque particule avec une distribution de charge (que l'on prend souvent gaussienne) de même intensité mais de signe opposé à celle de la particule (sa contribution pourra alors être calculée avec la convention d'image minimale) et une autre à longue portée, dûe à l'introduction d'une distribution de charge symétrique à la précédente et dont la contribution sera calculée dans l'espace réciproque du réseau cubique. De la forme plus ou moins diffuse de la distribution de charge, dépendra la convergence de la somme dans l'espace réciproque. Si on introduit comme distribution de charge une distribution gaussienne.

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{n} q_j (\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{1}{2}} \exp(\alpha |r - (r_j + \vec{n}L)|^2) \tag{3.11}$$

La partie à courte portée sera donnée par

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{n} q_i q_j \frac{\mathrm{erfc}(\alpha |r_{ij} + \vec{n}L|)}{|r_{ij} + \vec{n}L|} \tag{3.12}$$

Où la somme sur n est tronquée à la première image, $erfc$ est la fonction erreur complémentaire. La partie longue portée sera donnée par

$$U_2 = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} q_i q_j (\frac{4\pi^2}{k^2}) \exp(-\frac{k^2}{4\alpha}) \cos(\vec{k} r_{ij}) \tag{3.13}$$

$\vec{k}$ étant le vecteur d'onde dans le réseau réciproque. A cette dernière expression, on doit retirer un terme dit d'auto-interaction dû à l'interaction de chaque distribution de charge q_j avec la charge ponctuelle située au centre de la Gaussienne. Ce terme est

$$U_3 = -\frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 \tag{3.14}$$

L'énergie d'interaction coulombienne est alors donnée par la formule

$$U_{coul} = U_1 + U_2 = U_3 \tag{3.15}$$

La somme de l'équation 3.13 n'est effectuée que pour $\vec{k} \neq \vec{0}$. Ceci résulte de la convergence conditionnelle des sommes d'Ewald et a des conséquences physiques importantes. Dans un système coulombien périodique, la forme de l'énergie dépend en effet des conditions aux limites à l'infini et le fait de négliger la contribution à l'énergie correspondant à $k = 0$ revient à considérer que le système est plongé dans un milieu de constante diélectrique infinie (c'est-à-dire un bon conducteur). On utilise très couramment cette convention pour la simulation des systèmes ioniques. Dans le cas inverse, c'est-à-dire si le système se trouve dans un milieu de constante diélectrique finie, les fluctuations du moment dipolaire du système créent des charges de surface qui sont responsables de l'existence d'un champ dépolarisant. Celui-ci rajoute un terme à l'énergie qui n'est rien d'autre que la contribution correspondant à $k = 0$.

Pour des charges (ou spins ou particules) placées sur les sites d'un réseau, il est possible d'effectuer les sommes dans l'espace réciproque une fois pour toutes, au début de chaque simulation. Il est donc possible de prendre en compte un très grand nombre de vecteur d'ondes, ce qui assure une bonne précision dans le calcul de l'énergie coulombienne.

Dans le cas des systèmes continus, on doit effectuer le calcul dans l'espace à chaque fois que les particules sont déplacées, ce qui fait que l'algorithme soit pénalisant pour des systèmes grands. Dans ce cas, il est alors souhaitable d'utiliser des algorithmes plus performants comme ceux basés sur un développement multipolaire que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre.

Comme nous l'avons dit à l'introduction de ce paragraphe, la méthode des sommes d'Ewald, n'est applicable que si la somme totale des charges dans la boîte de simulation est nulle et les conditions aux limites périodiques.

Par ailleurs, la méthode de construction des boîtes de simulation ne fait *a priori* aucune référence aux charges comprises dans l'échantillon, laissant ainsi le soin à la procédure Monte Carlo d'en évacuer pour respecter la stœchiométrie et si possible la nullité de la somme des charges. De plus, nous avons opté pour une simulation avec des conditions aux limites libres afin de s'affranchir des difficultés liées à l'orientation aléatoire des cristallites.

Tous ces facteurs, qui ne peuvent pas être pris en compte dans la méthode des sommes d'Ewald, nous ont conduit à envisager la méthode des multipôles rapides qui est une méthode hiérarchique dans laquelle ces contraintes sont ignorées.

5 La méthode des multipôles rapides(Fast Multipole Method : FMM)

Dans le cas général, une méthode est dite hiérarchique si elle fait référence à un découpage hiérarchique de l'espace, en deux ou en trois dimensions, dont le résultat est la création d'un arbre sur lequel est basé l'algorithme. Avant d'entrer en détail dans la FMM, il convient de définir la généalogie de la boîte de calcul dans les méthodes hiérarchiques [4, 5, 6, 7, 8].
Dans la nomenclature des méthodes hiérarchiques à trois dimensions, on définit tout d'abord la boîte de calcul qui correspond à l'ensemble de l'espace contenant toutes les particules. On impose que cette boîte de calcul ait une forme cubique. La racine de l'octree correspond alors à cette boîte de calcul. On subdivise ensuite la boîte en huit octants de même taille. Au final on obtient un arbre, manipulé à travers les liens «père-fils». Un nœud qui ne possède pas de fils est appelé feuille, et on désigne par nœud interne ou cellule interne, tout nœud qui n'est pas une feuille. En pratique, les particules sont liées aux feuilles. Lorsqu'on parle des particules d'une cellule interne de l'octree, on fait référence à l'union des particules possédées par ses ascendants au niveau des feuilles. Par ailleurs, on considère que la racine de l'octree est au niveau 0. La hauteur de l'octree est alors définie comme son niveau maximum : un octree constitué uniquement de sa racine aura donc une hauteur 0, tout comme un octree vide.
La FMM est une méthode hiérarchique qui résout le problème à N-corps en $O(N)$, et ce pour n'importe quelle précision souhaitée. Elle a d'abord été développée par Greegard Rokhlin pour des distributions uniformes en deux dimensions (FMM uniform), puis étendue aux distributions non uniformes (FMM adaptative), et aux simulations en trois dimensions grâce à de nouvelles bases mathématiques.
Initialement élaborée pour des potentiels électrostatiques ou gravitationnels, la FMM a ensuite été étendue à une grande partie des problèmes à N-corps.

5.1 Principe

L'idée générale de la FMM est de séparer les particules dans la boîte de simulation en deux types, les particules proches et les particules éloignées et de les traiter différemment. Plus précisément, le potentiel créé en un point P est décomposé en une partie «champ proche» et une partie «champ lointain». Le champ proche, dû aux particules proches de ce point, est calculé de manière exacte alors que le champ lointain, dû aux particules éloignées est approché.
Le principe de calcul du champ lointain est le suivant : un développement multipôle

est construit au niveau des feuilles à partir des particules sources, et éventuellement translaté aux niveaux internes. Ce développement multipôle est ensuite converti en développement local, qui est éventuellement translaté jusqu'au niveau des feuilles, où il est finalement évalué en chaque point cible (voir figure 3.10). Les développements multipôles, comme les développements locaux sont basés sur le centre de la cellule, ceci implique que leur validité et leur convergence dépendent aussi de la géométrie des cellules. Un des nombreux avantages de la méthode FMM est le fait qu'il existe

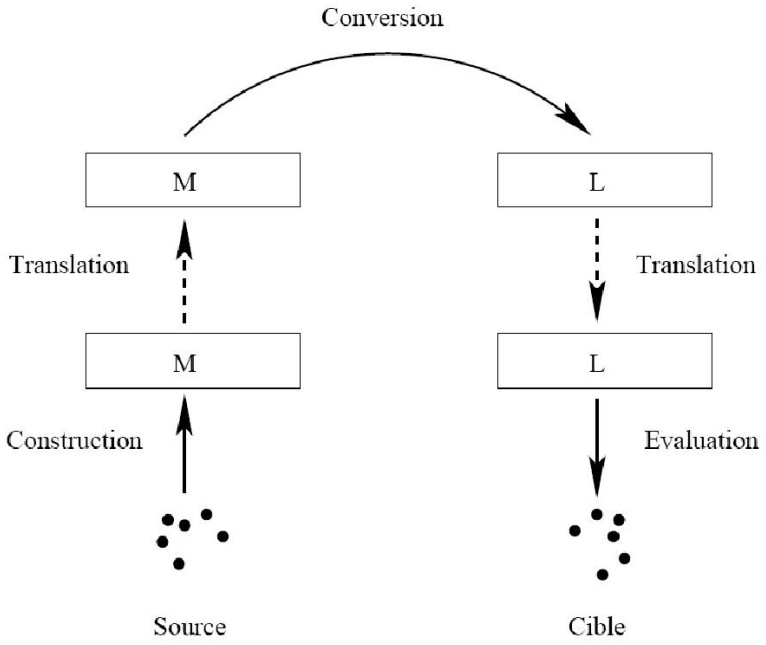


FIG. 3.10 – *Principe du calcul du champ lointain avec un développement multipôle et un développement local. Les différents opérateurs sont définis dans le texte*

une borne théorique qui permet de garantir la précision obtenue en pratique. Cette borne d'erreur est directement paramétrée par le nombre (non limité) de termes employés dans les développements multipôles et locaux. Plus le nombre de termes utilisé sera grand, plus la précision du calcul sera importante.
Afin de construire l'algorithme de la FMM, nous avons besoin de plusieurs opérateurs agissant sur les développements multipôles et locaux. Ces opérateurs permettent de construire, translater, convertir et évaluer ces développements. Plus précisément, la FMM requiert les opérateurs suivants :

1. L'opérateur **P2M** (Particle to Multipole) qui évalue le potentiel dû à un développement multipôle en chacune des particules d'une cellule ;
2. l'opérateur **M2M** (Multipole to Multipole) qui translate le centre d'un développement multipôle ;

3. l'opérateur **M2L** (Multipole to Local) qui convertit un développement multipôle en un développement Local ;
4. l'opérateur **L2L** (Local to Local) qui translate le centre d'un développement local ;
5. l'opérateur **L2P** (Local to Particle) qui évalue un développement local en chacune des particules d'une cellule. C'est à ce stade que le potentiel est évalué.

5.2 Formulation de la méthode

Nous considérons ici uniquement le potentiel électrostatique, correspondant à des interactions régies par la loi de Coulomb. De plus nous omettons pour plus de simplicité le facteur lié à la permittivité du vide. Dans ce cas le potentiel en $Z(x, y, z)$ dû à une charge q en $Z_o(x_o, y_o, z_o)$ s'écrit

$$\Phi(r) = \frac{q}{R} \tag{3.16}$$

où

$$R = |Z - Z_0| = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} \tag{3.17}$$

représente la distance entre Z et Z_0.
En coordonnées sphériques, supposons que $Z = (r, \theta, \phi)$ et $Z_0 = (r_0, \theta_0, \phi_0)$, alors on peut écrire

$$R^2 = r^2 + r_0^2 - 2rr_0 \cos\gamma \tag{3.18}$$

où γ est l'angle entre OZ et OZo et satisfait la relation

$$\cos\gamma = \cos\theta\cos\theta_0 + \sin\theta\sin\theta_0\cos(\phi - \phi_0) \tag{3.19}$$

Le potentiel précédent peut encore s'écrire :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r\sqrt{1 - 2\frac{r_0}{r}\cos\gamma + (\frac{r_0}{r})^2}} \tag{3.20}$$

Si on pose $\frac{r_0}{r} = \mu$ et $\cos\gamma = u$, alors

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r\sqrt{1 - 2\mu u + \mu^2}} \tag{3.21}$$

qui n'est rien d'autre que la fonction génératrice des polynômes de Legendre.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r\sqrt{1 - 2\mu u + \mu^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(u)\mu^n \tag{3.22}$$

où P_n est la fonction polynômiale de Legendre de degré n et $\mu < 1$.
Finalement, pour :

- $r > r_0$ on a le développement **multipôle** suivant :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r}\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\gamma)(\frac{r_0}{r})^n = \sum_{n=0}^{\infty} r_0^n P_n(\cos\gamma)\frac{1}{r^{n+1}} \tag{3.23}$$

- $r < r_0$ on a le développement **local**

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_0}\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\gamma)(\frac{r}{r_0})^n = \sum_{n=0}^{\infty} r^n P_n(\cos\gamma)\frac{1}{r_0^{n+1}} \tag{3.24}$$

En plus de ces développements multipôles et locaux, la FMM repose essentiellement sur quatre théorèmes dûs à Greengard [5]. Pour les preuves de ces théorèmes nous renvoyons le lecteur intéressé aux articles de Epton-Dembart [7] et Greengard-Rokhlin [5].

5.2.1 Théorème 1 : développement d'un multipôle (P2M)

Supposons que

$$\Phi(z) = \sum_{i=1}^{k} \frac{q_i}{|Z_i - Z|} \tag{3.25}$$

soit le potentiel dû à un ensemble de k charges de valeurs $\{q_i, i = 1, ..., k\}$ situées aux points $\{P_i = (r_i, \theta_i, \phi_i), i = 1, ..., k\}$ avec $|r_i| < a$.
Pour tout point $P = (r, \theta, \phi) \in \mathbb{R}^3$ avec $|r| > a$, le potentiel $\Phi(z)$ peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\Phi(z) = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=-n}^{n} \frac{M_n^m}{r^{n+1}} Y_n^m(\theta, \phi) \tag{3.26}$$

où

$$M_n^m = \sum_{i=1}^{k} (-1)^m q_i r_i^n Y_n^{-m}(\theta_i, \phi_i) \tag{3.27}$$

De plus, pour tout $p \geq 1$, l'erreur commise en tronquant la somme *a priori* infinie à l'ordre p est donnée par :

$$|\Phi(z) - \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=-n}^{n} \frac{M_n^m}{r^{n+1}} Y_n^m(\theta, \phi)| \leqslant \frac{A}{r-a}(\frac{a}{r})^{p+1} \tag{3.28}$$

avec

$$A = \sum_{i=1}^{k} |q_i| \tag{3.29}$$

Avec ce théorème, on utilise un seul développement multipôle (équation 3.26) pour exprimer le potentiel dû à une multitude de charges à l'intérieur d'une sphère de rayon a.

5.2.2 Théorème 2 : translation d'un développement de multipôles (M2M)

Supposons qu'un ensemble de N charges de valeurs $\{q_i, i = 1, ..., N\}$ soit situé aux points $\{P_i, i = 1, ..., N$ dans une sphère S de rayon a dont le centre est en $Q = (\rho, \alpha, \beta)$ et que pour tout point $P = (r, \theta, \phi)$ extérieur à la sphère S, le potentiel dû à ces charges soit donné par le développement multipolaire

$$\Phi(P) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{n} \frac{O_n^m}{r'^{n+1}} Y_n^m(\theta', \phi') \tag{3.30}$$

où

$$P - Q = (r', \theta', \phi'). \tag{3.31}$$

Alors **le potentiel en tout point P extérieur à la sphère S_1 de rayon $(a + \rho)$ avec son centre à l'origine** est donné par :

$$\Phi(P) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} \frac{M_j^k}{r^{j+1}} Y_j^k(\theta, \phi) \tag{3.32}$$

où

$$M_j^k = \sum_{n=0}^{j} \sum_{m=max(k+n-j,-n)}^{min(k+j-n,n)} \frac{O_{j-n}^{k-m}(-1)^m A_n^m A_{j-n}^{k-m} \rho^n Y_n^{-m}(\alpha, \beta)}{A_j^k} \tag{3.33}$$

avec

$$A_n^m = \frac{1}{\sqrt{(n-m)!(n+m)!}} \tag{3.34}$$

De plus, pour tout $p \geq 1$, l'erreur commise en tronquant la somme *a priori* infinie à l'ordre p est donnée par :

$$|\Phi(P) - \sum_{j=0}^{p} \sum_{k=-j}^{j} \frac{M_j^k}{r^{j+1}} Y_j^k(\theta, \phi)| \leqslant (\frac{\sum_{i=1}^{N} |q_i|}{r - (a + \rho)})(\frac{a + \rho}{r})^{p+1} \tag{3.35}$$

On peut à travers ce théorème, faire une translation Multipôle à Multipôle. En pratique, on part d'un développement multipôle plus petit pour un développement multipôle plus grand et centré à l'origine de la cellule.

5.2.3 Théorème 3 : translation d'un développement local (L2L)

Supposons que

$$\Phi(P) = \sum_{n=0}^{p} \sum_{m=-n}^{n} O_n^m r'^n Y_n^m(\theta', \phi') \tag{3.36}$$

soit le développement local centré en $Q = (\rho, \alpha, \beta)$, avec $P = (r, \theta, \phi)$ et $P - Q = (r', \theta', \phi')$. Alors le **développement local centré à l'origine** est donné par la formule

$$\Phi(P) = \sum_{j=0}^{p} \sum_{k=-j}^{j} L_j^k r^j Y_j^k(\theta', \phi') \tag{3.37}$$

où

$$L_j^k = \sum_{n=0}^{p} \sum_{m=k-n+j}^{k-j+n)} \frac{O_n^m (-1)^{n-j} A_j^k A_{n-j}^{m-k} \rho^{n-j} Y_{n-j}^{m-k}(\alpha, \beta)}{A_n^m} \tag{3.38}$$

et A_n^m défini par l'équation 3.34.
Ce théorème permet de translater un développement local centré en Z_0 en un développement local centré à l'origine. Ce dernier permettra alors d'évaluer l'action de la cellule source sur les particules cibles à travers un autre opérateur qu'on peut appeler L2P.

5.2.4 Théorème 4 : Conversion d'un développement de Multipôles en un développement Local (M2L)

Supposons qu'un ensemble de N charges de valeurs $\{q_i, i = 1, ..., N\}$ soit situé aux points $\{P_i, i = 1, ..., N\}$ à l'intérieur d'une sphère S_1 de rayon R_1 dont le centre est à $Q = (\rho, \alpha, \beta)$ et $\rho > R_1 + R_2$.
Supposons de plus que le potentiel à tout point P à l'extérieur de la sphère S_1 dû à ces charges soit donné par le développement multipolaire

$$\Phi(P) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{n} \frac{O_n^m}{r'^{n+1}} Y_n^m(\theta', \phi') \tag{3.39}$$

où $P - Q = (r', \theta', \phi')$. Alors le potentiel en tout point $P = (r, \theta, \phi)$ à l'intérieur de la sphère S_2 qui est entièrement extérieur à la sphère S_1 centrée à l'origine et de rayon R_2 peut s'exprimer par :

$$\Phi(P) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} L_j^k r^j Y_j^k(\theta, \phi) \tag{3.40}$$

où

$$L_j^k = \sum_{n=0}^{\infty} \sum m = -n^n \frac{O_n^m (-1)^{n+k} A_n^m A_j^k Y_{j+n}^{m-k}(\alpha, \beta)}{A_{j+n}^{m-k} \rho^{j+n+1}} \tag{3.41}$$

Avec toujours A_n^m défini comme précédemment.
De plus, pour tout $p \geq 1$, l'erreur commise en tronquant la somme *a priori* infinie à l'ordre p est donnée par :

$$|\Phi(P) - \sum_{j=0}^{P} \sum_{k=-j}^{j} L_j^k r^j Y_j^k(\theta, \phi)| \leq (\frac{\sum_{i=1}^{N} |q_i|}{\rho - R_1 - r})|\frac{r}{\rho - R_1}|^{P+1} \tag{3.42}$$

Ce théorème nous permet de convertir un développement multipôle en un développement local (M2L).

5.3 Algorithme de la FMM

Un algorithme utilisant la FMM est composée de quatre phases principales : une remontée de l'arbre depuis ses feuilles, suivie d'une descente, puis d'une phase de calcul direct et enfin d'une phase d'évaluation du champ lointain.

5.3.1 Phase de remontée

La phase de remontée est constituée de deux étapes. La première effectue la construction du développement multipôle de chaque feuille grâce à l'opérateur P2M (voir figure 5.3.4). La seconde calcule, lors d'une remontée dans l'octree, le développement multipôle de chaque cellule interne grâce à l'opérateur M2M.
L'algorithme de la phase de remontée est la suivante :

```
 //------------------------ ALGORITHME PHASE DE REMONTEE ----------------------------------
1:   Pour i = 1 à 8n faire
2:      Calculer  grâce à l'opérateur P2M
3:   Fin pour
4:   Pour l = n-1 à 0 faire
5:      Pour i = 1 à 8l faire
6:         Pour j = l à 8 faire
7:          Translater  du jième fils de la cellule i au centre de i grace à l'opérateur
              M2M et additionner à
8:         Fin pour
9:      Fin pour
10:   Fin pour
//------------------------- FIN ALGORITHME PHASE DE REMONTEE -----------------------------
```

5.3.2 Phase de descente

Lors de la descente, on établit le développement local de chaque cellule en convertissant le développement multipôle de chaque membre de sa liste d'interaction (voir

figure 5.3.4), et en les additionnant au résultat de la translation du développement local de son père (voir figure 5.3.4). Cette translation du développement du père permet de prendre en compte toutes les cellules qui sont au-delà de la liste d'interaction. Dans le cas des conditions aux limites libres, les développements locaux des cellules des niveaux 0 et 1 sont considérés comme nuls : la phase descendante peut donc commencer au niveau 2.
L'algorithme de la phase descendante est le suivant :

```
//------------------------------ ALGORITHME PHASE DESCENDANTE ----------------------------
1: Pour l = 2 à n faire
2:    Pour i = 1 à 8l faire
3:       Translater  du père de la cellule i en son centre grace à l'opérateur L2L, et
          stocker dans
4:             Pour chacune des cellules j de la liste d'interaction de la cellule i faire
5                   Convertir  en un développement local basé sur le centre de la cellule i
                    l'additionner à ;
6:             Fin pour
7      Fin pour
8: Fin pour
//------------------------------- FIN ALGORITHME PHASE DESCENDANTE-------------------------
```

5.3.3 Phase de calcul direct

Lors de la phase de calcul direct, le champ proche est évalué par un calcul direct entre la cellule cible et chaque membre de sa liste du champ proche. On évalue aussi par calcul direct les interactions entre les particules de la cellules (voir figure 5.3.4).
Algorithme de la phase du calcul direct :

```
 //----------------------------- ALGORITHME PHASE CALCUL DIRECT-----------------------------------
1:Pour i = 1 à 8n faire
2: Pour chacune des cellules j de la liste du calcul direct de la cellule i au niveau n faire
3:  Calculer l'interaction entre toutes les particules de la cellule i et toutes les
     particules de la cellule j de manière direct
4: Fin pour
5:  Calculer les interactions entre toutes les particules de la cellule i de manière direct
6:Fin pour
//------------------------------ FIN ALGORITHME PHASE CALCUL DIRECT-----------------------------
```

5.3.4 Phase d'évaluation

Lors de cette phase, le développement local de chaque feuille est évalué en chacune de ses particules et le résultat est additionné au calcul du champ proche.
Algorithme de la phase d'évaluation :

```
 //-----------------------------ALGORITHME PHASE EVALUATION--------------------------------
1:Pour i =  1 à 8n faire
2:  Pour chaque particule j localisée en zj dans la cellule i au niveau n faire
```

```
3:   Evaluer  et additionner le résultat au potentiel obtenu par le calcul direct
4:  Fin pour
5:Fin pour
//----------------------------FIN ALGORITHME PHASE EVALUATION -------------------------------
```

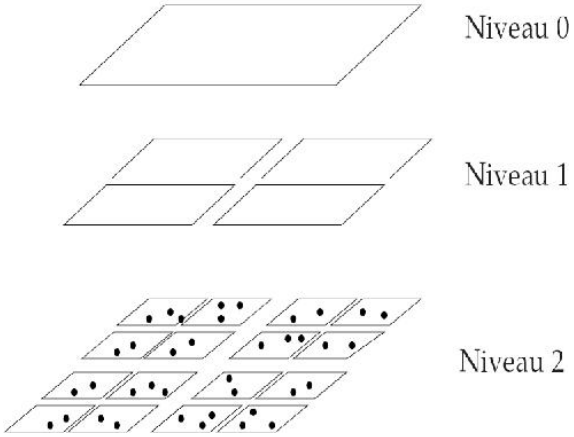


FIG. 3.11 – *Situation initiale de la FMM*

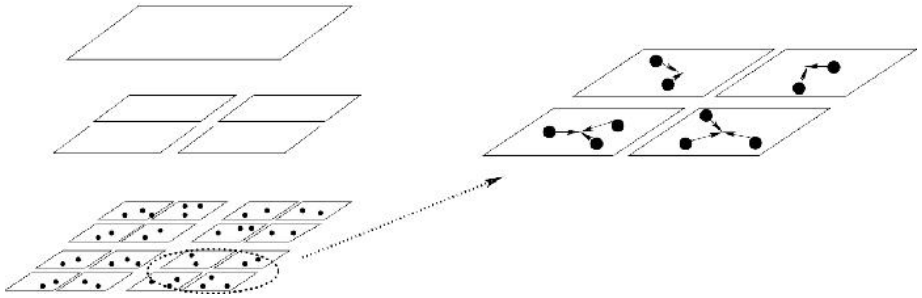


FIG. 3.12 – *remontée : opérateur P2M*

On arrive ainsi, à travers toutes ces étapes, à évaluer le potentiel de manière précise les interactions avec les voisins directs «champ proche» et de manière approchée les interactions avec les particules éloignées «champ lointain».
Pour résumer, nous dirons que la méthode de multipôle rapide consiste à remplacer, dans le cas général, un produit matrice-vecteur "classique" par un produit matrice vecteur approché. On sépare les interactions entre éléments en fonction de leur caractère proche ou lointain, les interactions lointaines étant regroupées afin d'être gérées collectivement. Dans la pratique, on distingue les algorithmes mono-niveau de temps en $n^{3/2}$ (la surface totale Γ est découpée en domaines de diamètre limité) des algorithmes multi-niveaux de temps en $n \log n$ (Γ est découpée récursivement). On peut remarquer que l'algorithme de la FMM s'articule autour d'un *octree*. Il

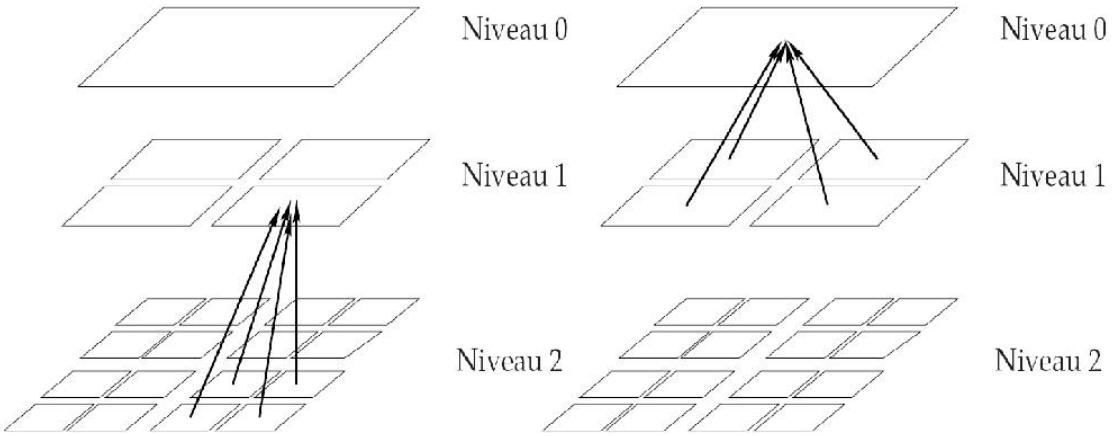


FIG. 3.13 – *remontée : opérateur M2M*

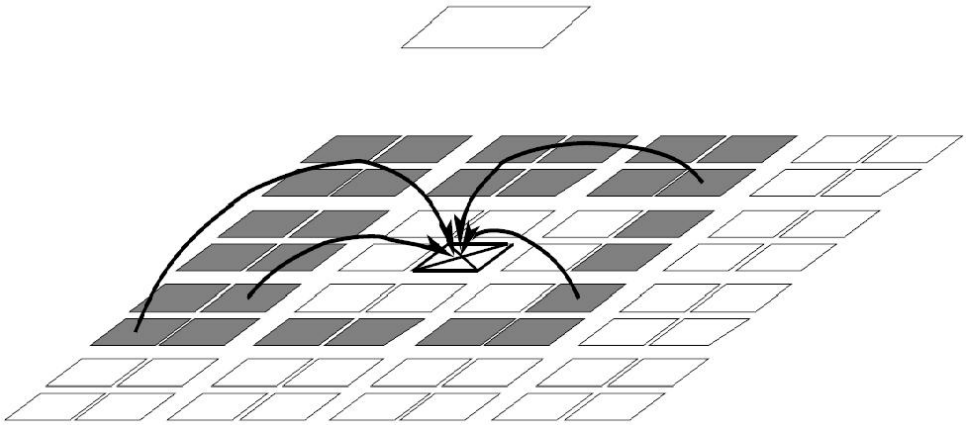


FIG. 3.14 – *descente : opérateur M2L*

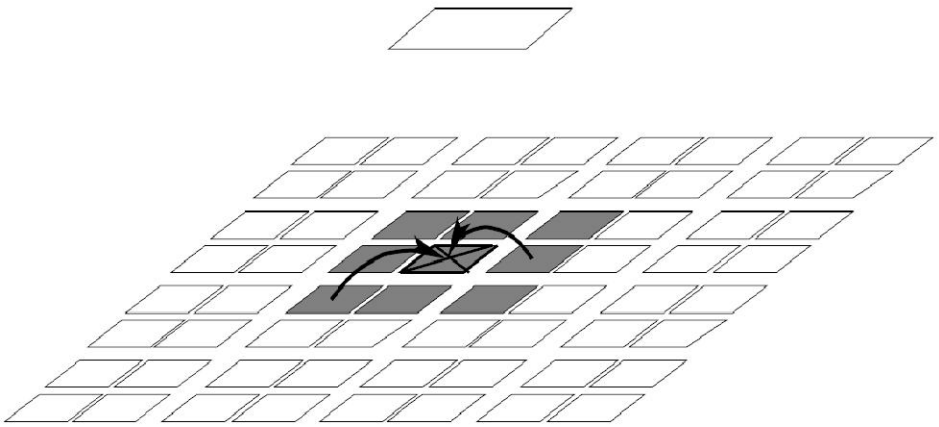


FIG. 3.15 – *descente : opérateur P2P*

s'agit d'un arbre 3D dont la racine est un cube contenant Γ. Le niveau 1 est obtenu en divisant ce cube en 8 sous-cubes identiques, dont on ne conserve que ceux qui coupent Γ. On répète ce processus de division jusqu'à ce que les feuilles de l'arbre aient une arête suffisamment petite. Lors de la réalisation d'un produit matrice vecteur $Y = AX$, on commence par répartir les valeurs de vecteur X dans les feuilles de l'*octree*. Ensuite, le calcul complet de fait comme nous l'avons vu en six étapes :

1. interactions proches : chaque feuille de l'arbre interagit avec ses voisines via une petite matrice d'interaction pleine ;
2. initialisation : on calcule pour chaque feuille sa fonction de radiation sortante en fonction des valeurs de X ;
3. montée : on parcourt l'arbre des feuilles vers la racine en calculant à chaque niveau les fonctions de radiation sortante ;
4. transfert : on transforme les fonctions sortantes en fonctions rentrantes ;
5. descente : on parcourt l'arbre de la racine vers les feuilles en calculant à chaque niveau les fonctions de radiation entrantes ;
6. intégration : les fonctions de radiation rentrantes des feuilles sont intégrées. Le résultat de cette intégration est ajouté au calcul des interactions proches pour donner Y.

Les différentes étapes de calcul sont traitées niveau par niveau, à chaque fois une phase de communication précède une phase de calcul. Le contenu de ces phases est stocké sous la forme d'une liste chaînée de tâches élémentaires. Celle-ci est créée au début du calcul sur chaque processeur, puis elle est relue à chaque produit matrice-vecteur.
Nous avons appliqué cette méthode dans le cas du potentiel coulombien dans le FeF_3

5.4 Implémentation de la FMM pour le calcul de l'énergie coulombienne dans le FeF_3

Il existe plusieurs algorithmes pour implémenter la FMM, dans nos travaux nous avons utilisé celui de Ogata et al [9]. Ce code écrit en Fortran fonctionne sur les machines parallèles utilisant MPI (Message Passing Interface). Il peut supporter les calculs à deux et trois dimensions aussi bien que tous les types de conditions aux limites.
Pour différentes tailles (nombre d'atomes différents) de FeF_3 construit d'après la méthode décrite au chapitre précédent, nous avons évalué, par calcul direct aussi bien que par la FMM sur un nombre de processeurs variables sur le calculateur

"Daytona", l'énergie Coulombienne ainsi que le temps CPU nécessaire.
Nous rappelons que l'objectif pour nous est de choisir la méthode la plus adaptée et la plus efficace à implémenter dans notre code pour le calcul de l'énergie coulombienne.
Le tableau 3.1 regroupe un certain nombre de valeurs significatives.

Nombre d'atomes		Calcul direct	Calcul FMM en parallèle (ci-dessous nombre de processeurs)			
			1	2	4	8
	Energie (eV)	-1743500	-1743817	-1743817	-1743817	-1743817
167825	Temps (s)	3068,01	506,41	265,44	136,47	66,32
	Energie (eV)	-794132	-794091	-794091	-794091	-794091
76545	Temps (s)	358,41	155,24	115,76	73,71	36,99
	Energie (eV)	-1040920	-1040611	-1040611	-1040611	-1040611
62580	Temps (s)	225,36	104,58	52,81	27,06	14,98
	Energie (eV)	-285358	-285358	-285358	-285358	-285358
18241	Temps (s)	17,22	16,96	8,98	5,16	3,25
	Energie (eV)	-150942	-150926	-150926	-150926	-150926
10000	Temps (s)	4,01	3,99	3,95	2,72	2,02
	Energie (eV)	-106285	-106428	-106428	-106428	-106428
6912	Temps (s)	2,03	8,69	5,21	3,20	2,23

TAB. 3.1 – Différentes valeurs d'énergie coulombienne et temps de calcul pour le FeF_3 avec la FMM

L'analyse des résultats contenus dans le tableau 3.1 nous amène à faire plusieurs constats :

- le nombre d'atomes contenu dans la boîte de simulation doit être assez grand (supérieur à 50 000) pour envisager l'utilisation de la FMM. En effet pour des systèmes de taille inférieure, l'utilisation de la FMM peut conduire dans certains cas (exemple de l'échantillon à 6912 atomes) à des temps de simulation plus grands même avec un nombre de processeurs élevé. Pour les systèmes de taille moyenne, l'utilisation d'un grand nombre de processeurs permet de réduire le temps au moins de moitié (exemple des échantillons à 10 000 et 18241 atomes). Dans ces différents cas, l'utilisation de la FMM dégrade la qualité des résultats (valeurs approchées de l'énergie et temps de simulation plus grands) et il est souhaitable d'utiliser un calcul direct.
- pour un nombre d'atomes élevé, l'utilisation de la FMM apporte moyennant une approximation de l'énergie, un gain de temps assez conséquent. On gagne ainsi des facteurs sur le temps de calcul allant de 2 (échantillons à 62580

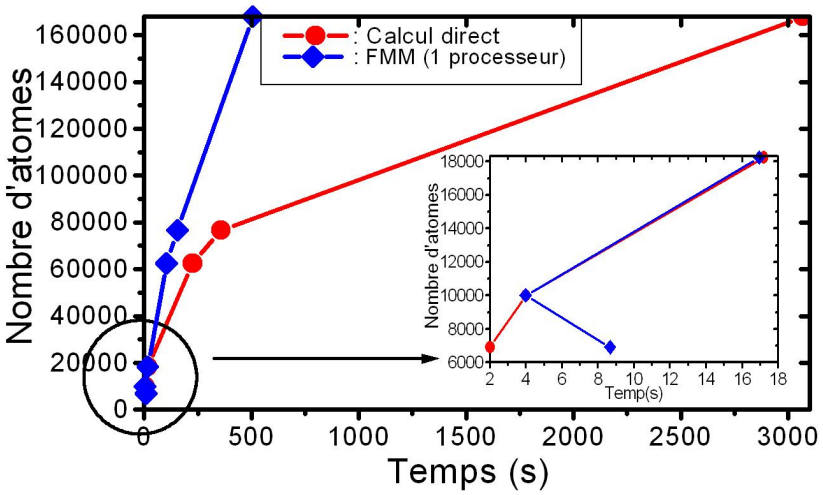


FIG. 3.16 – *Temps nécessaire pour évaluer par calcul direct et par la FMM l'énergie coulombienne dans des échantillons de tailles différentes. Pour un nombre d'atomes faible (inférieur à 10.000) l'utilisation de la FMM se trouve être désavantageuse (inset)*

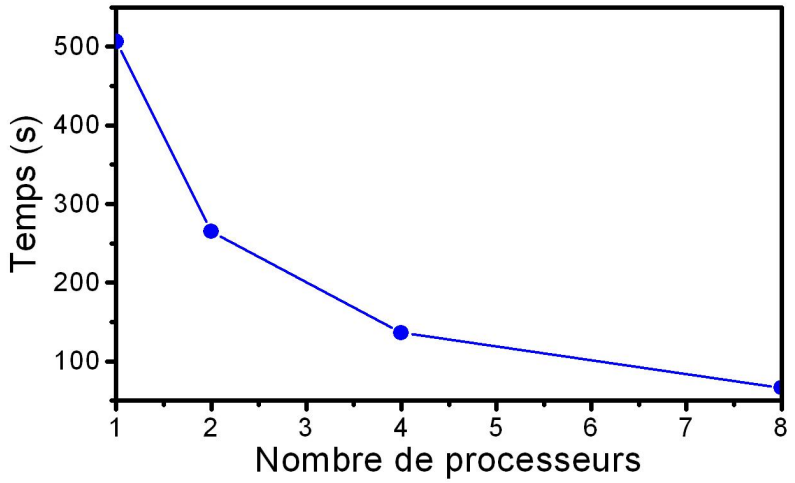


FIG. 3.17 – *Temps de calcul de l'énergie Coulombienne par la FMM en fonction du nombre de processeurs utilisés. Les calculs sont effectues avec 167825 atomes*

atomes) à 6 pour l'échantillon le plus grand que nous ayons eu (167825 atomes).

– l'utilisation du calcul parallèle combiné à la FMM est plus efficace et permet

de gagner jusqu'à un facteur 50 sur le calcul de l'énergie coulombienne, malgré une certaine approximation de l'énergie.

L'évaluation de l'énergie coulombienne par la FMM sur un calculateur parallèle, s'avère donc efficace lorsqu'on prend des échantillons à grand nombre d'atome. Cependant le gain en temps de calcul se fait moyennant une certaine approximation de l'énergie du système. Dès lors, la question qui peut se poser est de savoir si cette différence entre l'énergie du calcul direct (calcul exact) et l'énergie du calcul FMM (calcul approché) exclut l'application de la méthode pour des simulations de type Monte Carlo ou de dynamique moléculaire.

Pour répondre à cette question, on doit se souvenir que dans les simulations de type Monte Carlo par exemple, on explore l'espace des phases pour rechercher l'état d'équilibre du système qui correspond à l'état d'énergie minimale. On ne se préoccupe donc pas de savoir qu'elle est la valeur exacte de cette énergie, mais on recherche sa position le long d'une trajectoire bien précise. Théoriquement, si on multiplie toute l'énergie du système au cours du temps par un même facteur, on ne change pas la forme de la trajectoire dans l'espace des phases et donc la position spatiale des minima relatifs et absolus ; par conséquent, on n'apporte aucune influence sur la méthode Monte Carlo.

Lors d'une procédure Monte Carlo, ce qui nous intéresse est la différence d'énergie entre deux états voisins. La FMM serait donc applicable si la différence d'énergie entre deux états différents calculés par cette méthode est (en première approximation) égale à celle calculée par la méthode directe.

Pour vérifier cela, et trancher quant à l'application de cette méthode dans les simulations Monte Carlo, nous avons calculé cette différence pour les échantillons à grand nombre d'atomes. Le tableau 3.2 résume ces résultats.

Énergie (eV)	Taille de l'échantillon (Nombre d'atomes)		
	167 825	76 545	62 580
E_0^D	-174 3564,35	-79 4133,01	-1040915,934
E_0^{FMM}	-174 3824,38	-79 4091,63	-1040611.62
E_1^D	-174 3557,276	-79 4134,99	-1040913,38
E_1^{FMM}	-174 3817,32	-794093,64	-1040609.11
$E_1^D - E_0^D$	7,07	-1,98	2.55
$E_1^{FMM} - E_0^{FMM}$	7.06	-2.01	2.51

TAB. 3.2 – *Différence d'énergie coulombienne entre 2 états par la méthode directe et par la FMM*

E_0^D est l'énergie calculée dans un état donné, que nous appelons état initial, par

la méthode directe
E_0^{FMM} est l'énergie calculée dans un état donné, que nous appelons état initial, par la FMM
E_1^D est l'énergie calculée dans un état donné, obtenu en modifiant la position de quelques atomes de l'état initial précédent, par la méthode directe
E_1^{FMM} est l'énergie calculée dans un état donné, obtenu en modifiant la position de quelques atomes de l'état initial précédent, par la FMM
$E_1^D - E_0^D$ et $E_1^{FMM} - E_0^{FMM}$ représentent les différences d'énergie entre les deux états, par la méthode directe et par FMM.
Une comparaison entre les différences d'énergie pour chaque échantillon permet de dire qu'en première approximation, elles sont identiques (à 10^{-2} près) et à la question posée plus haut, nous pouvons donc répondre par l'affirmative.

6 Conclusion

Il était question, comme nous l'avions précisé à l'introduction, de présenter les différents problèmes pouvant apparaître lors de la simulation des systèmes ioniques. Pour ces types de systèmes où l'interaction Coulombienne est dominante, il s'avère impératif de trouver des astuces pouvant réduire le temps de simulation et permettre la prise en compte d'un nombre de particules assez élevé.
Au cours de ce chapitre, nous avons présenté quelques approches couramment utilisées. Nous avons expliqué leur utilisation et surtout leurs contraintes et limitations qui font que le choix de l'une ou de l'autre dépende totalement du problème que l'on veut résoudre.
Dans la plupart des simulations, la méthode utilisée est celle dit «du Rayon de coupure». A travers un exemple, nous avons montré pourquoi, il était impossible de l'utiliser dans une simulation Monte Carlo pour les systèmes ioniques. L'utilisation d'une telle méthode enfermerait le système dans le premier puits d'énergie sans possibilité de s'en sortir à cause de la courbe d'énergie très chahutée. Une idée peut être d'utiliser cette méthode avec du Monte Carlo «Parallel Tempering», qui échange les configurations du système lors de la simulation, et peut donc permettre au système de s'échapper de ces puits.
L'implémentation de la méthode dite «des sommes d'Ewald» nécessite certaines conditions particulières comme les conditions aux limites périodiques ou la nullité de la charge totale dans la boîte de simulation. A cause de ces contraintes, nous avons préféré la méthode dite de Multipôles parallèles (Fast Multipole Method, FMM). L'utilisation de cette dernière dans un code parallèle permet de gagner des

facteurs allant jusqu'à 50 sur le temps de calcul de l'énergie Coulombienne. De plus, nous avons montré que cette méthode, malgré l'approximation apportée sur le calcul de l'énergie restait parfaitement applicable dans les simulations Monte Carlo où l'on recherche, non pas la valeur exacte de l'énergie dans les différents états, mais l'évolution de cette dernière au cours du temps. Toutefois, le principal handicap est que pour cette méthode est qu'on est obligé de recalculer entièrement l'énergie du système à chaque déplacement ou tentative de déplacement.
L'astuce que nous avons suggérée, pour pallier à ce problème ne peut s'appliquer à la FMM qu'après modification de son algorithme d'évaluation du champ proche et du champ lointain. Ce que nous n'avons pas fait car cela nécessite une reformulation du calcul du champ lointain. L'objectif à moyen terme peut donc être de réécrire les équations de la FMM uniquement pour les simulations Monte Carlo en tenant compte de cette astuce.
Parmi toutes ces méthodes, nous avons choisi d'utiliser la méthode directe dans laquelle on ne recalcule pas entièrement l'énergie du système. Certes, elle implique un temps CPU légèrement supérieur (de l'ordre de 10%) à celui de la FMM, mais elle a l'avantage de s'intégrer facilement dans notre code.
Au chapitre suivant, nous présentons donc les résultats obtenus par simulation Monte Carlo où l'évaluation de l'énergie s'est faire de manière directe en évitant de la recalculer entièrement à chaque tentative de déplacement.

Bibliographie

[1] CETMEF. *Le Calcul Parallèle*. jul 2008.

[2] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : from algorithms to applications*. 1996.

[3] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. 1987.

[4] P. Fortin. *Algorithme hiérachique parallèle haute performance pour les problèmes à N-corps*. PhD thesis, novembre 2006.

[5] L. Greengard and V. Rokhlin. *J. Comp. Phys.*, 73 :325–348, 1986.

[6] M. Challacombe, C. White, and M. Head-Gordon. *J. Chem. Phys.*, 107(23) :10131–10140, 1997.

[7] J. Carrier, L. Greengard, and V. Rokhlin. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 9(4) :669–686, 1988.

[8] H. Cheng, L. Greengard, and V. Rokhlin. *J. Comput. Phys.*, 155 :468–498, 1999.

[9] S. Ogata, T.J. Campbell, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, and S. Vemparala. *Comput. Phys. Comm.*, 153 :445–461, 2003.

Chapitre 4

Structure des joints de grains dans les fluorures de fer nanostructurés

Les chapitres précédents nous ont permis d'avoir une base nécessaire pour la compréhension de la structure des joints de grains dans les nanomatériaux ainsi que les différentes méthodes d'évaluation et les paramètres importants à évaluer. Nous nous proposons dans ce chapitre de présenter et d'analyser les résultats obtenus à l'issue des simulations et d'étudier l'influence des paramètres de simulation sur ces derniers.
Nous commencerons par montrer comment la méthode de simulation adoptée permet de reproduire des paramètres connus du matériau massif (distribution des distances et des angles) et ensuite nous étudierons le cas spécifique du système modèle ***Grain/Joint-de-Grain/Grain***.

1 Observables du système

Pour décrire la structure du système obtenu après recuit, plusieurs grandeurs sont évaluées. Chacune apporte une information précise sur la nature du système et est complémentaire des autres. Nous avons ainsi eu à évaluer les histogrammes de distribution radiale (nature de l'ordre à longue portée) et angulaire (nature de l'ordre à courte portée), les variations de l'angle de superéchange et de la distance entre premiers voisins qui nous donnent une idée sur l'épaisseur de l'interface, ainsi que la nature et les positions des cycles cationiques qui nous renseignent sur la présence de frustration magnétique.

1.1 Les histogrammes de distribution

1.1.1 Les histogrammes de distribution radiale

1.1.1.1 Principe de calcul. La fonction de distribution radiale (RDF : Radial Distribution Function) aussi connue sous le nom de fonction de corrélation de paire (généralement notée g(r)) est une mesure qui permet de déterminer la corrélation entre les particules dans un système. Spécifiquement, c'est une mesure, sur la moyenne, de la probabilité de trouver une particule à une distance r d'une autre particule prise comme référence. Dans la plupart des algorithmes, le calcul des RDF se fait en déterminant le nombre de particules qui ont leurs centres situés à une distance r par rapport à la particule de référence (voir figure 4.1). Les RDF permettent aussi de déterminer le degré d'ordre (ordre à longue portée). En d'autres termes, cette fonction décrit la fluctuation de la densité autour d'un atome donné et représente le nombre moyen d'atomes situés à une distance donnée et dans toutes les directions.

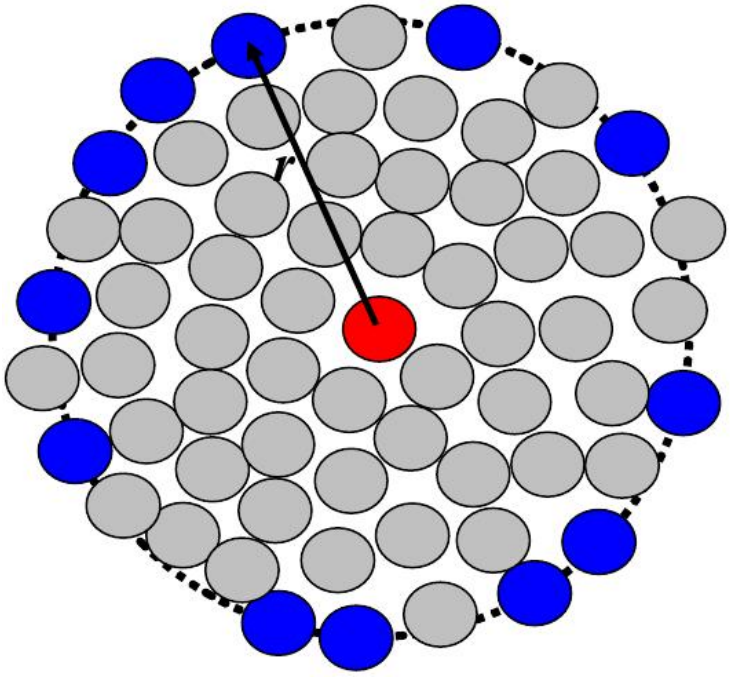


FIG. 4.1 – *Illustration du calcul des RDF. L'atome en rouge est pris comme référence et on recherche les atomes dont les centres sont situés à une distance r (atomes en bleu).*

1.1.1.2 RDF dans un cristal parfait de FeF_3. Dans le cas d'un cristal de FeF_3 sans défaut, les histogrammes de distribution radiale (F-F, Fe-F et Fe-Fe) sont

représentés sur la figure 4.2. Les quatre premiers pics représentent respectivement les distances Fe-F (F-Fe), F-F, F-F et Fe-Fe. Les distances obtenues sont 1.92 Å pour Fe-F (Fe-F), 2.72 Å pour F-F et 3.73 Å pour Fe-Fe. Cette figure est obtenue à partir d'un cristal de r-FeF_3 contenant 18000 atomes.

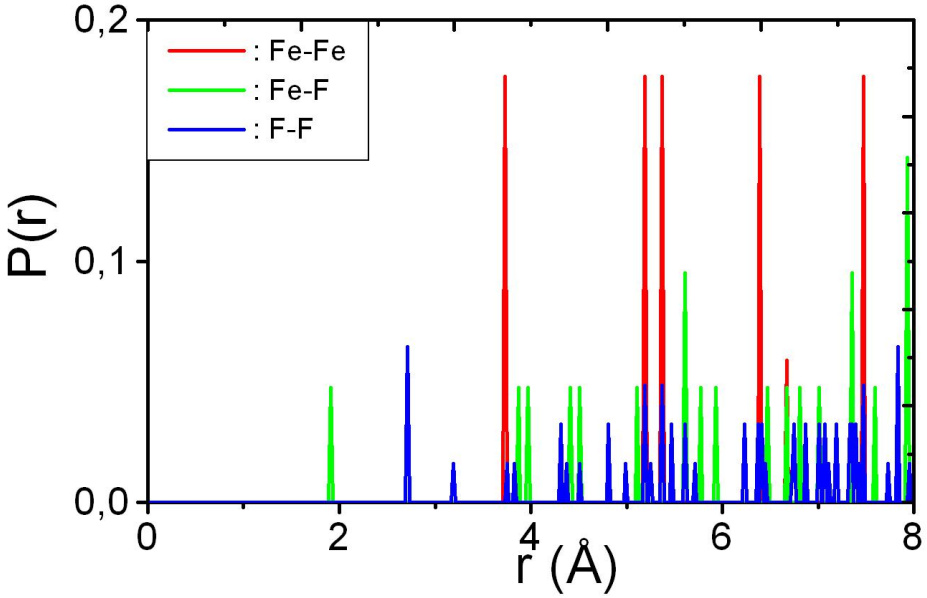


FIG. 4.2 – *Histogramme de distribution radiale pour la phase cristalline du r-FeF_3. Les valeurs obtenues par simulation sont en conformité avec les valeurs expérimentales* [1].

1.1.2 Les histogrammes de distribution angulaire

1.1.2.1 Principe de Calcul La fonction de distribution angulaire (ADF : Angular Distribution Function) est une mesure qui permet de déterminer la répartition des atomes dans le système. On peut la définir comme étant une mesure sur la moyenne, de la probabilité de trouver deux atomes distincts situés à une distance $r < R_c$ (où R_c est un rayon de coupure) et formant un angle donné avec un troisième pris comme référence. Les ADF sont en général très utiles pour faire la distinction entre les différents types de structures, à travers la distribution des angles. Ils permettent aussi de déterminer le degré d'ordre (ordre à courte portée) dans un composé. Le principe de son évaluation est le suivant : partant d'un atome donné (atome de référence), on recherche deux voisins distincts situés à une distance r inférieure au rayon de coupure. On utilise ensuite les relations géométriques pour déterminer l'angle entre les vecteurs joignant l'atome de référence à ses deux voisins (voir figure

4.3).

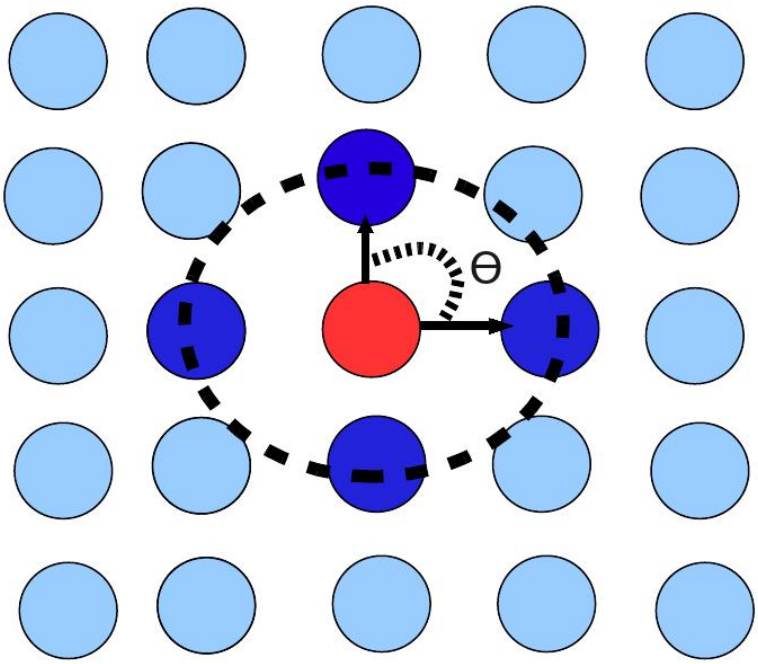


FIG. 4.3 – *Illustration du calcul des ADF. L'atome en rouge est pris comme référence. On recherche parmi ses voisins, 2 atomes donc les centres sont situés à une distance r (atomes en bleu foncé). On utilise ensuite les relations trigonométriques pour déterminer l'angle θ.*

1.1.2.2 ADF dans un cristal parfait de FeF_3. Dans le cas d'un cristal de FeF_3 sans défaut l'histogramme de distribution angulaire totale est représenté sur la figure 4.5. Les angles de référence sont 153.15° pour (Fe-F-Fe), 180° et 90° pour (F-Fe-F), 90° et 60° (en majorité) pour (F-F-F). La figure 4.5 a été obtenue pour une boîte de simulation construite dans les mêmes conditions que précédemment.

Distance (Å)		*Angles (°)*	
Fe - F	1.92	Fe - F - Fe	153.15
Fe - Fe	3.73	F - Fe - F	90 et 180
F - F	2.72	F - F - F	60 (majoritaires)

TAB. 4.1 – *Récapitulatif des distances et angles dans le r-FeF_3*

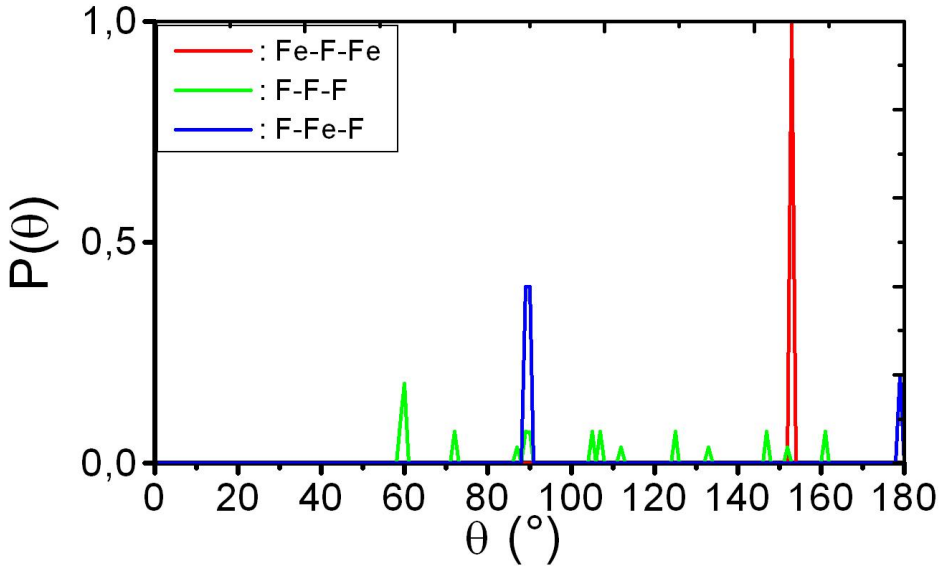


FIG. 4.4 – *Histogramme de distribution angulaire pour la phase cristalline du r-FeF_3.*

1.2 Les cycles cationiques.

La notion de cycles cationiques est très importante pour l'étude des matériaux tels que le FeF_3 dans lesquels les interactions entre atomes de fer sont antiferromagnétiques par l'intermédiaire de l'anion pontant (F^-). Spécifiquement, un cycle à n atomes de fer se définit comme étant une chaîne fermée contenant n atomes de fer tous reliés entre eux par des atomes de fluor. Sur la figure 4.5, on peut distinguer la connectivité des cycles à 3, 4 et 5. Suivant la nature des cycles en présence (nombre d'atomes de fer dans la chaîne), deux situations sont possibles :

- si le cycle contient un nombre impair d'atomes de fer, alors les interactions magnétiques sont frustrées du fait de l'impossibilité de satisfaire simultanément toutes les interactions,
- dans le cas contraire, il n' y a pas de frustration dans le composé.

Le magnétisme dans les différentes phases de FeF_3 est gouverné par la présence et la nature des cycles. Rappelons (voir chapitre 2) que le r-FeF_3 qui ne contient que les cycles carrés (4 atomes de fer) n'est pas frustré alors que les phases HTB-FeF_3 (qui contient des cycles à 3,4,6) et pyr-FeF_3 (cycles à 3, 6) sont frustrées. L'étude des cycles dans les nanostructures de FeF_3 peut donc nous donner une indication sur l'état de frustration du magnétisme de la nanostructure.

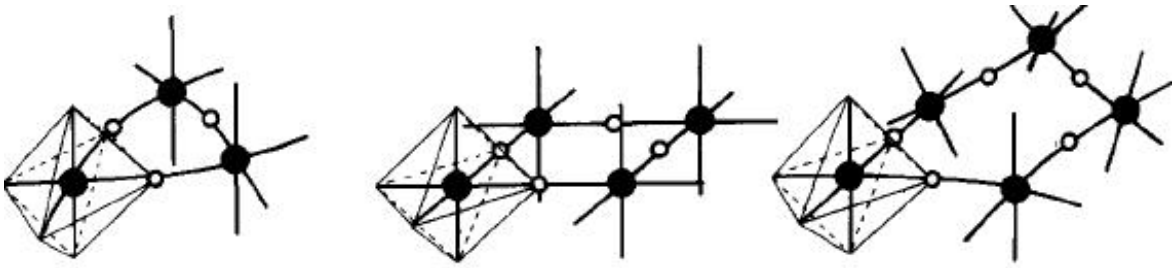


FIG. 4.5 – *Unités octaédriques connectées en cycles de trois quatre et cinq atomes (d'après J.M.D Coey)* [2].

1.3 Définition de l'épaisseur du joint de grain

Il a été montré expérimentalement et théoriquement que les matériaux nanostructurés obtenus par broyage mécanique sont essentiellement constitués de grains orientés aléatoirement et séparés par des joints de grains (JDG). En général, la définition du JDG est intimement liée à la sensibilité de la technique expérimentale et par conséquent, diffère d'une technique à l'autre. Il apparaît donc nécessaire de donner un critère de définition du JDG, qui sera utilisé pour distinguer les différentes contributions lors de l'évaluation des observables du système.
Il est aujourd'hui acquis que dans les nanomatériaux, seuls les JDG contribuent à l'excès d'énergie du système. Dans la plupart des études numériques sur le sujet, la mesure de l'excès d'énergie est généralement utilisée pour délimiter les JDG. Cependant, à cause de la portée des interactions dans les matériaux ioniques comme le FeF_3, l'utilisation de ce critère n'est pas pertinente.
Pour définir le JDG, nous avons introduit deux notions :

- **l'Ecart Angulaire (EA) :** dans un cristal parfait de FeF_3, l'angle de superéchange est constant et égal à 153,15° dans le modèle rhomboédrique et 180° dans le modèle cubique. Tout écart à l'ordre rhomboédrique a pour conséquence de modifier cet angle qui est lié à l'angle de connection des octaèdres. Dans le cas des amorphes FeF_3 cet angle peut décroître jusqu'à 120° (voir par exemple la figure 2.2). l'EA sera donc la variation de l'angle de superéchange suivant la direction orthogonale au plan de l'interface.
- **l'Ecart de Distance (ED) entre premiers voisins :** dans un cristal parfait de FeF_3, la distance entre premiers voisins (Fe-F) est égale à 1,920 Å pour le modèle rhomboédrique et 1,8928 Å pour le modèle cubique. Toute variation de cette distance peut donc être considérée comme un défaut. L'ED sera donc la variation de la distance Fe-F suivant la direction orthogonale au plan de l'interface.

Avec ces deux notions, nous avons défini l'interface comme étant la partie du cristal où on note un écart de plus de 5% de la valeur idéale de l'angle de superéchange ou de la distance entre premiers voisins. L'épaisseur du JDG peut alors être considérée comme la largeur de variation de l'EA ou de l'ED.

2 Méthodes de simulation

2.1 Schéma du recuit

Rappelons que pour le schéma du recuit, deux méthodes ont été adoptées [3] :

- la méthode de rapprochement-relaxation qui consiste à créer une interface entre les différents grains et à les rapprocher tout en relaxant les atomes de surface ;
- la méthode de trempe et relaxation qui consiste à enlever les atomes en situation énergétique défavorable et réchauffer suffisamment l'interface à l'aide d'une température élevée avant de procéder au recuit.

Dans notre travail, nous avons modifié la première méthode en ajoutant une loi qui permet de ne tenir compte que des atomes de l'interface pendant le rapprochement. Nous présentons successivement les résultats obtenus avec les deux méthodes.

2.1.1 Méthode 1 : Rapprochement et Relaxation Monte Carlo des atomes de l'interface

Dans cette méthode on procède comme suit : après la construction de Voronoï, les grains sont d'abord séparés d'une distance à peu près égale à la taille d'une unité octaédrique, puis rapprochés en procédant en même temps à la relaxation Monte Carlo des atomes de l'interface. La température et le pas de déplacement doivent être choisis judicieusement afin de permettre l'éjection des atomes surnuméraires de l'interface pour tendre vers l'équilibre stœchiométrique.
Afin de ne relaxer que les atomes de l'interface lors du rapprochement, la probabilité qu'un atome soit choisit est sous la forme $e^{-\alpha x}$ où x est la distance de l'atome à l'interface. La valeur de α est donnée à chaque état par la relation :

$$\alpha = \alpha_i + 3\frac{D_i - D}{D_i^2} \tag{4.1}$$

D_i est la distance initiale entre les grains et D la distance à un instant quelconque. Le choix de α_i (valeur initiale de α) doit respecter deux conditions : lorsque $D = D_i$, la valeur de α doit être suffisante pour permettre de relaxer au moins une unité octaédrique à l'interface de chaque grain et pour $D = 0$, α doit être compris entre 1

et 2 $Å^{-1}$ qui sont les valeurs utilisées lors de précédents travaux [3].
Cette relation se justifie par le fait qu'elle permet de ne relaxer que l'interface lors du rapprochement des grains. La courbe de l'énergie en fonction de la distance entre les grains (voir figure 4.6) permet alors de localiser la configuration d'énergie minimale qui, suivant les orientations initiales des grains, peut être obtenue avec ou sans interpénétration. Il est à noter que la mesure de la distance entre les grains est quelque peu faussée par les atomes qui ont été éjectés de la structure.
A ce stade, on obtient une structure qui globalement possède une énergie minimale mais qui peut conserver localement (à l'interface) des situations énergétiques défavorables. Cet état d'énergie minimale est ensuite soumis à un relaxation Monte Carlo avec probabilité dépendante de la distance à l'interface : partant d'une température de 200 K , on refroidit jusqu'à 0 K pendant 10^5 MCS.
Il apparaît qu'au cours du rapprochement/relaxation, il y a effectivement expulsion des atomes surnuméraires à l'interface : dans le cas où les deux plans en regard sont constitués de fer et de fluor, la charge locale de surface est largement positive et ce sont uniquement les atomes de fer qui sont expulsés. Symétriquement, on observe que lorsque les faces en regard sont constituées uniquement de fluor, ce sont ces derniers qui sont expulsés. Tout en conservant un certain ordre local, le système réduit ainsi la charge et on a pu vérifier qu'à ce stade, on retrouvait une stœchiométrie approchée.
Nous avons évalué les différentes observables du système : les variations de l'angle de superéchange et de la distance Fe-F en fonction de la distance à l'interface, les histogrammes de distribution angulaires et radiales. Les premiers peuvent nous permettre d'avoir une idée de l'épaisseur de l'interface qui est utilisée par la suite pour tracer les histogrammes de l'interface. Une comparaison avec les figures avant recuit (RDF et ADF) nous fait remarquer que le système a subit un réarrangement à l'interface. Le tableau 4.2 regroupe les valeurs des différents paramètres utilisés lors de la simulation. Dans cet exemple, nous avons choisi un échantillon twisté avec des angles arbitraires.

Taille de la boîte (Å)			*Angles d'Euler des Cristallites (°)*			*Nombre d'atomes*	α_i *(décroissance)*	D_i *(distance initiale)*
L_x	L_y	L_z	θ	ϕ	ρ			
60,00	60,00	60,00	30,00	45,00	38,00	16609	0,98	3,78
			-28,00	30,00	-25,00			

TAB. 4.2 – *Valeurs des différents paramètres utilisés lors de la simulation par la méthode 1 (rapprochement et relaxation)*

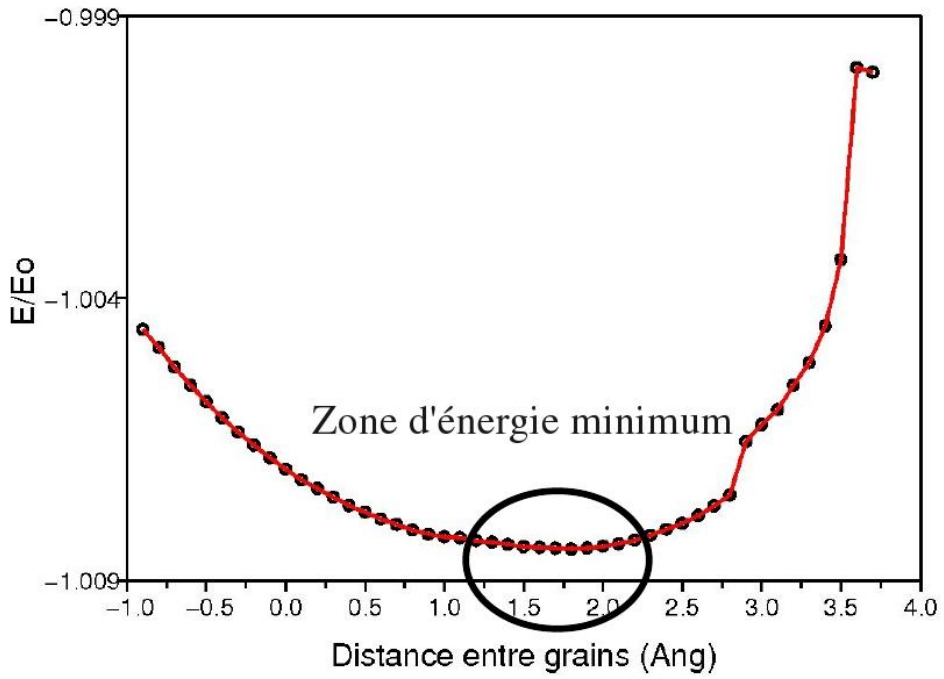


FIG. 4.6 – *Énergie totale en fonction de la distance entre grains : on obtient ainsi un état d'énergie minimum global. Toutefois, il peut subsister des zones énergétiquement défavorables à l'interface.*

2.1.2 Méthode 2 : Trempe et Relaxation

Les échantillons sont traités de la manière suivante :

1. Ils sont construits de manière à former des interfaces quelconques. Puis, on enlève tous les atomes en situation énergétique très défavorables. Typiquement, ceux dont les centres sont situés à une distance inférieure à $0,95$Å (environ la moitié de la distance Fe-F).
2. Ils sont ensuite portés à une température (T) de $600K$ pour 10^5MCS avec une probabilité de choix de l'atome à relaxer dépendante de la distance à l'interface. Cette étape permet de simuler l'énergie apportée au système lors du broyage et d'introduire du désordre à l'interface. Lorsque T est élevée, la probabilité de transition est proche de 1 et toutes les configurations des atomes appartenant à l'interface deviennent équiprobables. Ensuite le système est trempé de T = 600 K à T = 300 K. Une fois trempé, il est recuit (tout en maintenant la probabilité de déplacement en fonction de l'interface) de T = 300 K à T = 0 K afin de limiter les effets thermiques.

La figure 4.7 illustre schématiquement l'histoire thermique des échantillons suivant la deuxième méthode.

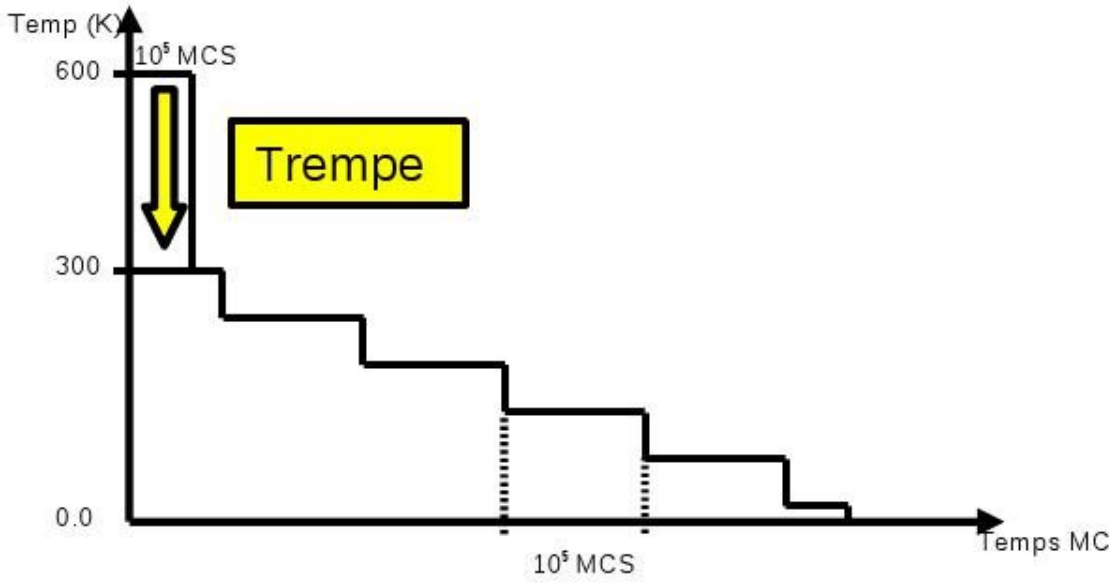


FIG. 4.7 – *Histoire thermique des échantillons. Chauffés à 600 K, ils sont ensuite trempés à 300 K et recuits par paliers jusqu'à 0 K*

Le tableau 4.3 regroupe les valeurs des différents paramètres utilisés lors de la simulation par cette méthode. Comme dans la première méthode, nous avons choisi un échantillon twisté avec des angles arbitraires.

Taille de la boîte (Å)			*Angles d'Euler des Cristallites (°)*			*Nombre d'atomes*	α *(décroissance)*
L_x	L_y	L_z	θ	ϕ	ρ		
60,00	60,00	60,00	30,00	45,00	38,00	16609	1,5
			-28,00	30,00	-25,00		

TAB. 4.3 – *Valeurs des différents paramètres utilisés lors de la simulation par la méthode 2 (trempe et relaxation).*

2.2 Résultats des simulations

Avant de présenter les différentes observables mesurées sur le système après recuit, notons le fait qu'au cours de la simulation, les groupements octaédriques FeF_6 ont tendance à se reconstituer à l'interface (voir figure 4.8). Les atomes de l'interface qui sont initialement dans un état quelconque, s'arrangent systématiquement dans un environnement formé d'unités octaédriques, en éjectant le cas échéant les atomes surnuméraires hors de la boîte de simulation. On dénombre dans les différents échan-

tillons étudiés, très peu d'atomes célibataires à l'issue de la simulation.
Cette propriété est en conformité avec l'observation faite par spectroscopie Mössbauer où les JDG sont décrits comme étant formés d'unités octaédriques jointes par les sommets et sans liaisons pendantes et ceci quelque soit la méthode utilisée (trempe - relaxation ou rapprochement relaxation). Le faible pourcentage d'atomes n'appartenant pas à un environnement octaédrique confirme l'hypothèse selon laquelle les joints de grains présentent une distribution d'orientation des octaèdres joints par les sommets [4].

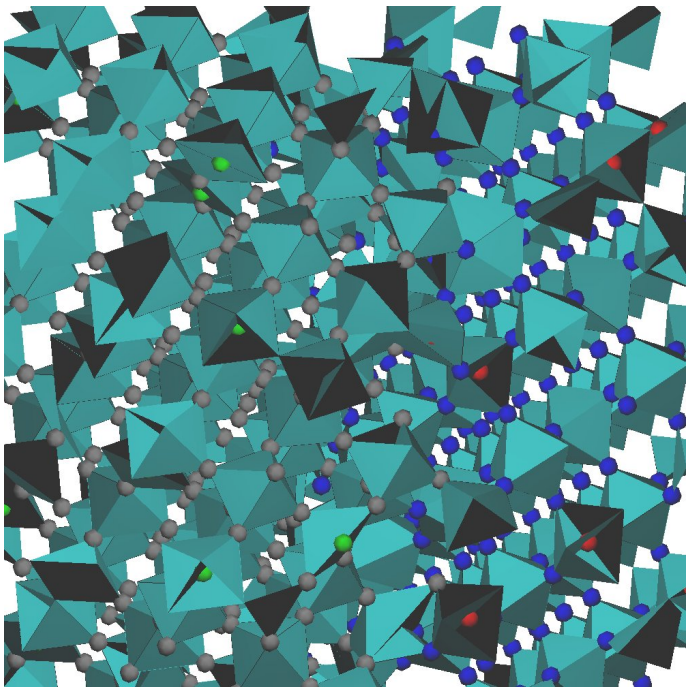


FIG. 4.8 – *Vue (coupe suivant l'axe z) de la boîte de simulation pendant le recuit : reconstruction des octaèdres à l'interface et évacuation des atomes surnuméraires. Comme on peut le constater il y a très peu d'atomes célibataires et la structure générale reste constituée d'octaèdres joints par les sommets.*

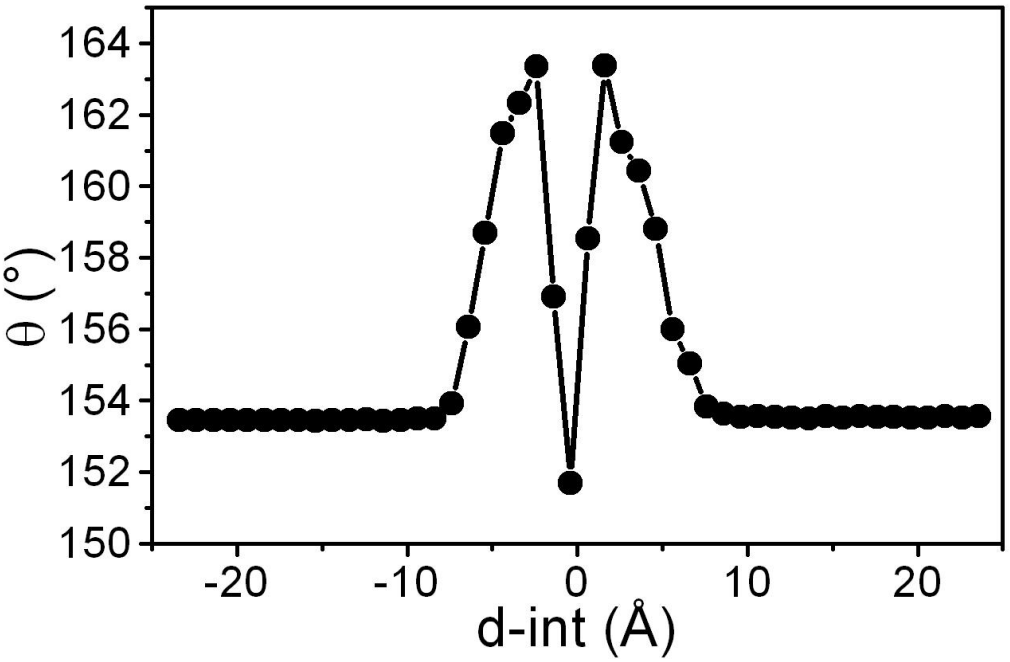
Dans la suite nous présentons les mesures faites sur le système après relaxation.

2.2.1 Résultats obtenus par la méthode 1 (Rapprochement et Relaxation)

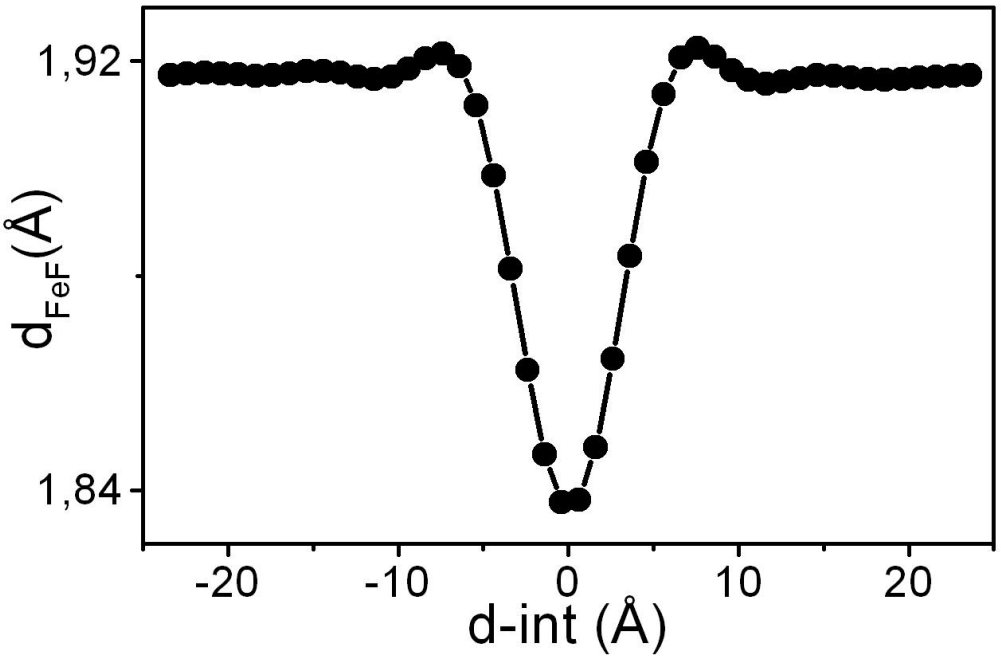
2.2.1.1 Ecart angulaire et variation de la distance entre premiers voisins

Pour l'échantillon décrit plus haut, nous avons calculé l'Ecart Angulaire (EA) et l'évolution de la distance Fe-F en fonction de la distance à l'interface. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.9.

On observe pour chacune de ces grandeurs deux zones de variation :



(a)



(b)

FIG. 4.9 – *Variation, en fonction de la distance à l'interface, des paramètres suite à la méthode de simulation 1 (rapprochement et relaxation). (a) : variation de l'angle de superéchange ; (b) : variation de la distance Fe-F (voir texte)*

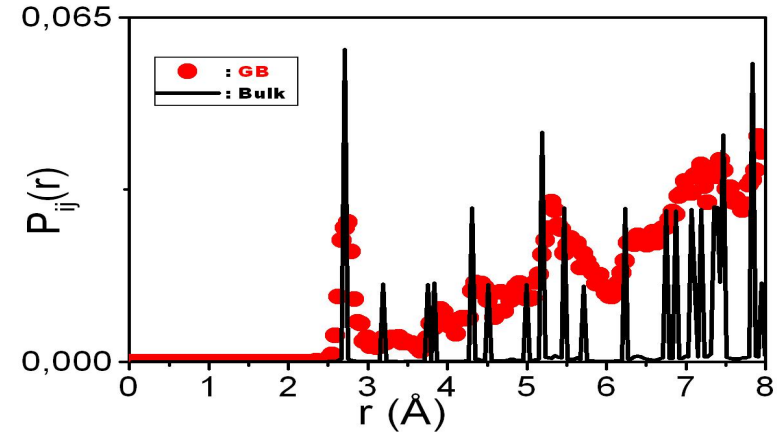
- une première zone où elles sont constantes et pratiquement égales aux valeurs obtenues dans le cristal parfait (153,15° pour l'EA et 1,92 Å pour l'ED) ;
- une seconde zone caractérisée par une variation importante de ces valeurs.

Aucune hypothèse (notamment aucun rayon de coupure n'est imposé pour délimiter les phases en présence) n'ayant été faite lors de l'évaluation de ces grandeurs, nous les avons utilisées pour délimiter les parties appartenant au grain cristallin et au JDG. Grossièrement, on peut estimer l'épaisseur du JDG sur les différentes courbes de la figure 4.9 ; elle correspond à la zone où les valeurs des angles ou des distances sont différentes de celles du cristal parfait. Cette épaisseur est utilisée par la suite pour séparer les contributions de la partie cristalline et du JDG dans les histogrammes. Dans cet exemple, l'épaisseur de l'interface peut être estimée à environ 1.8 nm.

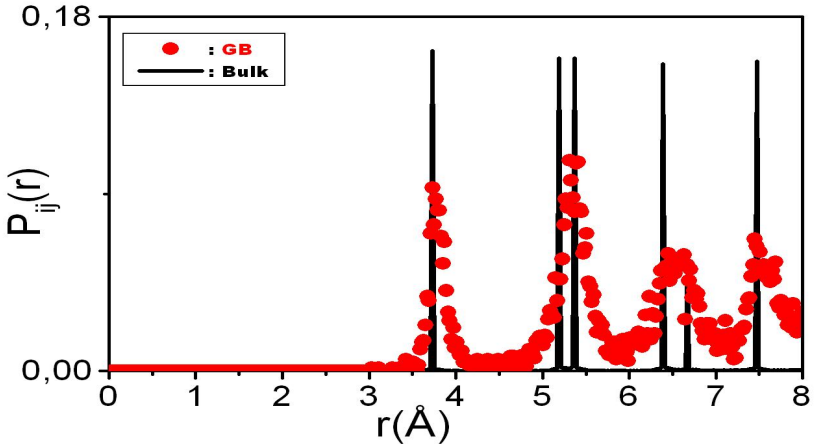
2.2.1.2 Les histogrammes partiels Les figures 4.10 et 4.11(b) montrent les différents histogrammes partiels obtenus après traitement du système d'après la première méthode. Elle présente deux contributions : celle du matériau massif (bulk) qui est loin de l'interface et celle du joint de grain (Grain boundary, GB).

La contribution du grain cristallin (Bulk) est essentiellement constituée des pics étroits et reste en tout point comparable à celle d'un cristal parfait. La contribution du JDG présente des pics très élargis aux premier et second ordre et un comportement type «amorphe» à longue distance.
On peut estimer au regard de ces figures que la structure du JDG est désordonnée, mais reste constituée d'octaèdres car on retrouve les angles et les distances caractéristiques de la structure octaédrique.

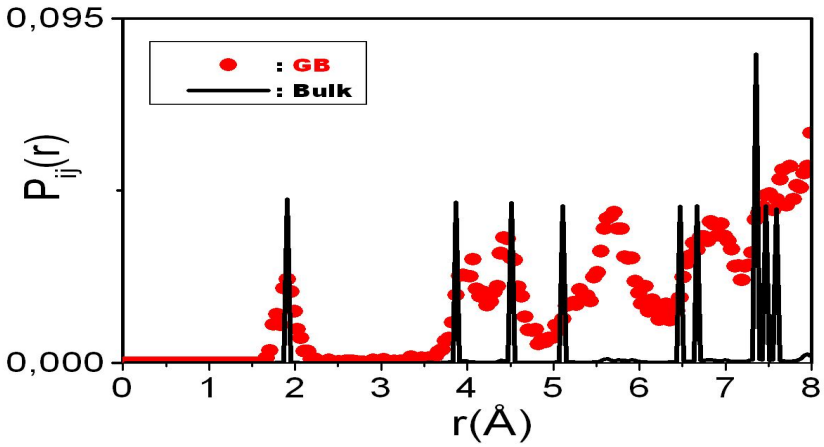
2.2.1.3 Les cycles L'étude des cycles étant importante pour comprendre la connectivité des atomes et par ricochet le magnétisme du système, nous avons déterminé la nature des différents cycles ainsi que leurs positions dans la boîte de simulation. La forme générale des cycles représentée sur la figure 4.12 montre qu'ils ne sont pas forcement planaires contrairement à ce qu'on retrouverait dans une structure ordonnée pas exemple.
D'après les premiers enseignements tirés des histogrammes et de l'évolution de l'angle de superéchange, on s'attend à ce que loin de l'interface, la structure étant restée cristalline, on ne retrouve que des cycles à quatre. Par contre l'interface étant assez désordonnée, on devrait y retrouver tout type de cycles. La figure 4.14 montre par exemple une vue 3D des cycles pairs d'atomes de fer : les cycles à 6 se retrouvent uniquement à l'interface. Le fait que les cycles impairs (cycles à 3, 5 et 7 voir figure 4.13) soient uniquement localisés à l'interface confirme le caractère désordonné des JDG et permet de conclure que la structure magnétique de ces derniers sera dominée par la frustration.



(a)

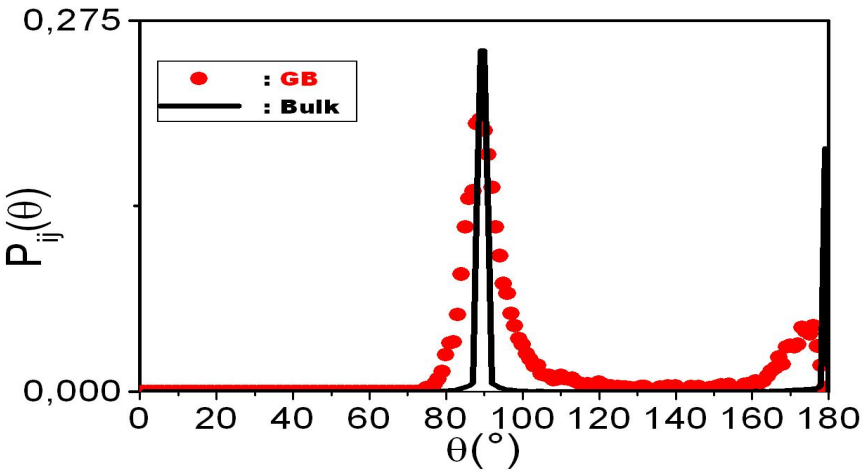


(b)

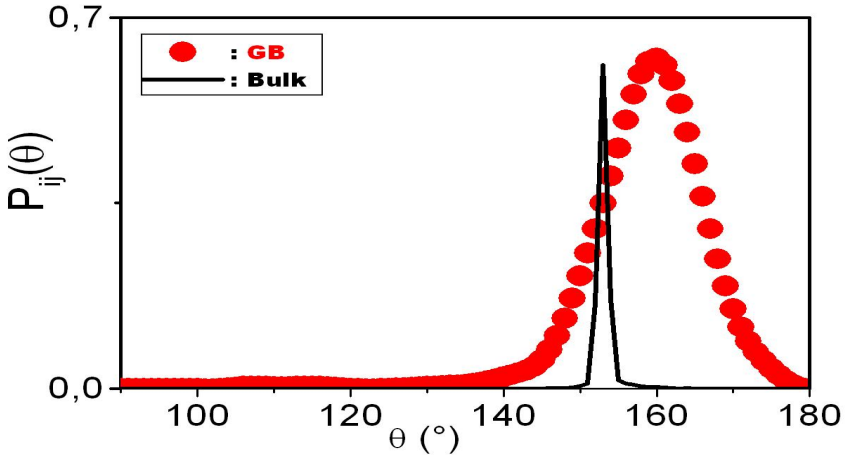


(c)

FIG. 4.10 – *RDF partiels (grain et joint de grain) après rapprochement et relaxation (méthode 1). (a) :F-F,(b) :Fe-Fe, (c) :Fe-F. Dans le grain on observe des répliques du cristal parfait et dans le joint de grain, on passe d'un ordre à très courte portée (pics élargis au* 1^{er} *et* 2^{nd} *ordre à un comportement type amorphe plus loin).*



(a)



(b)

FIG. 4.11 – *ADF partiels (a) :F-Fe-F, (b) :Fe-F-Fe. Les distributions à grande largeur de pics obtenues dans le joint de grain traduisent un caractère désordonné (voir texte).*

2.2.2 Résultats obtenus par la méthode 2 (Trempe et Relaxation)

Afin de vérifier l'influence du processus de simulation, nous avons, pour le même échantillon, reproduit les résultats obtenus grâce à la méthode basée sur le rapprochement et la relaxation simultanée des atomes de l'interface.

2.2.2.1 Ecart angulaire et variation de la distance entre premiers voisins

Comme dans le cas de la première méthode, on observe que le comportement des deux grandeurs est divisé en deux zones :

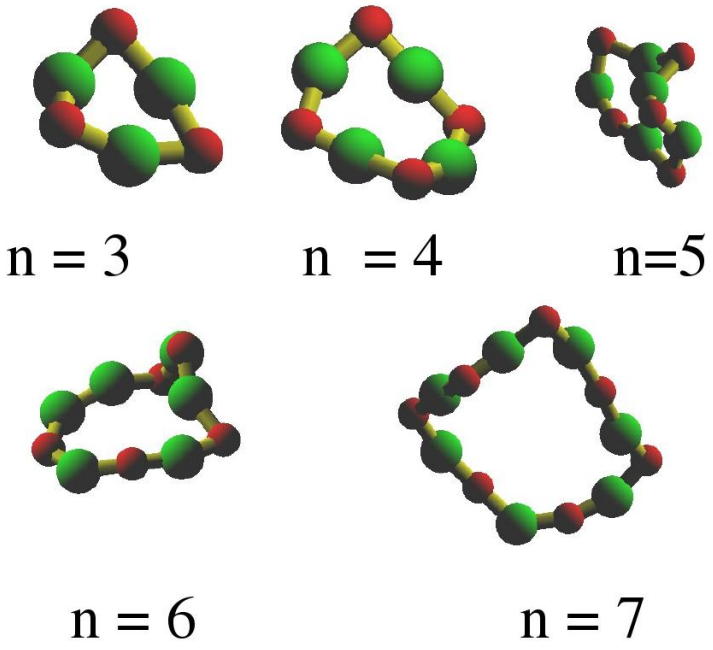


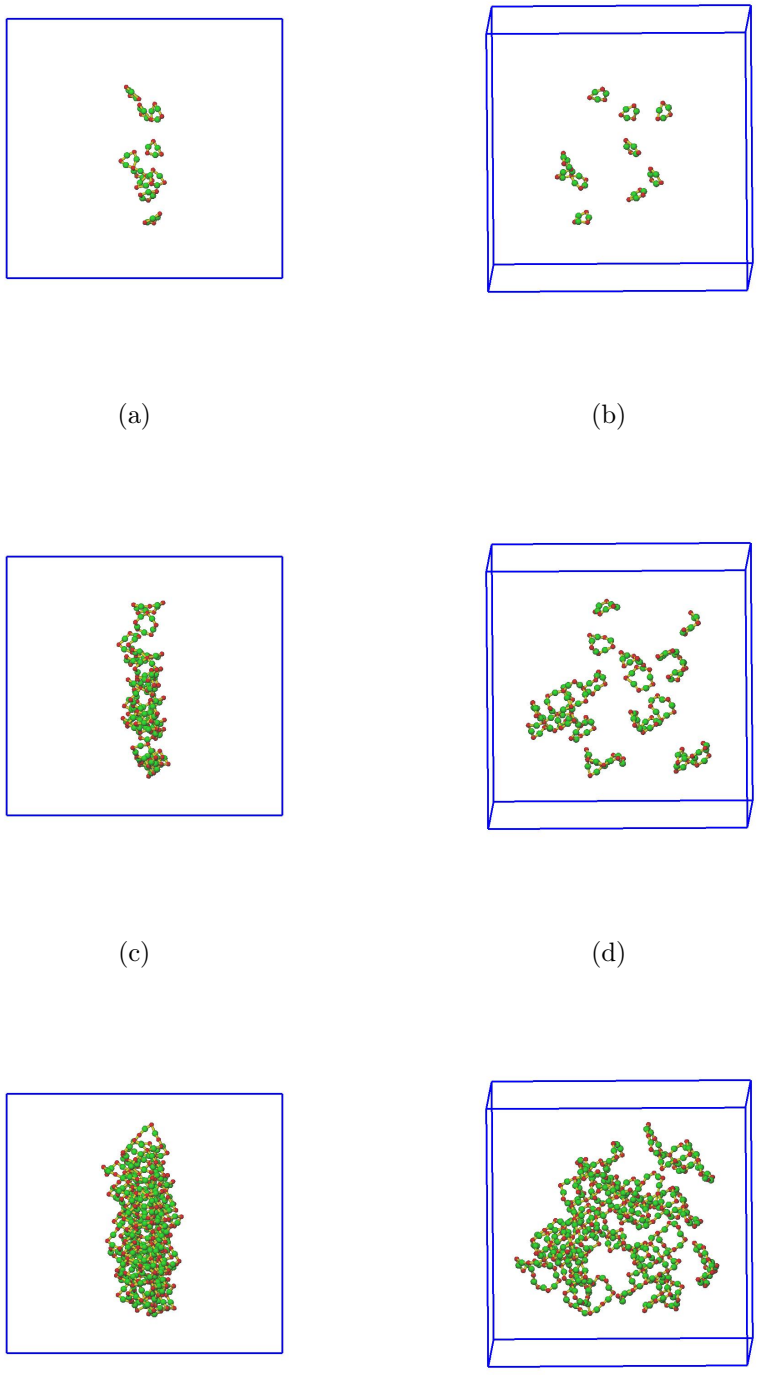
FIG. 4.12 – *Forme générale des cycles à n-atomes de fer contenus dans le JDG.*

- une première zone où elles sont constantes et égales aux valeurs obtenues dans le cristal parfait (153,15° pour l'EA et 1,91 Å pour l'ED).
- une seconde zone caractérisée par une variation importante de ces valeurs.

Cependant, les grandeurs des angles et des distances Fe-F à l'interface sont différentes par les deux méthodes (voir figure 4.15). La valeur de l'angle maximal de superéchange par la deuxième méthode est d'environ 157,2° alors qu'elle est de 163,8° par la première. De même les distances Fe-F les plus petites sont à 1,812Å par la deuxième méthode et 1,841Å par la première.

2.2.2.2 Les histogrammes partiels Les figures 4.16 et 4.17 montrent les différents histogrammes partiels obtenus après recuit du système par la méthode deux. Sur chacune d'elle, on peut aussi distinguer deux contributions : celle du bulk (loin de l'interface) et celle du joint de grain (GB).

2.2.2.3 Les cycles Comme avec la première méthode, nous avons évalué les différents cycles dans le système après recuit. La structure de l'interface est similaire à celle de la première méthode et on y rencontre tout type de cycles. Cependant on peut observer (voir figure 4.19 pour les cycles pairs et figure 4.18 pour les cycles impairs) une légère variation du taux des cycles.

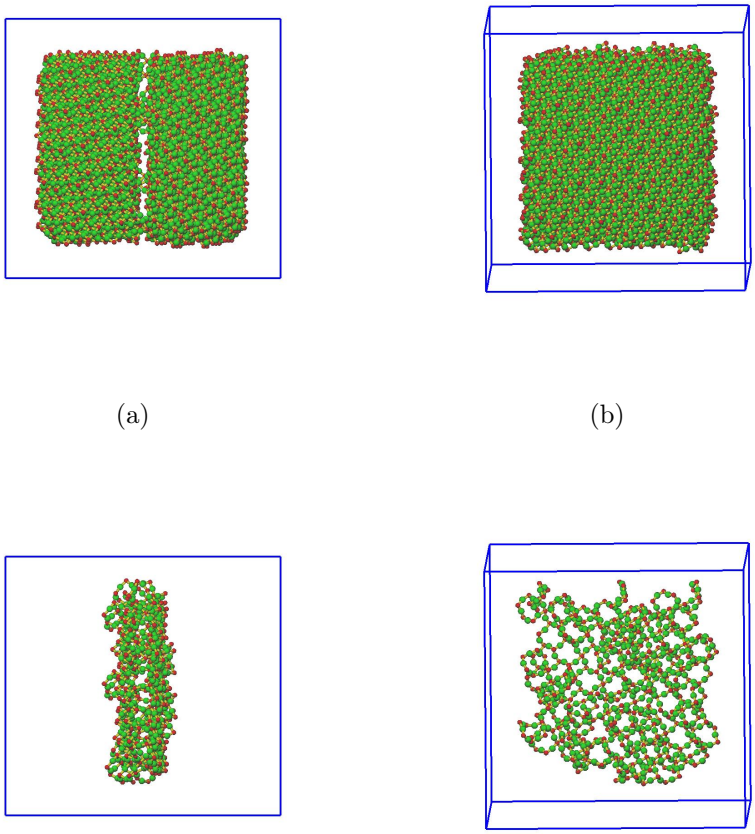


(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

FIG. 4.13 – *Vue 3D (vue de face à gauche et suivant la direction orthogonale à l'interface à droite) des différents cycles impairs dans la boîte de simulation par la méthode 1 (voir texte). (a,b) : cycle à 3, (c,d) : cycle à 5, (e,f) : cycle à 7 . Ces cycles sont logés essentiellement à l'interface, ce qui fait présumer du caractère frustré (du point de vue magnétique) du joint de grain.*

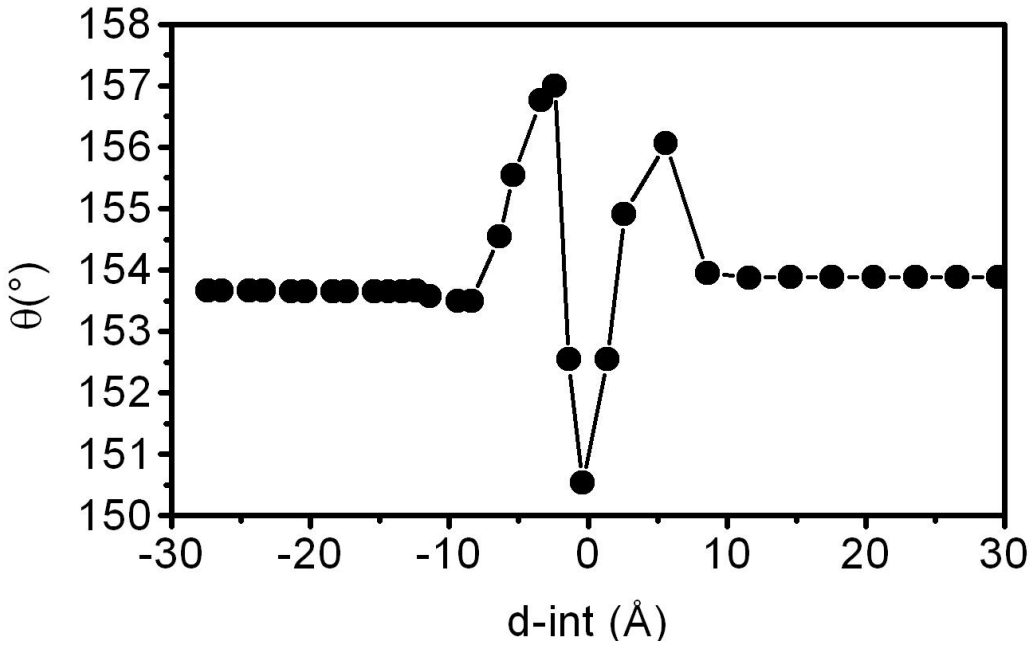


(a) (b)

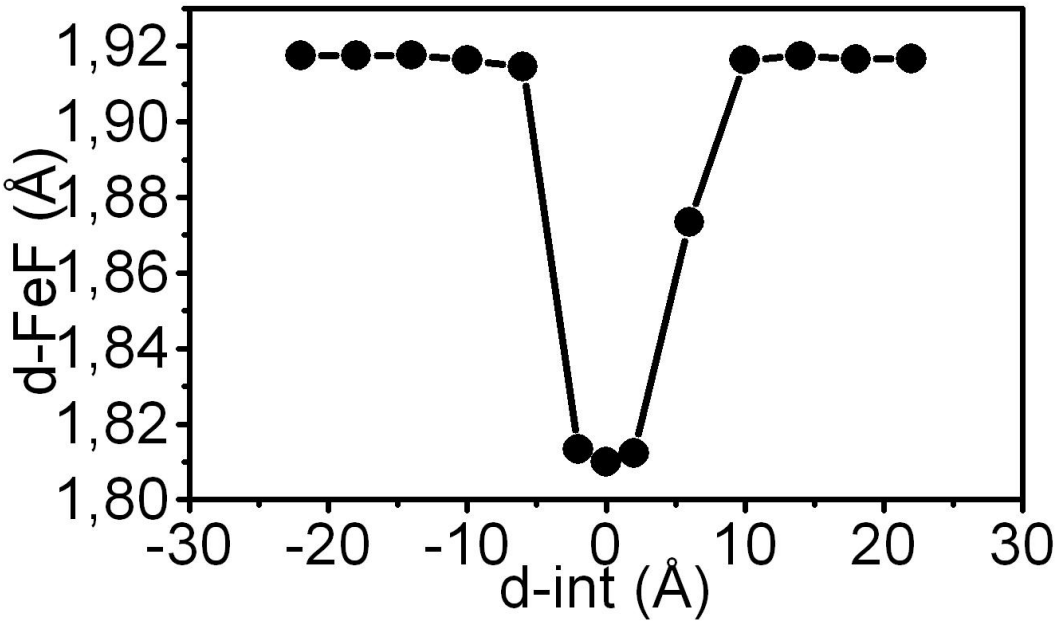
(c) (d)

FIG. 4.14 – *Vue 3D (vue de face à gauche et suivant la direction orthogonale à l'interface à droite) des différents cycles pairs dans la boîte de simulation par la méthode 1 (voir texte). (a,b) : cycle à 4, (c,d) : cycle à 6.*

2.2.2.4 Comparaison des différentes méthodes Pour résumer cette partie, nous avons effectué une étude comparative des deux méthodes. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur l'écart angulaire et la variation de la distance entre premiers voisins qui sont à notre avis deux paramètres pertinents du système. Ils sont représentés respectivement sur les figures 4.20(a) et 4.20(b).
L'épaisseur du JDG reste qualitativement la même, ce qui nous rassure quant à la validité du modèle car partant de deux méthodes *a priori* différentes, on obtient le même résultat. Cependant, la première méthode a tendance à favoriser des distances plus petites et des angles plus grands par rapport à la seconde. Ceci peut s'expliquer par le fait que lors du rapprochement des grains (méthode 1), les atomes de l'interface ont une plus grande mobilité.

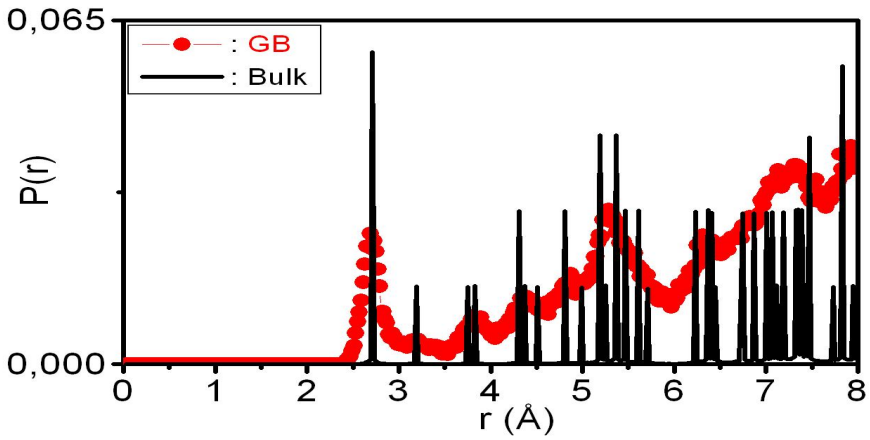


(a)

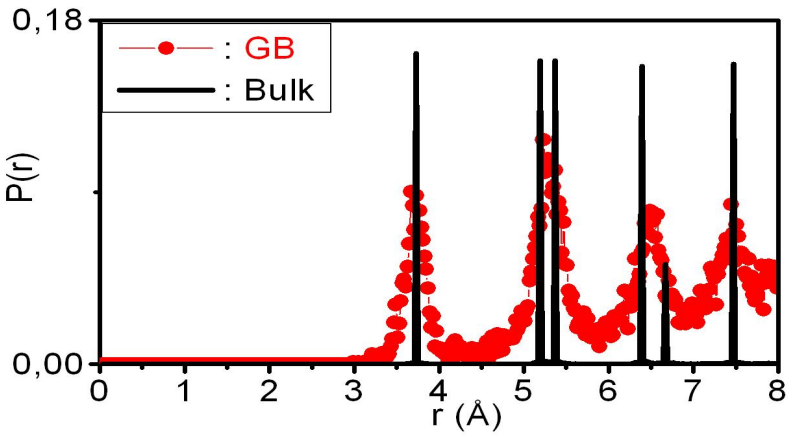


(b)

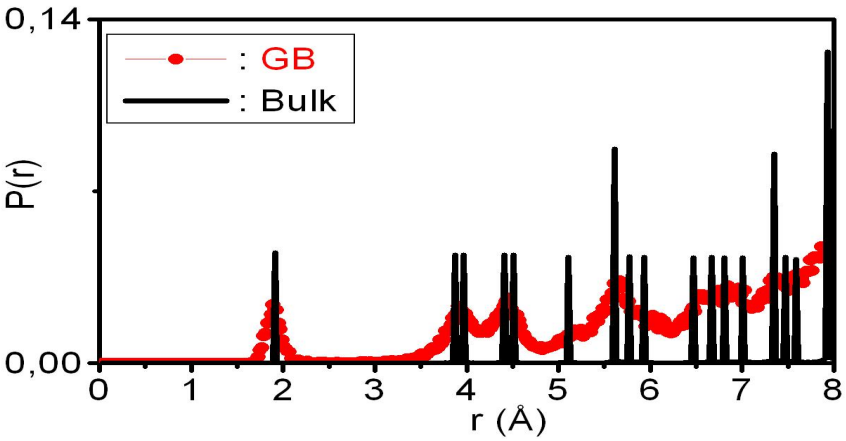
FIG. 4.15 – *Variation, en fonction de la distance à l'interface, des paramètres suite à la méthode de simulation 2 (trempe et relaxation). (a) : variation de l'angle de superéchange ; (b) : variation de la distance Fe-F (voir texte).*



(a)

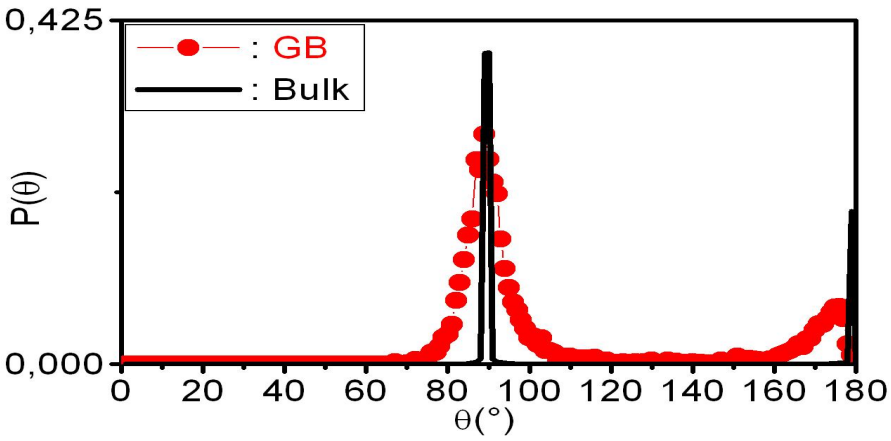


(b)

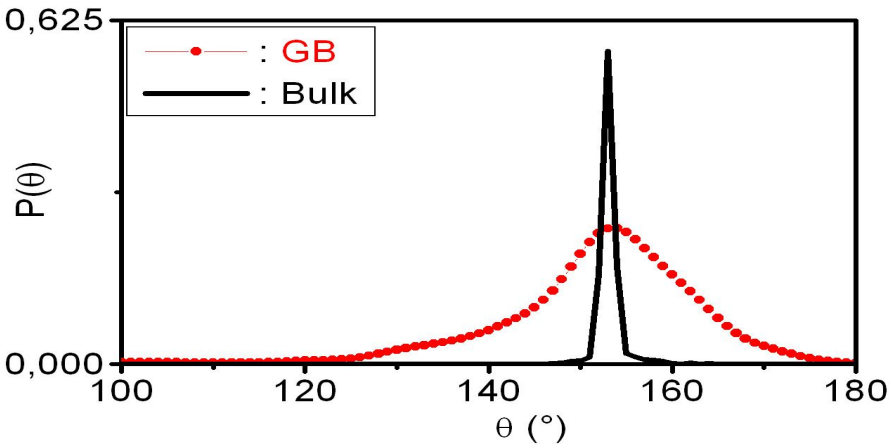


(c)

FIG. 4.16 – *RDF partielles (a) :F-F, (b) :Fe-Fe, (c) :Fe-F par la méthode 2. On observe toujours des pics très élargis caractéristiques d'un environnement désordonné pour le joint de grain. (voir texte)*



(a)

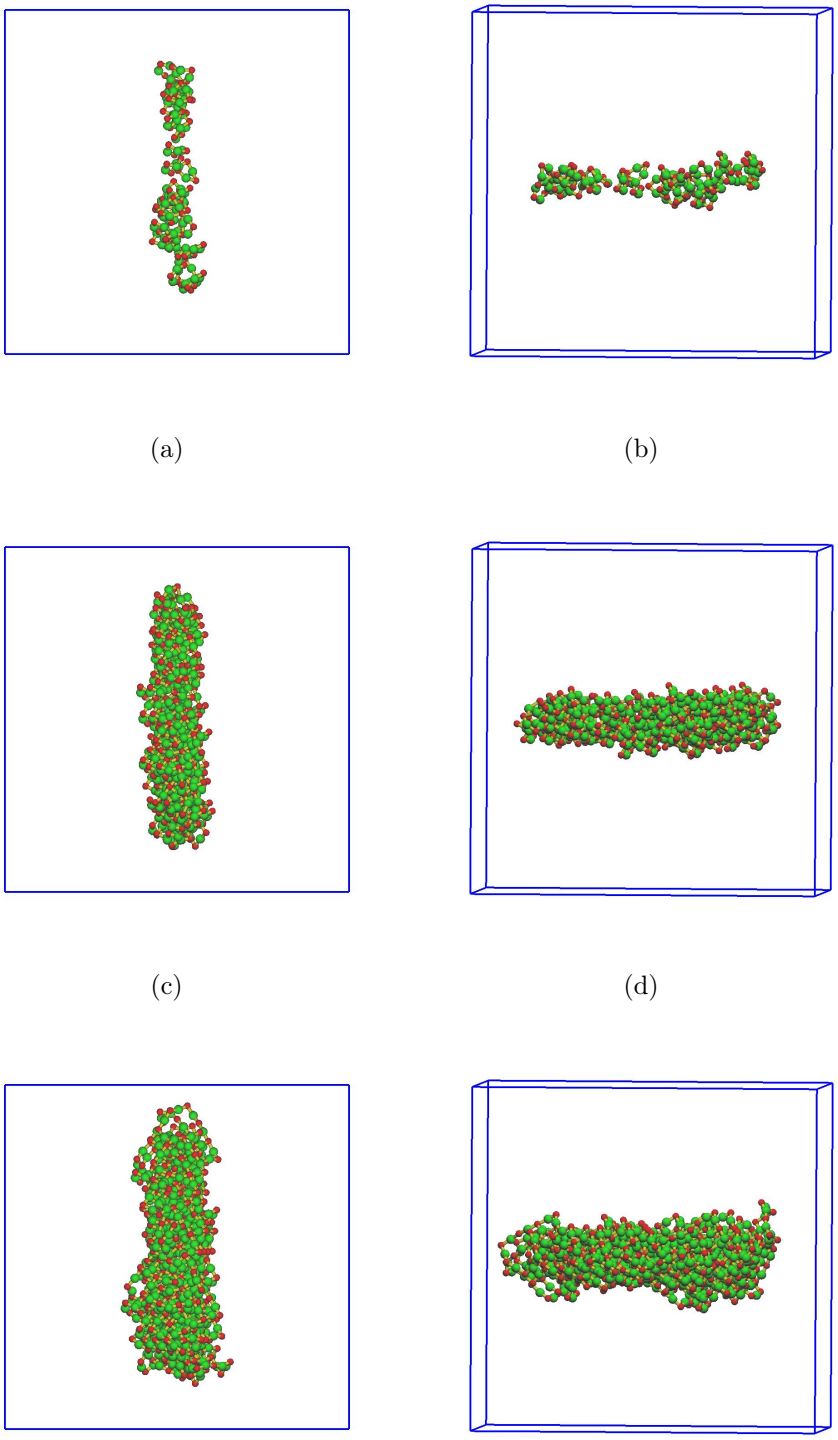


(b)

FIG. 4.17 – *ADF partielles (a) :F-Fe-F,(b) :Fe-F-Fe par la méthode 2 .On observe aussi des pics très élargis caractéristiques d'un environnement désordonné pour le joint de grain(voir texte)*

Nous avons comparé dans le tableau 4.4 la statistique des cycles établie dans notre modèle pour l'échantillon précédent par la première méthode avec ceux obtenus à partir des modèles amorphes [2] construits à la main [5] et constitués d'unités octaédriques joints par les sommets et repartis aléatoirement. Pour cette comparaison, seuls sont concernés les atomes appartenant à l'interface

On observe dans notre modèle une large proportion des cycles à 4 dû à l'influence des parties cristallines entourant le JDG. De plus, on note la présence d'une proportion assez élevée des cycles à 7 au détriment des cycles à 5 en comparaison avec les autres modèles. Pour comprendre l'origine de cette proportion élevée de cycles, nous

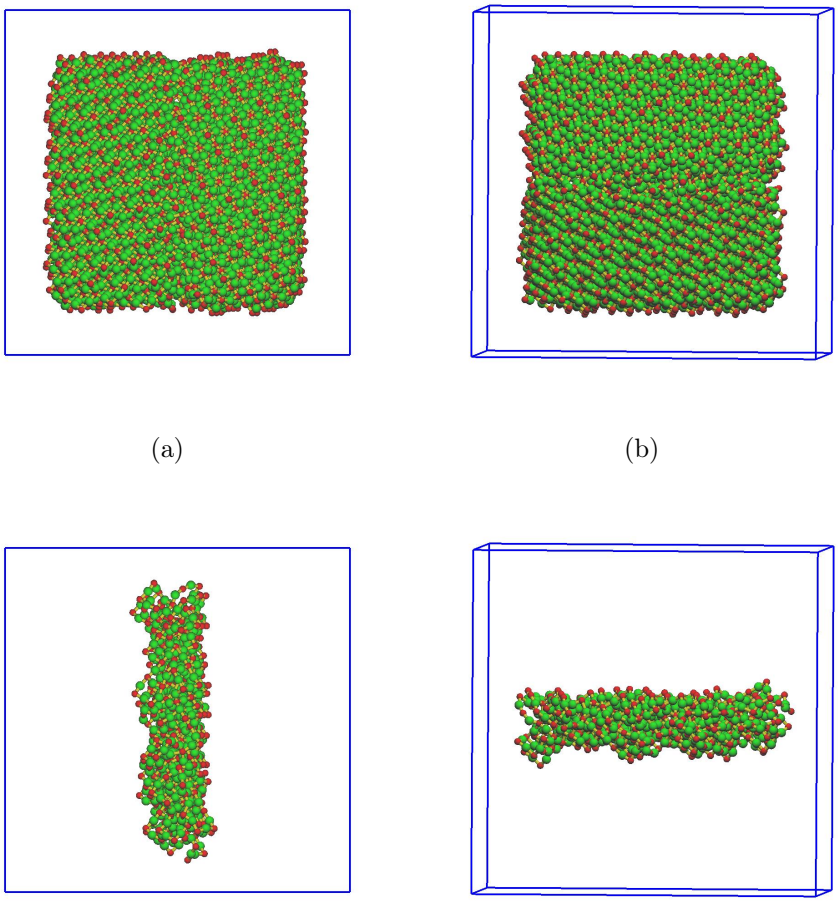


(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

FIG. 4.18 – *Vue 3D (vue de face à gauche et de dessus à droite) des différents cycles impairs dans la boîte de simulation par la méthode 2 (voir texte). (a,b) :cycle à 3, (c,d) : cycle à 5, (e,f) : cycle à 7*



(a) (b)

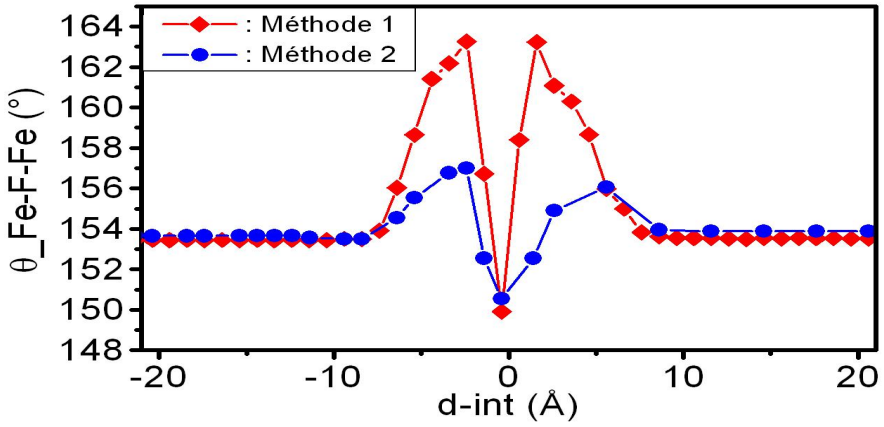
(c) (d)

FIG. 4.19 – *Vue 3D (vue de face à gauche et de dessus à droite) des différents cycles pairs dans la boîte de simulation par la méthode 2 (voir texte). (a,b) : cycle à 4, (c,d) : cycle à 6*

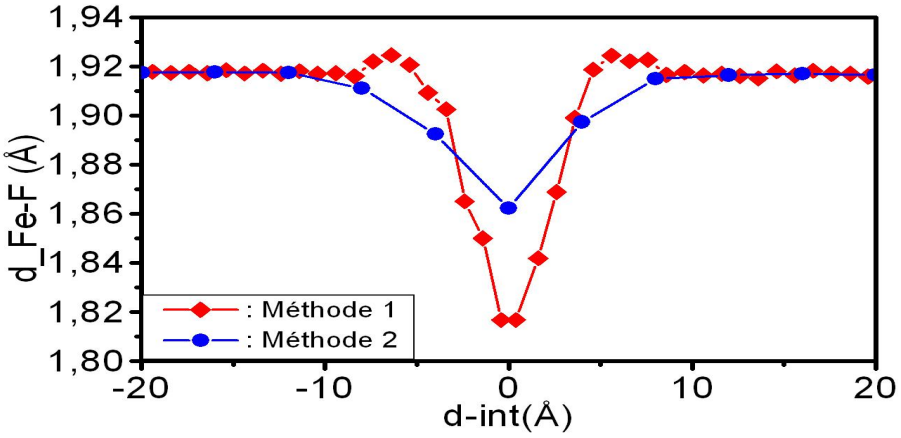
Cycles à n atomes de fer	$n = 3$ %	$n = 4$ %	$n = 5$ %	$n = 6$ %	$n = 7$ %	$<n>$
Modèle de Coey [2]	8,1	46,5	42,2	2,5	0,7	4,41
Unités Octaédriques [5]	15,9	38,7	37,9	7,5	-	4,38
Modèle numérique [6]	28,0	36,3	31,2	3,6	0,9	4,14
JDG : Présent Modèle	4,67	45,32	15,12	18,93	15,96	4,55

TAB. 4.4 – *Statistique des cycles dans différents modèles, voir texte*

avons représenté (voir figure 4.21) le voisinage des atomes de fer appartenant à un cycle donné. Dans un modèle idéal, chaque atome de fer devrait avoir en moyenne six voisins fluor. On peut ainsi expliquer la forte présence des cycles à cinq et sept par



(a)



(b)

FIG. 4.20 – *Figures comparatives des deux méthodes (a) :écart angulaire,(b) :variation de la distance premiers voisins*

la présence d'un voisinage incomplet pour certains des atomes de fer appartenant à ces cycles.

En résumé, nous avons dans notre modèle (quelque soit la méthode de recuit) une forte présence des cycles impairs localisés uniquement à l'interface. On peut donc conjecturer sur la structure du modèle après recuit : le système obtenu est partiellement frustré, constitué des grains antiferromagnétiques reliés entre eux par un joint de grain désordonné constitué d'octaèdres joints par les sommets. Les prédictions numériques obtenues sont dont en conformité avec les résultats obtenus expérimentalement [4].

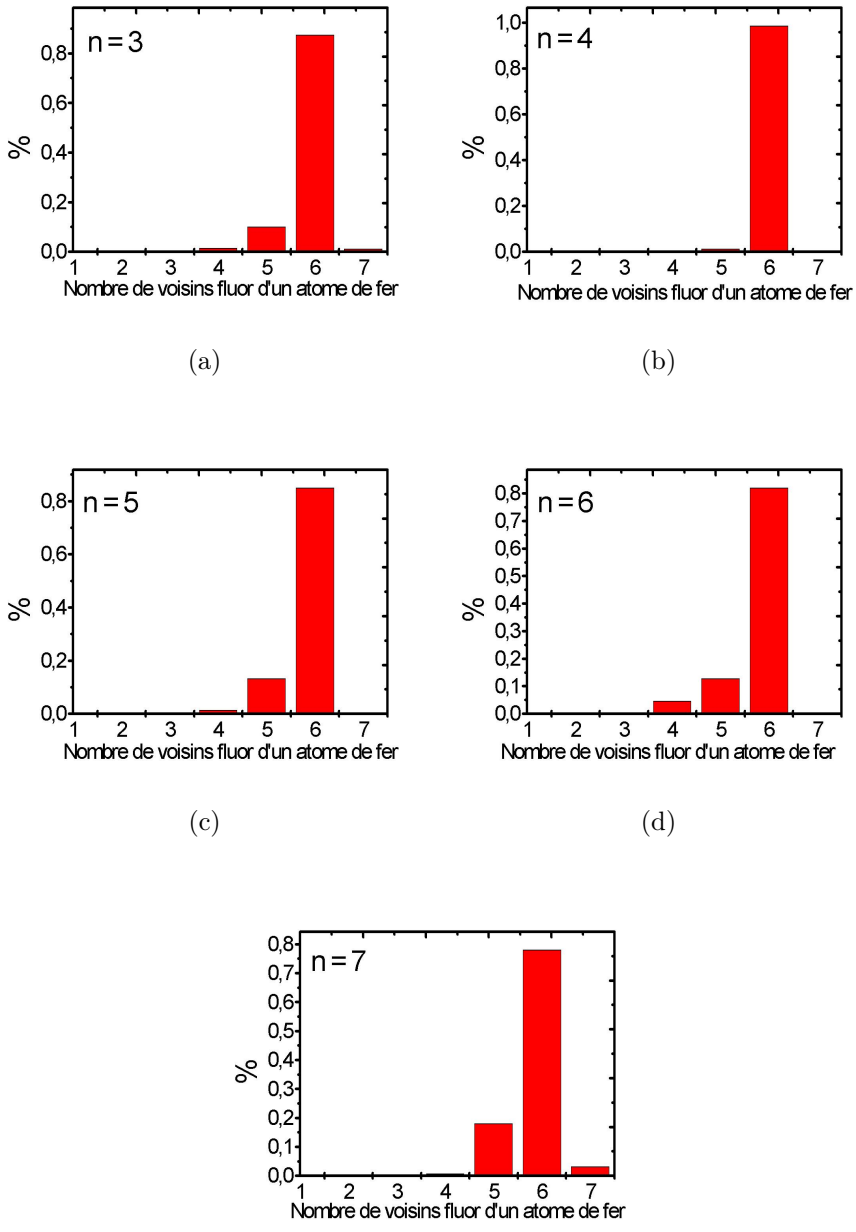


FIG. 4.21 – *Statistique de la coordination des atomes de fer dans différents cycles*

3 Influence des paramètres de simulation

3.1 Influence de l'orientation des grains cristallins et de la taille des échantillons

Les résultats précédents ont été obtenus pour des conditions particulières où la taille de l'échantillon est d'environ 6 nm et les orientations des différents grains

toutes différentes (échantillon twisté). Afin de vérifier l'influence de l'orientation initiale des échantillons sur les résultats, nous avons, suivant le procédé, considéré plusieurs orientations différentes. La figure 4.29 donne une vue 3D de ces échantillons qui en gros ne diffère que par les angles d'Euler des différents grains et le tableau 4.5 en donne les différentes caractéristiques.

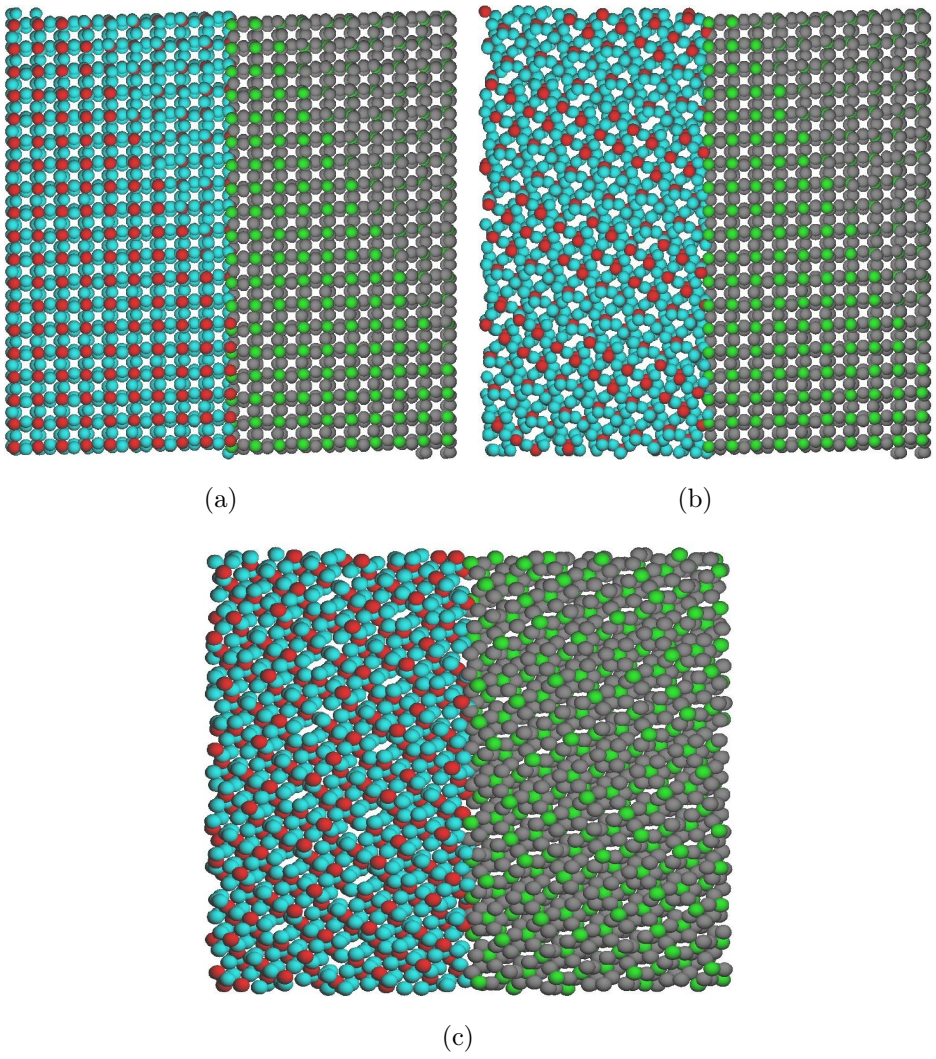


FIG. 4.22 – *Différents échantillons utilisés lors de la simulation. (a) : Non tilté, (b) : Tilté, (c) : Twisté*

Sur les figures 4.23(a) et 4.23(b), nous avons représenté respectivement l'écart angulaire et l'évolution de la distance Fe-F en fonction de la distance à l'interface. La variation de ces deux paramètres reste similaire aux différents cas précédents. Dans ce paragraphe, comme dans toute la suite, nous utilisons la première méthode pour le recuit du système.

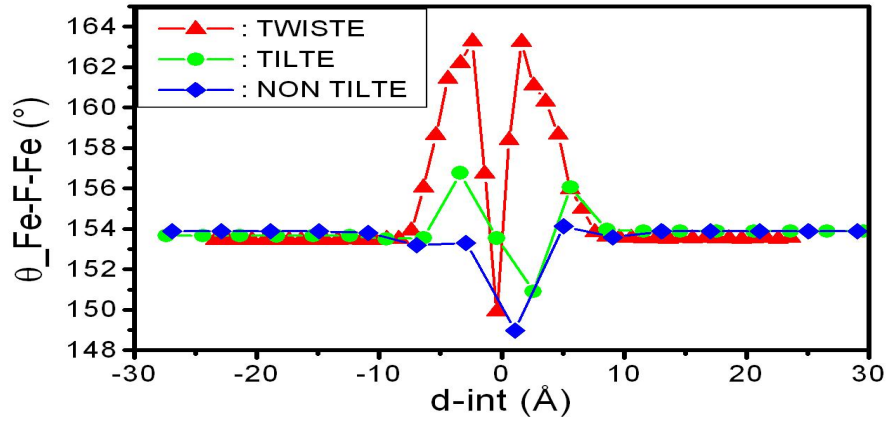
	Taille de la boîte (Å)			*Angles d'Euler des Cristallites (°)*			*Nombre d'atomes*
	L_x	L_y	L_z	θ	ϕ	ρ	
Twisté	60,00	60,00	60,00	30,00	45,00	38,00	16609
				-28,00	30,00	-25,00	
Tilté	73,80	70,00	66,00	00,00	00,00	00,00	24964
				25,00	-11,00	13,00	
Non tilté	73,80	70,00	66,00	00,00	00,00	00,00	24998
				0,0.00	00,00	00,00	

TAB. 4.5 – *Configuration des différents échantillons (twisté, tilté et non tilté)*

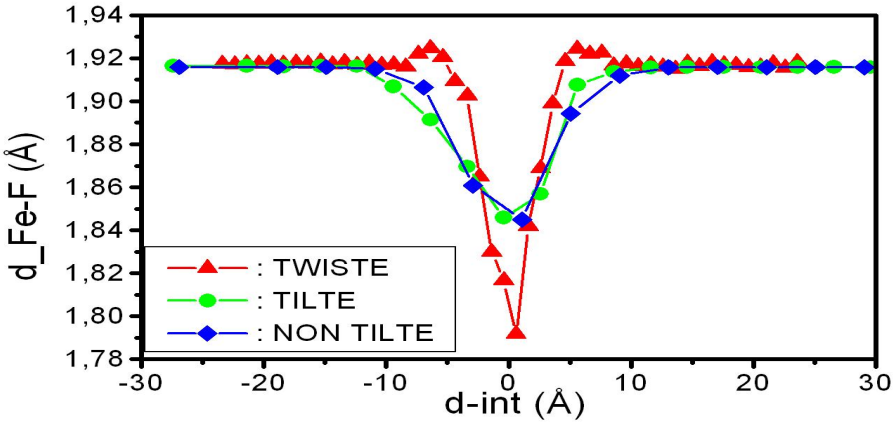
3.2 Systématique des angles sur l'échantillon tilté

Il est important de définir ce que nous entendons par désorientation entre grains cristallins. La définition la plus simple consiste à prendre l'angle que font les normales (sortantes) des plans en regard. Dans notre cas, nous prendrons la différence entre π et cet angle de sorte que le cas où les angles d'Euler sont tous nuls dans les deux blocs (cas non tilté et non twisté) corresponde à une désorientation nulle ($\psi = 0$) comme le montre la figure 4.26.
Pour étudier l'influence de l'angle de désorientation sur les résultats, nous avons recommencé la simulation suivant la première méthode telle que décrite précédemment, pour ψ variant de 0 à $\pi/2$. L'énergie par atome en fonction de l'angle de désorientation donnée par la figure 4.27 indique que la configuration d'énergie minimale est obtenue pour une orientation de 45° entre les grains. L'orientation dont l'énergie par atome est la plus grande est celle correspondant à $\psi = 0$, ce qui peut s'expliquer par le fait que nous avons choisi les faces en regard se terminant par des plans de même nature (Fe-F ou F-F).

Pour les différentes configurations, les formes des courbes restent les mêmes : loin de l'interface, les valeurs de l'EA et de l'ED restent égales à celles du cristal parfait et subissent une variation à l'interface. L'épaisseur de l'interface peut être estimée d'après les graphes de la figure 4.28 à environ 2 nm.



(a)

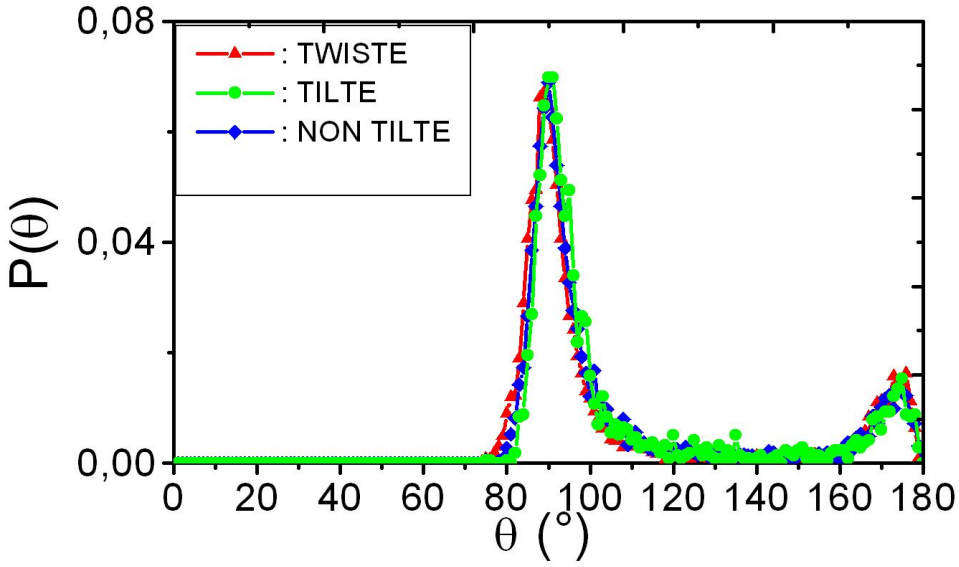


(b)

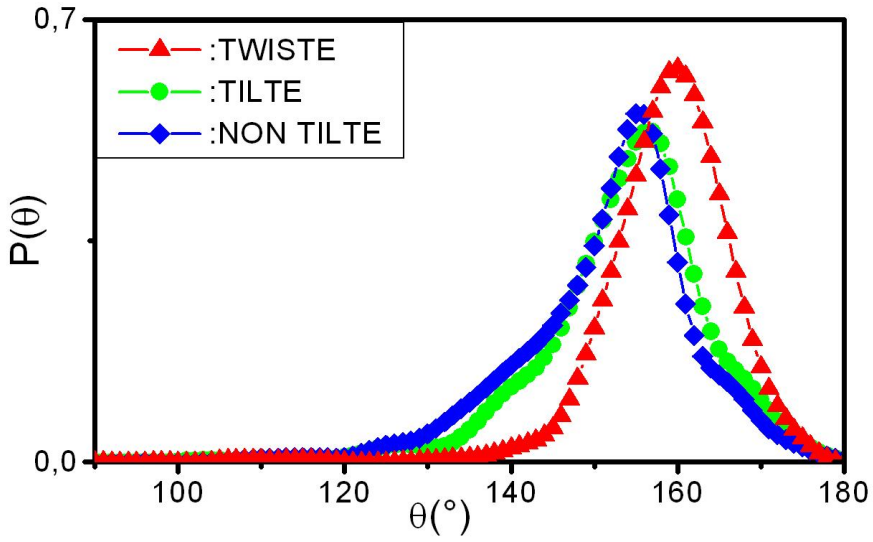
FIG. 4.23 – *Figures comparatives des échantillons non tilté tilté et twisté (a) : écart angulaire,(b) : variation de la distance premiers voisins*

3.3 Méthode 2 : Influence du coefficient de décroissance dans l'algorithme de Metropolis modifié

Afin d'étudier l'influence du coefficient de décroissance α de l'algorithme de Metropolis modifié sur les résultats, nous avons effectué des simulations avec l'échantillon de 6 nm pour plusieurs valeurs du coefficient α ($\alpha = 0.5, 1, 1.5, 2$ Å^{-1}).
On a observé pour cet échantillon, une dépendance assez limitée vis-à-vis de α qui nous permet de dire que la modification de l'algorithme de Metropolis avec l'introduction de ce coefficient n'a pas eu pour effet de biaiser les résultats. En effet, une inquiétude quant à l'utilisation de ce paramètre pouvait être celle de voir l'épaisseur



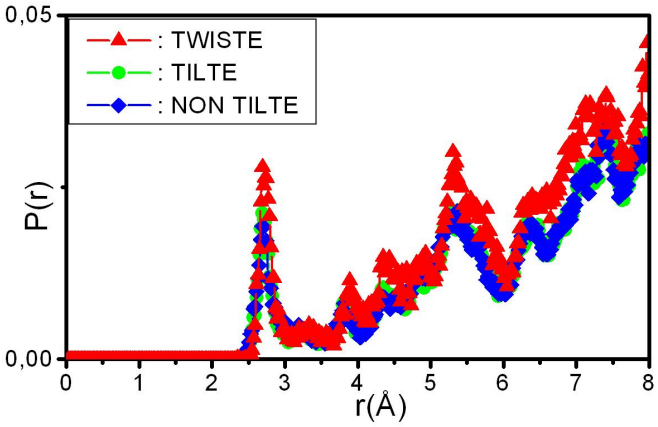
(a)



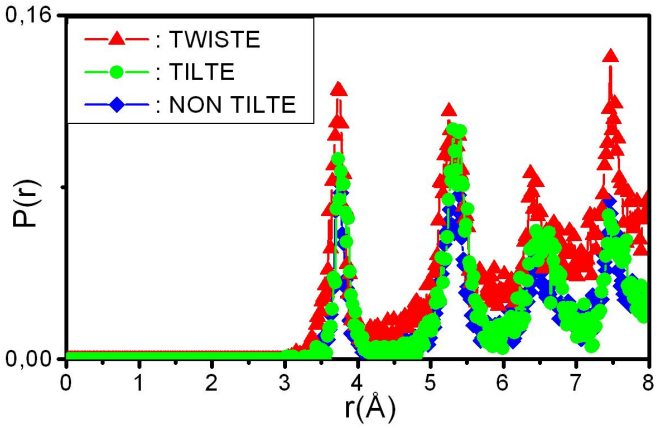
(b)

FIG. 4.24 – *ADF partielles (a) : F-Fe-F,(b) : Fe-F-Fe du JDG (voir texte)*

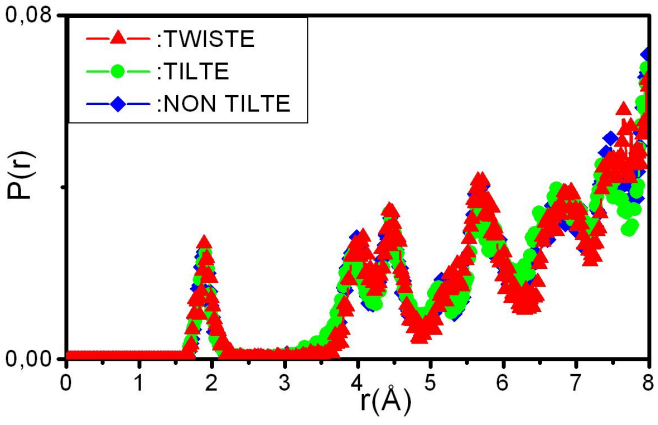
de l'interface dépendre fortement de ce dernier. Il aurait alors été difficile de conclure quoique ce soit. Nous avons préalablement vérifié que l'utilisation d'une valeur de α infinie donc une probabilité de choix par rapport à l'interface nulle, ne modifie pas le système (toute tentative de déplacement est rejetée) alors qu'une valeur de α



(a)

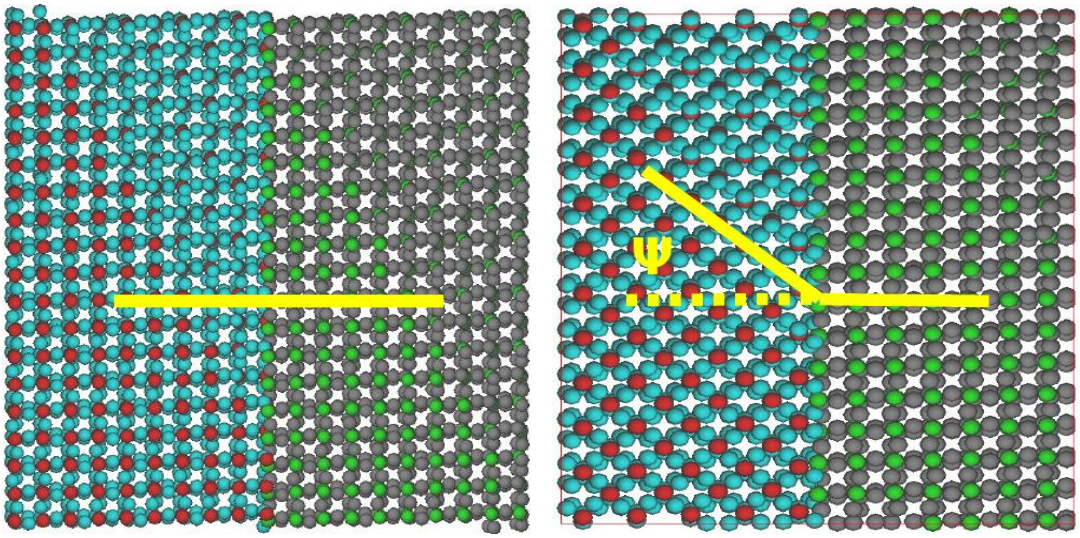


(b)



(c)

FIG. 4.25 – *RDF partielles (a) : F-F,(b) : Fe-Fe, (c) :Fe-F du JDG (voir texte)*



(a) (b)

FIG. 4.26 – *Définition de l'angle de désorientation lors de la systématique. (a) :* $\Psi = 0\,^{\circ}$*, (b) :* $\Psi = 45\,^{\circ}$

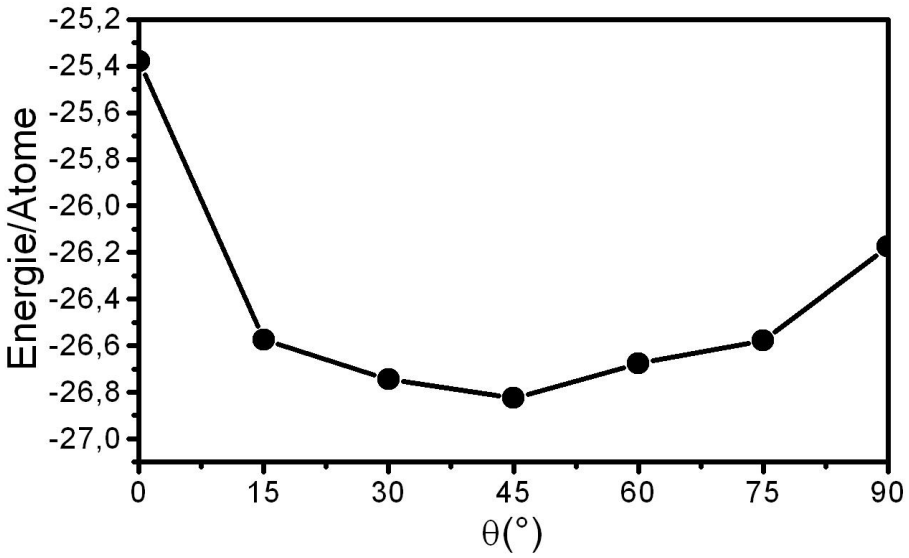
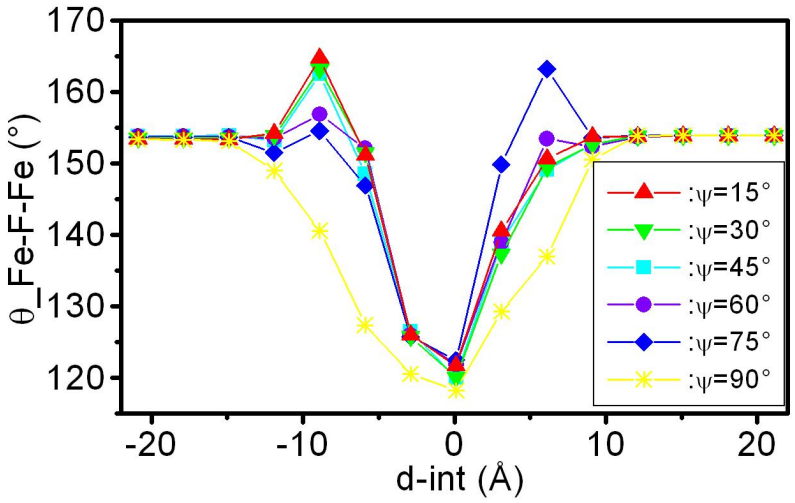


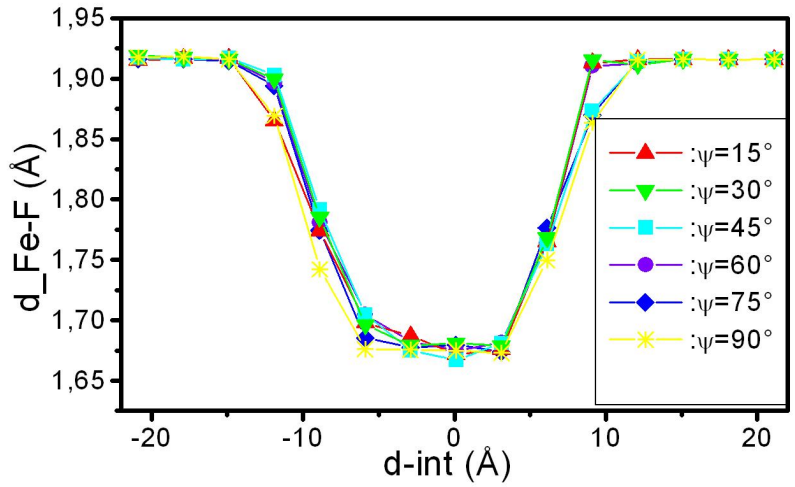
FIG. 4.27 – *Énergie par atome en fonction de l'angle de désorientation entre grains (le minimum est obtenu pour* $\psi = 45\,^{\circ}$*.*

nulle permet de prendre en compte tous les atomes de la boîte et par conséquent ne conduit pas uniquement au recuit de l'interface.

En utilisant l'évolution de l'angle de superéchange en fonction de la distance à l'interface pour l'échantillon contenant 62580 atomes (9.46 nm), nous avons déterminé



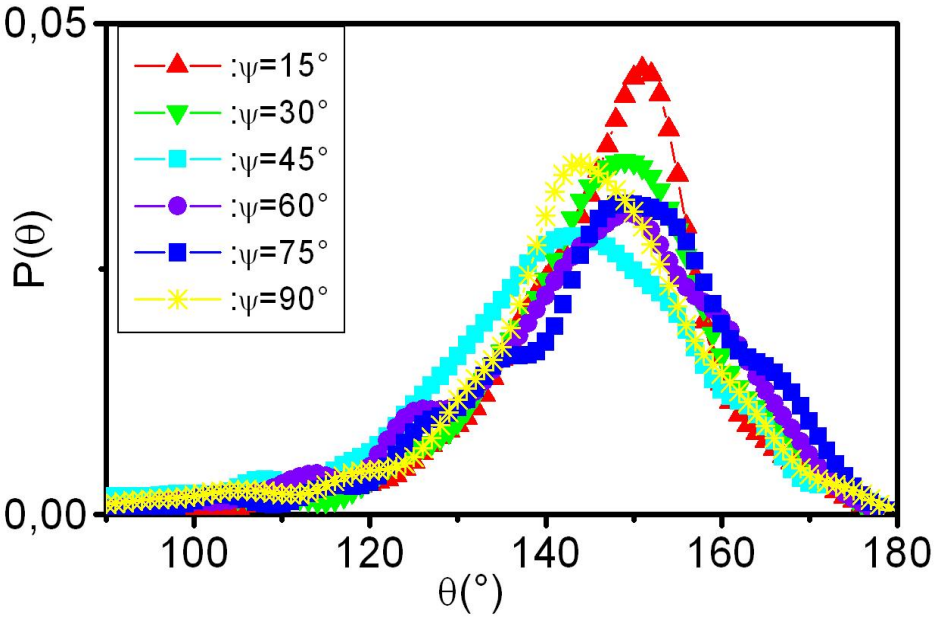
(a)



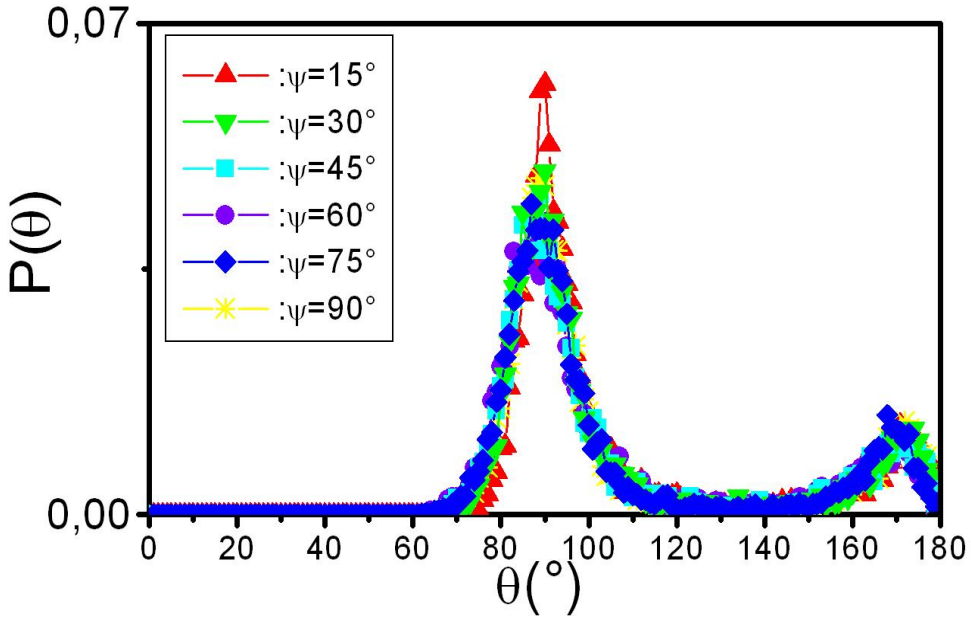
(b)

FIG. 4.28 – *Variation de la distance Fe-F (a) et de l'angle de superéchange (b) en fonction de la distance à l'interface pour plusieurs angles de désorientation.*

(en considérant la zone où ces valeurs diffèrent de 5% de celles rencontrées dans le cristal parfait) une épaisseur du joint de grain d'environ 1.9nm. Le même calcul sur les autres échantillons nous amène à conclure que cette épaisseur dépend de la taille des grains ainsi que des conditions d'élaboration de création de la nanostructure. Dans la gamme de taille des échantillons étudiés (entre 6 et 10 nm), nous avons évalué une épaisseur de JDG variant entre 1 et 1.8 nm environ.

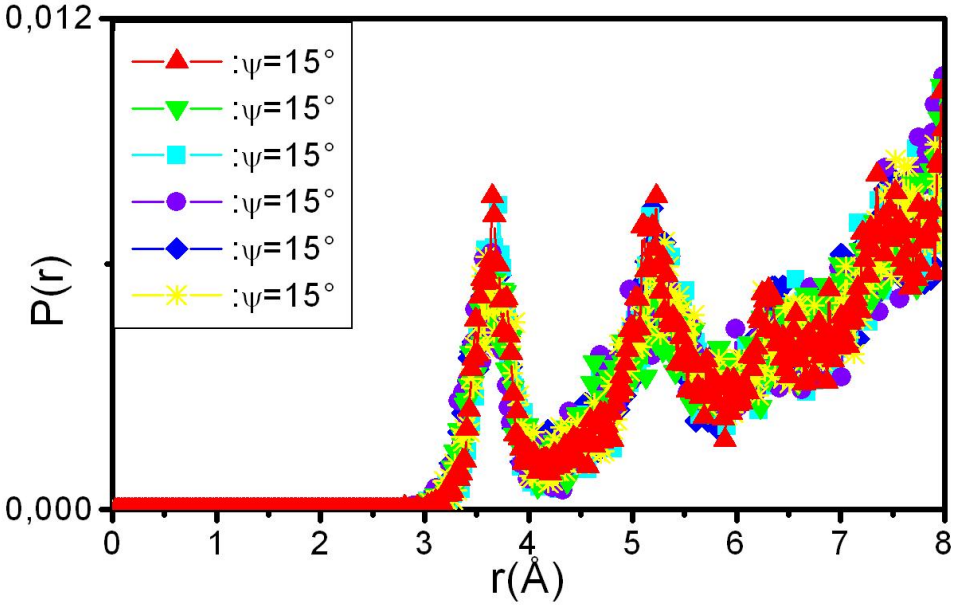


(a)

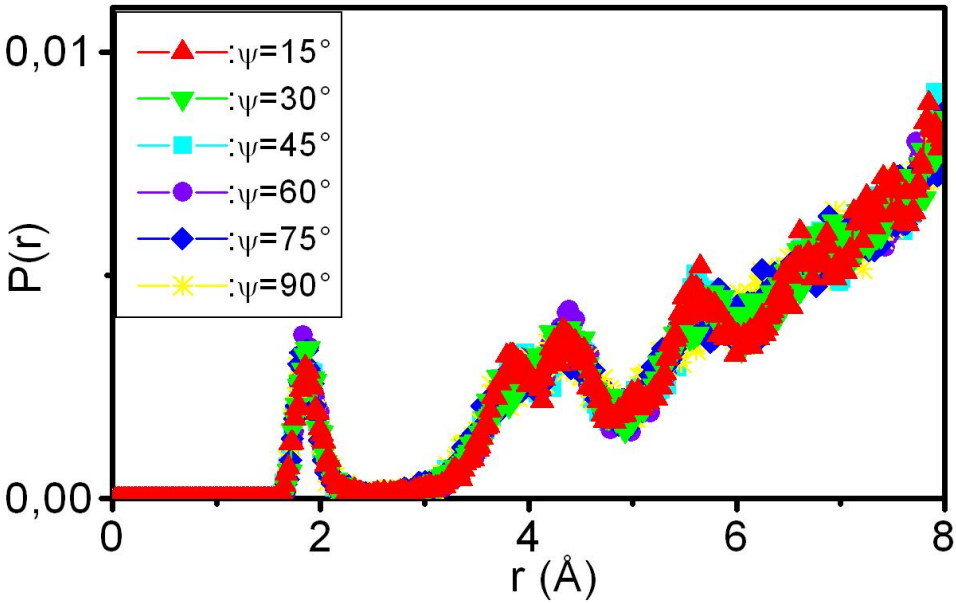


(b)

FIG. 4.29 – *Histogrammes de distributions angulaires dans le JDG en fonction des angles de désorientation. (a) : ADF Fe-F-Fe, (b) : ADF F-Fe-F*



(a)



(b)

FIG. 4.30 – *Histogrammes de distributions radiales dans le JDG en fonction des angles de désorientation. (a) : RDF Fe-Fe, (b) : RDF Fe-F*

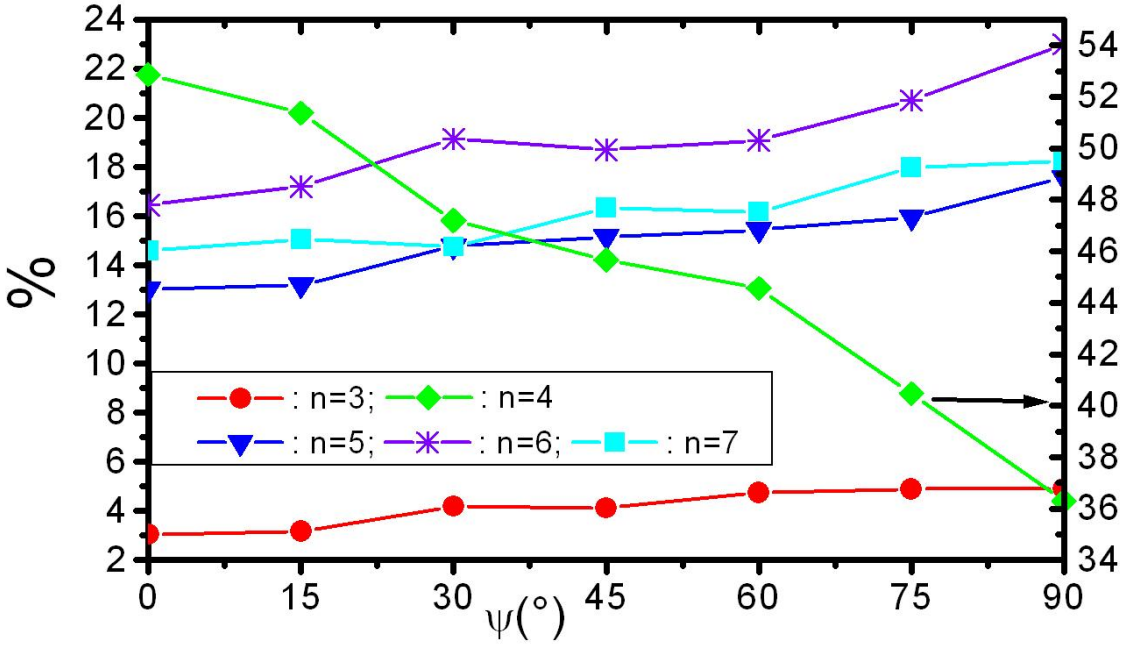


FIG. 4.31 – *Taux de cycles en fonction de l'angle de désorientation entre grains*

Cycles à n atomes de fer	$n = 3$ %	$n = 4$ %	$n = 5$ %	$n = 6$ %	$n = 7$ %
$\psi = 0°$	3,04	52,86	13,06	16,45	14,59
$\psi = 15°$	3,18	50,84	13,19	17,20	15,06
$\psi = 30°$	4,19	47,13	14,79	19,14	14,75
$\psi = 45°$	4,13	45,67	15,16	18,70	16,34
$\psi = 60°$	4,75	44,56	15,44	19,08	16,17
$\psi = 75°$	4,89	40,47	15,96	20,70	17,98
$\psi = 90°$	4,90	36,30	17,57	22,99	18,24

TAB. 4.6 – *Statistique des cycles du JDG en fonction des angles de désorientation, voir texte*

3.4 Résultats obtenus sur le modèle cubique

Le tableau 4.7 regroupe les valeurs des différents paramètres utilisés lors de la simulation. Dans cet exemple, nous avons choisi un échantillon twisté avec des angles quelconques. La technique de relaxation est la méthode une.

Taille de la boîte (Å)			*Angles d'Euler des Cristallites (°)*			*Nombre d'atomes*	α_i *(décroissance)*	D_i *(distance initiale)*
L_x	L_y	L_z	θ	ϕ	ρ			
60,00	60,00	60,00	5,60	13,00	22,50	17962	0,98	3,78
			5,00	7,00	-11,00			

TAB. 4.7 – *Valeurs des différents paramètres utilisés lors de la simulation pour le modèle cubique*

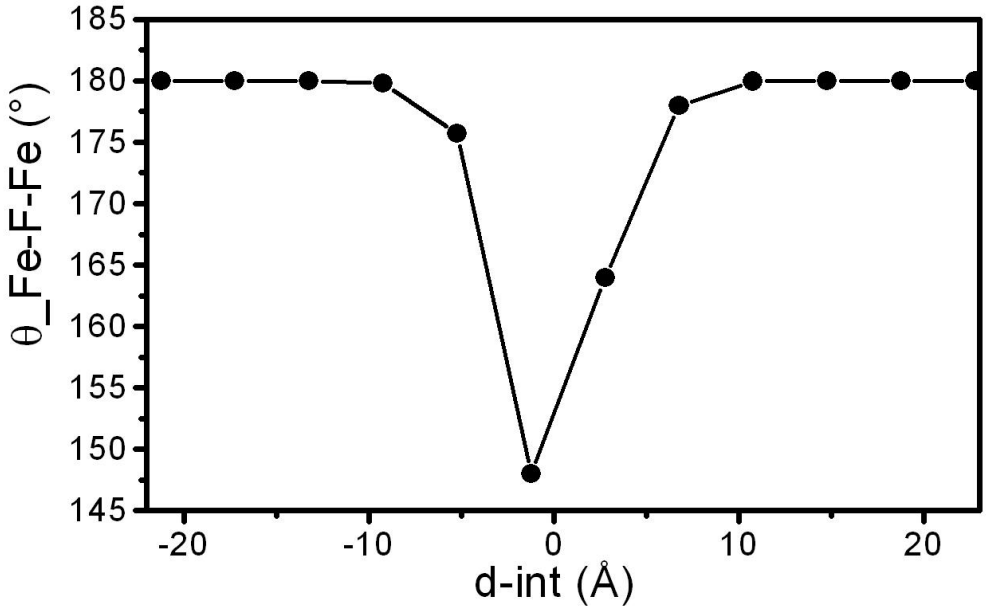
3.4.1 Ecart angulaire et variation de la distance entre premiers voisins

Comme dans le modèle rhomboédrique, nous avons représenté l'écart angulaire et la distance premiers voisins en fonction de la distance à l'interface. On observe que loin de l'interface, la structure reste cristalline (à en juger par les valeurs de l'angle de superéchange et de la distance Fe-F) et à l'interface ces valeurs sont différentes. Dans tous les échantillons étudiés, nous avons uniquement observé des décroissances de ces valeurs contrairement au modèle rhomboédrique où l'on observait aussi bien des décroissances que des croissances des distances et angles.

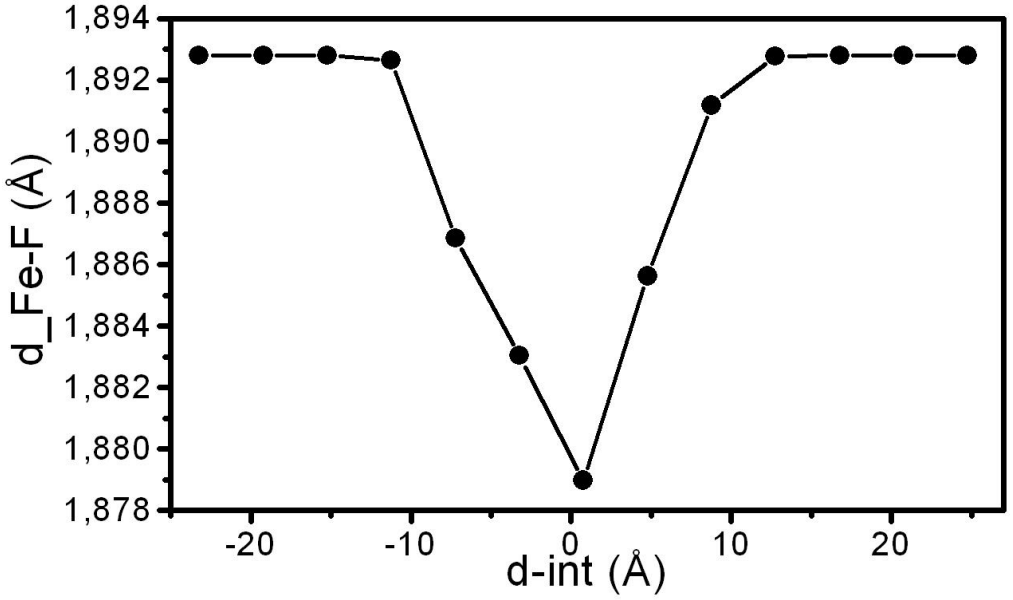
3.4.2 Les histogrammes partiels

Les figures 4.33 et 4.34 montrent les différents histogrammes partiels obtenus après traitement du système d'après la méthode décrite plus haut. Elle présente deux contributions : celle du bulk (loin de l'interface) et celle du joint de grain.
La présence des pics élargis sur les histogrammes du JDG (voir figures 4.33 et 4.34) confirme le fait que même dans le modèle cubique, la structure du fluorure ferrique reste constituée d'un empilement désordonné d'unités octaédriques à l'interface.

Si on compare deux échantillons twistés de tailles semblables traités par la même méthode, on constate que l'angle de superéchange varie dans l'intervalle $[180 - 150]$ alors que dans le modèle rhomboédrique cette variation est comprise entre $[163-150]$. L'amplitude de variation très élevée dans le cubique peut se justifier par le fait que le cubique-FeF_3 n'existe qu'à très haute température. Lors du recuit, elle subit une transformation vers une structure beaucoup plus stable. Nos investigations à l'heure actuelle ne nous permettent pas de donner avec exactitude la nature de la phase formée. On peut juste remarquer que pour les deux échantillons, l'angle de superéchange final est le même, malgré le fait que les distances entre premiers voisins soient différentes.

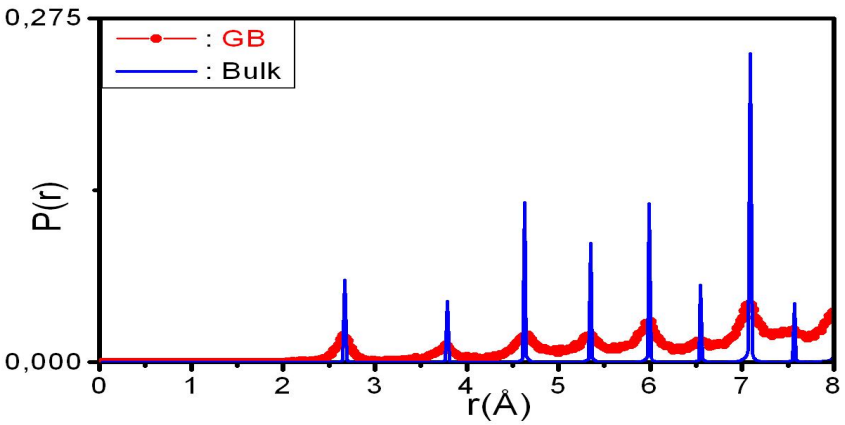


(a)

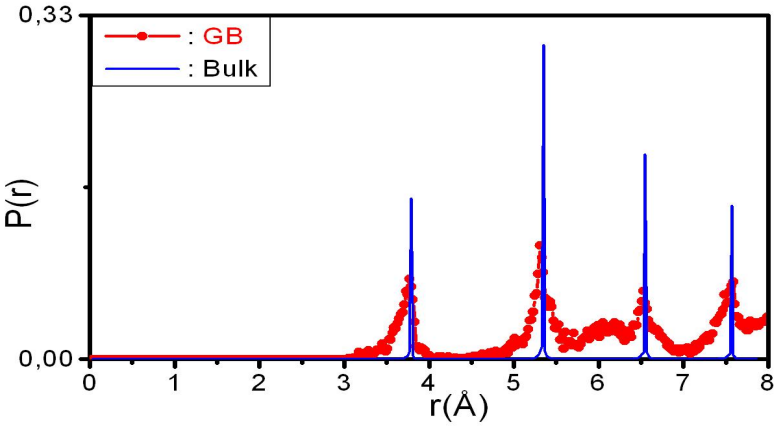


(b)

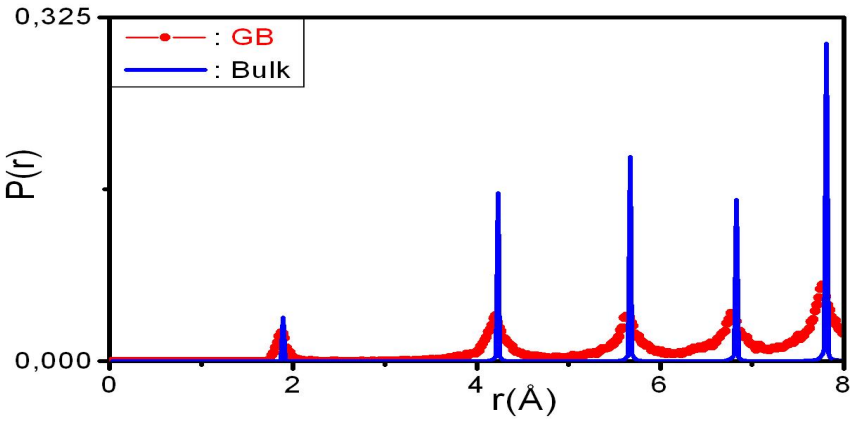
FIG. 4.32 – *Évolution de l'angle de superéchange (a) et de la distance Fe-F (b) dans le cubique en fonction de la distance à l'interface (obtenue par la deuxième méthode).*



(a)

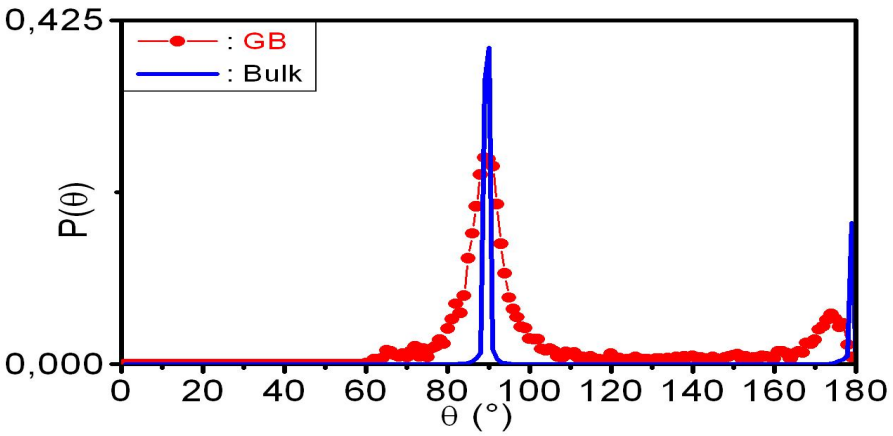


(b)

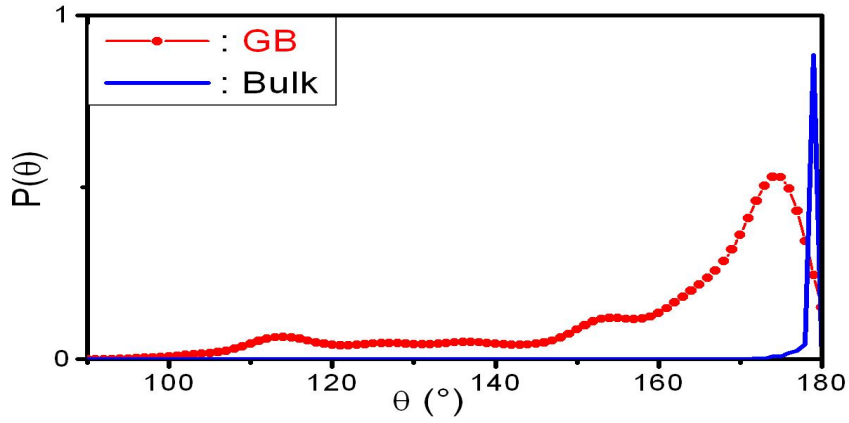


(c)

FIG. 4.33 – *RDF partielles (a) :F-F,(b) :Fe-Fe, (c) :Fe-F du modèle cubique*



(a)



(b)

FIG. 4.34 – *ADF partielles (a) :F-Fe-F,(b) :Fe-F-Fe du modèle cubique*

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats des simulations effectuées sur différents échantillons et l'influence des paramètres de simulation sur ces derniers. Pour différentes tailles de boîtes de simulation, différents angles de désorientations relatives, nous avons appliqué l'algorithme modifié de Metropolis pour le recuit. Le choix de l'algorithme modifié de Metropolis peut être vu comme une bonne méthode pour optimiser la relaxation à l'interface tout en maintenant une structure cristalline loin de cette dernière. Dans les deux méthodes de relaxation utilisées c'est-à-dire la méthode de rapprochement relaxation et celle de trempe et relaxation, Il s'avère très important de donner à α (décroissance exponentielle) des valeurs raisonnables.

Dans le cas de la trempe suivie d'une relaxation, deux cas sont possibles :

- si α est trop grand, l'interface sera trop petite et donc pas de relaxation, ce qui conduira à un excès d'énergie assez conséquent dans la boîte de simulation ;
- par contre une valeur de α trop petite rendra la simulation trop lente (car tous les atomes sont susceptibles de bouger) et conduira certainement à une structure sans cristallinité.

La reconstitution de la structure octaédrique des atomes de l'interface confirme le fait que l'utilisation du potentiel coulombien à longue portée est nécessaire pour reproduire un ordre à longue portée dans ces systèmes et préserver la structure d'octaèdres joints par les sommets observée expérimentalement. Dans tous les échantillons étudiés, nous avons obtenu une interface constituée d'octaèdres peu déformés et liés par sommets. L'évolution de l'angle de superéchange (angle Fe-F-Fe) et de la distance premiers voisins nous permettent de conclure que dans la gamme de taille étudiée, $[6-10]$ nm, l'épaisseur du JDG est comprise entre $[1.7-2.0]$ nm.
Les cycles cationiques qui sont de type 3, 4, 5, 6, 7 et dont le taux varie, mais très peu, avec les angles de désorientation imposés aux cristallites de départ, nous donnent une idée de la structure magnétique subjacente.
Nous avons ainsi pu avec très peu de paramètres modéliser la structure des joints des grains dans les nanostructures. La présence des cycles cationiques impairs à l'interface nous donne une idée de la structure magnétique du système qui sera étudiée au chapitre suivant. Schématiquement, on peut envisager, ce qui parfaitement en accord avec l'expérience, que les poudres nanostructurées de FeF_3 sont formées d'un joint de grain spéromagnétique [2] entouré par des grains cristallins antiferromagnétiques.

Bibliographie

[1] M. Hepworth, K.H. Jack, R.D. Peacock, and G.J. Westland. *Acta. Cryst.*, 10 :63, 1957.

[2] J.M.D. Coey and P.J.K Murphy. *J. Non-Cryst. Solids*, 50 :125–129, 1982.

[3] M. Grafouté, Y. Labaye, F. Calvayrac, and J.M. Greneche. *Eur. Phys. J. B*, 45 :419, 2005.

[4] H. Guérault and J.M. Greneche. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :4791, 2000.

[5] J.M. Greneche, M. Leblanc, F. Varret, and G. Ferrey. *Hyperfine Interact.*, 27 :317, 1986a.

[6] J.M. Greneche, J. Teillet, and J.M.D. Coey. *J. Non-Cryst. Solids*, 83 :27, 1986b.

Chapitre 5

Magnétisme des poudres nanostructurées de Fluorure de Fer

L'étude des nanoparticules magnétiques a connu un grand essor au cours des dernières années en raison de leurs propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un challenge scientifique et technologique compte tenu de leurs potentielles applications (enregistrement magnétique, applications médicales, etc).
La réduction de la taille d'une particule implique des changements dans son comportement, qu'il s'agisse d'une particule isolée, dispersée dans une matrice magnétique ou non magnétique, ou appartenant à un agrégat de particules.
L'échelle de taille dans les nanostructures nous amène à revoir des notions telles que les domaines magnétiques, la stabilité dans le temps de la direction d'aimantation, l'influence des moments en surface et l'anisotropie magnétocristalline. Le comportement magnétique d'une particule nanométrique apparaît ainsi plus sensible que celui d'une particule massive aux perturbations extérieures (influence magnétique des particules voisines, température, champ extérieur, phénomènes d'adsorption en surface). Les phénomènes physiques nouveaux qui apparaissent lorsqu'un système magnétique est réduit à l'échelle nanométrique sont connus sous le nom de **nanomagnétisme** [1].
Fondamentalement, de nouvelles propriétés sont observables lorsque la taille de l'échantillon devient comparable ou plus petite que certaines longueurs caractéristiques telles que la longueur de diffusion du spin, le libre parcours moyen des porteurs de charge, la largeur des parois, etc.
Lors des chapitres précédents, nous avons proposé une modélisation de la structure des poudres nanostructurées de fluorures de fer. Nous avons notamment montré que la structure des joints de grains est assez désordonnée, mais reste constituée d'octaèdres joints par les sommets. De plus, le calcul des cycles cationiques nous a permis de constater que les cycles impairs caractéristiques de la frustration (compte tenu

du caractère antiferromagnétique des interactions) magnétique sont uniquement localisés à l'interface.

Dans ce chapitre, nous proposons de donner une modélisation magnétique de ce composé, en nous basant sur la théorie du micromagnétisme. Nous rappelons dans un premier temps quelques notions de cette théorie nécessaires à la compréhension du sujet et ensuite nous nous intéresserons au cas particulier du magnétisme dans les nanostructures de fluorure de fer. Dans la vision classique, le magnétisme des atomes résulte du mouvement des électrons qui induisent un moment magnétique dit orbital, associé à leur révolution autour du noyau, ainsi qu'un moment magnétique dit de spin, associé à leur rotation sur eux-mêmes. Le moment magnétique total est la combinaison vectorielle des moments orbitaux et de spin [2]. L'unité du moment magnétique atomique est le magnéton de Bohr défini par

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \tag{5.1}$$

où $\hbar$ est la constante réduite de Planck, e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

Pour un atome isolé, la combinaison des moments orbitaux et des moments de spin des différents électrons obéit aux règles de Hund : maximisation du moment de spin, puis du moment orbital.

Dans un cristal, les moments magnétiques des atomes sont en général désordonnés du fait de l'agitation thermique. Ainsi l'aimantation macroscopique est nulle si l'échelle de temps de la mesure est supérieure à celle de la fluctuation. Un champ magnétique extérieur H peut cependant induire un moment magnétique macroscopique M non nul en orientant progressivement les moments atomiques dans la direction de champ. Ce phénomène définit le diamagnétisme auquel est associé la susceptibilité magnétique définie par

$$\chi = \frac{dM}{dH} \propto \frac{C}{T} \tag{5.2}$$

où C est la constante de Curie.

L'émergence d'un moment magnétique macroscopique stable résulte d'interactions électrostatiques entre les électrons, appelées interactions d'échange [3, 4]. Ces interactions couplent très fortement les spins d'électrons appartenant à des atomes différents à travers l'intégrale d'échange (J_{ij}) qui traduit le recouvrement des orbitales atomiques et décroît rapidement avec la distance. Pour deux spins $\vec{S_i}$ et $\vec{S_j}$, l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{ij} = -J_{ij}\vec{S_i}\vec{S_j} \tag{5.3}$$

Lorsque $J_{ij} > 0$, l'interaction d'échange tend à aligner les moments parallèlement entre eux ; on parle d'ordre ferromagnétique, caractérisé par l'existence d'un moment macroscopique, appelé aimantation spontanée. Par contre si $J_{ij} < 0$, les moments entre premiers voisins s'alignent antiparallèlement selon deux sous réseaux de signes opposés. Si les deux sous-réseaux se compensent exactement, le moment macroscopique résultant est nul et on obtient un ordre antiferromagnétique. Si par contre, la compensation est incomplète, il existe un moment macroscopique non nul et l'ordre obtenu est ferrimagnétique.

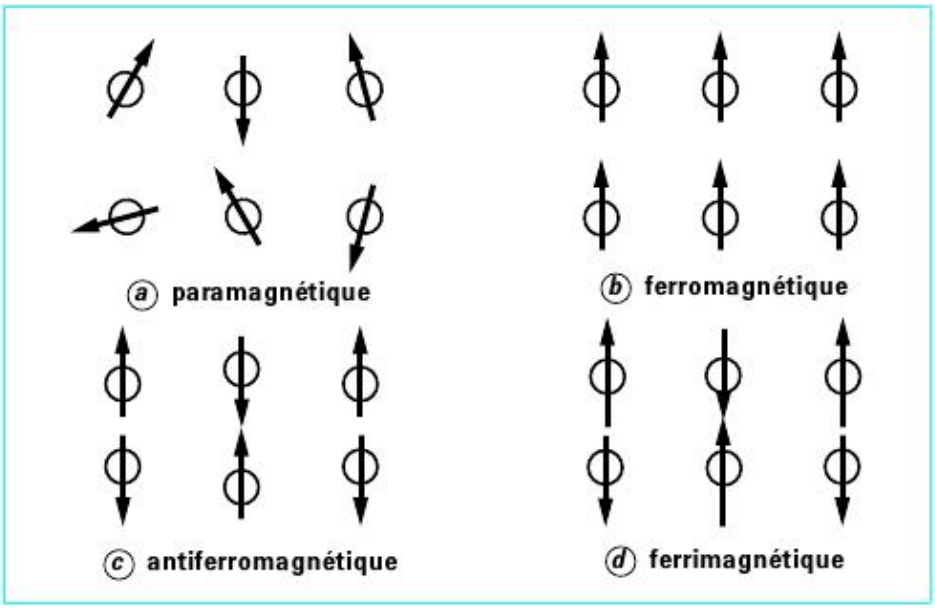


FIG. 5.1 – *Les différents systèmes magnétiques*

Les interactions d'échange étant d'origine électrostatique, seules les couches électroniques non remplies sont à considérer. Il existe deux principales séries d'éléments magnétiques : la série des métaux de transition, correspondant au remplissage progressif de la couche 3d et la série des atomes de terres rares, correspondant au remplissage progressif de la couche 4f. Les terres rares légères (du lanthane à l'europium) sont antiferromagnétiques et les terres rares lourdes (du gadolinium à l'ytterbium) sont ferromagnétiques. Pour les métaux de transition par contre, les électrons sont faiblement liés au noyau et constituent ce qu'on appelle les électrons itinérants [1, 4]. En raison de ce caractère itinérant des électrons, il n'existe pas réellement de moment magnétique atomique bien défini, mais il est usuel de définir un pseudo-moment magnétique par atome dont la valeur décroit du fer $(2,2\mu_B)$ au nickel $(0,6\mu_B$) en passant par le cobalt $(1,7\mu_B)$.

Les propriétés décrites ci-dessus correspondent à l'état fondamental à température

nulle. Si la température est suffisamment élevée pour que l'agitation thermique (k_BT) soit plus grande que l'énergie d'échange, l'ordre magnétique disparaît. Le matériau se trouve dans un état paramagnétique et la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss (voir figure 5.2) :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \tag{5.4}$$

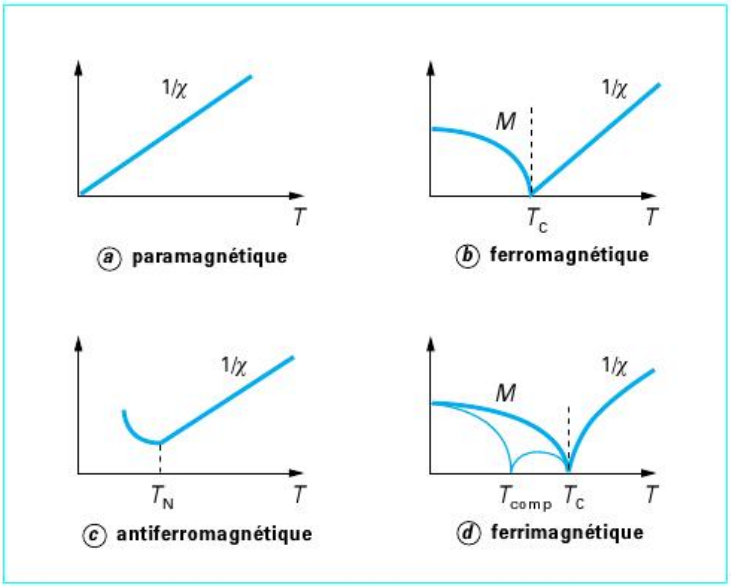


FIG. 5.2 – *Susceptibilités et aimantations associées aux différentes configurations magnétiques*

Pour un ferromagnétique, θ coïncide avec la température de disparition de l'ordre magnétique appelée température de Curie T_c. Pour les matériaux antiferromagnétiques et ferrimagnétiques, la température d'ordre (appelée température de Néel T_N pour un antiferromagnétique) est différente de θ.

De plus dans les matériaux, les interactions électrostatiques avec le réseau cristallin d'ions positifs, appelées interactions de champ cristallin, peuvent modifier les orbitales électroniques et imposer au moment orbital (et au moment de spin qui lui est couplé à travers le couplage spin-orbite) une géométrie qui respecte le mieux les symétries du cristal. Ce phénomène connu sous le nom d'anisotropie magnétocristalline impose à l'aimantation d'être orientée suivant un axe privilégié appelé axe de facile aimantation. On le quantifie par l'énergie d'anisotropie E_a qui est l'énergie nécessaire pour faire passer l'aimantation de l'axe de facile à l'axe de difficile aimantation. Nous reviendrons plus en détail sur cette théorie dans les paragraphes suivants.

Signalons aussi qu'une substance ferromagnétique peut se déformer lorsqu'on l'aimante. Ce phénomène appelé magnétostriction dont le plus fréquent est la ma-

gnétostriction linéaire (déformation à volume constant) résulte comme l'anisotropie magnétocristalline, de l'interaction des orbitales électroniques asphériques avec le réseau cristallin. L'application d'une contrainte peut aussi, dans certains cas, favoriser une direction d'anisotropie différente de l'anisotropie magnétocristalline : c'est l'anisotropie magnétoélastique encore appelée anisotropie induite par les contraintes. Dans un matériau magnétique, deux moments magnétiques $\vec{\mu_i}$ et $\vec{\mu_j}$ distants de r_{ij}, équivalents à des dipôles magnétiques, sont couplés par des interactions dipolaires magnétiques dont l'énergie est donnée par :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\vec{\mu_i}.\vec{\mu_i}}{r_{ij}^3} - \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{3(\vec{\mu_i}.\vec{r_{ij}})(\vec{\mu_j}.\vec{r_{ij}})}{r_{ij}^5} \tag{5.5}$$

Pour $\mu_i = \mu_j = 1\mu_B$, on obtient $E_{dip} \approx 10^{-24}J$, ce qui est très inférieur à l'énergie d'échange ($\approx 10^{-20}J$). En conséquence, les interactions dipolaires n'ont aucune influence sur l'ordre magnétique à l'échelle atomique. Par contre, le fait qu'elles décroissent beaucoup moins vite que les interactions d'échange, qui sont en r^{-10} fait en sorte qu'elles influencent l'ordre magnétique à longue distance.
Pour estimer les interactions dipolaires, il est pratique de considérer par analogie avec des dipôles électriques, l'existence des pôles magnétiques qui induisent un champ appelé champ démagnétisant $\vec{H_d}$ de signe opposé à l'aimantation (voir figure 5.3) : un échantillon aimanté tend toujours à se désaimanter spontanément sous l'action de son propre champ démagnétisant.
La compétition entre les interactions d'échanges qui tendent à favoriser une orienta-

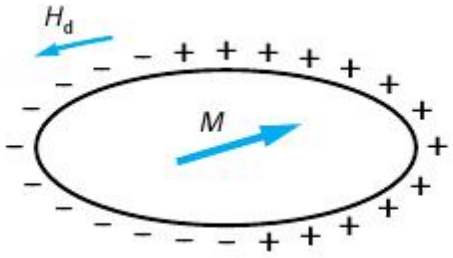


FIG. 5.3 – *Champ démagnétisant sur un ellipsoïde*

tion parallèle des moments magnétiques et les interactions dipolaires qui tendent à minimiser les pôles de surface (en alignant l'aimantation parallèlement aux surfaces) peut *a priori* sembler contradictoire. Cependant, compte tenu de la différence de portée de ces interactions, un équilibre est possible en stabilisant des structures dans lesquelles le moment macroscopique est nul, bien que les moments magnétiques atomiques soient quasiment parallèles. En l'absence d'anisotropie magnétique, l'énergie

totale est minimisée par une rotation très progressive de l'aimantation sur tout le volume de l'échantillon. Dans un disque d'anisotropie nulle par exemple, la configuration la plus stable est une boucle d'aimantation tangentielle avec une singularité (vortex) au centre. En présence d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale, une rotation progressive de l'aimantation exige beaucoup d'énergie et la configuration la plus favorable consiste en une subdivision en régions d'aimantation opposées appelées domaines magnétiques, séparés par des parois. Cette géométrie permet de minimiser l'énergie dipolaire sans nuire ni à l'énergie d'anisotropie ni à l'énergie d'échange, les moments magnétiques atomiques étant toujours parallèles et alignés suivant la direction de facile aimantation dans tous les domaines.
Lorsque les dimensions d'un échantillon deviennent comparables à la largeur de paroi (cas des nanostructures magnétiques), la subdivision en domaines devient défavorable car le coût en énergie de paroi devient supérieur à l'énergie dipolaire gagnée. L'échantillon préfère rester dans l'état saturé même en champ nul, on dit qu'il est monodomaine. Dans le cas d'un échantillon sphérique, le rayon critique en dessous duquel une particule devient monodomaine est donné par la relation :

$$r_c = \frac{9\gamma}{\mu_0 M_s^2} \tag{5.6}$$

$\gamma = 4\pi\sqrt{AK}$ où A est la longueur d'échange et K la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre, M_s est l'aimantation à saturation.
Lorsque les dimensions décroissent encore, il arrive que l'agitation thermique soit suffisante pour renverser l'aimantation des particules. Dans ce cas, l'aimantation fluctue le long de l'axe de facile aimantation à une fréquence de l'ordre de $10^{-11}\ s^{-1}$. Si la mesure de l'aimantation est plus lente que la fluctuation, l'aimantation mesurée est nulle bien que l'échantillon soit ferromagnétique. C'est le phénomène de superparamagnétisme qui apparaît dès lors que la barrière d'énergie à franchir pour renverser l'aimantation est égale à l'énergie d'activation thermique ($k_B T$). Ainsi, pour un ensemble de particules donné, il existe une température critique dite température de blocage T_b qui sépare l'état ferromagnétique de l'état superparamagnétique.

1 Énergie magnétique

La description de la théorie du micromagnétisme a été faite pour la première fois par Brown avec pour objectif de définir une expression de l'énergie magnétique totale E, somme des différentes contributions internes dans le système. Elle permet de décrire les configurations magnétiques à l'échelle des parois et des domaines

magnétiques et ne tient pas compte des détails atomiques de l'origine de l'ordre magnétique. On utilise ainsi des variables continues pour décrire les grandeurs thermodynamiques telles que les champs internes, l'énergie du système, l'aimantation, même si leur origine est purement quantique [5, 6, 4, 2].
Une fois l'énergie du système écrite, les états d'équilibre du système sont obtenus par la minimisation de cette dernière par calcul analytique ou numérique.
Dans cette théorie, les différentes contributions à l'énergie du système sont : l'énergie d'échange E_e, l'énergie Zeeman E_z, l'énergie dipolaire E_{dip} et l'énergie d'anisotropie E_a.

$$E = E_e + E_a + E_z + E_{dip} \tag{5.7}$$

Nous donnons ci-dessous une brève description de ces différents termes

1.1 Énergie d'échange

Lorsque des moments magnétiques voisins ($\vec{S_i}$,$\vec{S_j}$) interagissent, ils donnent lieu à une énergie appelée **énergie d'échange** traduite par l'équation

$$E_e = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_j J_{ij}\vec{S_i}\vec{S_j} \tag{5.8}$$

Rappelons que l'intégrale d'échange J_{ij} caractérise le recouvrement des orbitales électroniques des deux atomes.
Cette interaction provoque l'alignement parallèle de deux moments voisins lorsque l'intégrale d'échange est positive (ordre ferromagnétique) ou antiparallèle dans le cas où elle est négative (ordre antiferromagnétique).

1.2 Énergie Zeeman

L'énergie Zeeman correspond à l'interaction entre les moments magnétiques et le champ extérieur appliqué $\vec{H}_{ex}$. Elle est minimale lorsque tous les moments sont alignés avec le champ extérieur. Dans la description utilisant les variables continues, sa valeur est :

$$E_z = \mu_0 M_s \int_v \vec{m}(\vec{r}).\vec{H}_{ex}(\vec{r})dv \tag{5.9}$$

$\vec{m}(\vec{r})$ est un vecteur unitaire colinéaire à M_s telque $\vec{M}_s = M_s\vec{m}$.

1.3 Énergie dipolaire

Dans la théorie du micromagnétisme, l'énergie dipolaire telle que décrite à l'introduction prend la forme :

$$E_{dip} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_v \vec{M}(\vec{r}).\vec{H}_d(\vec{r})dv \tag{5.10}$$

$\vec{H}_d$ qui est le champ dipolaire s'exprime en fonction du tenseur démagnétisant du matériau à travers la relation

$$\vec{H}_d = \bar{N}.\vec{M} \tag{5.11}$$

Dans le cas d'un échantillon aimanté uniformément, le tenseur démagnétisant s'écrit :

$$\bar{N} = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix}; N_x + N_y + N_z = 1 \tag{5.12}$$

Pour les systèmes de taille finie, l'énergie dipolaire tend à refermer les lignes de flux magnétiques au sein de la matière aimantée pour éviter la formation de pôles. Ainsi le champ démagnétisant s'oppose à la formation d'un état uniformément aimanté et est responsable de la formation de domaines magnétiques.

1.4 Énergie d'anisotropie

Dans un matériau magnétique, l'aimantation spontanée, en l'absence de champ appliqué, s'aligne parallèlement à une direction cristallographique préférentielle appelée axe d'aimantation facile. L'énergie nécessaire pour faire passer l'aimantation d'un axe de facile aimantation à un axe de difficile aimantation (axe non préférentiel) est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.
L'anisotropie magnétique d'un matériau traduit le fait que son énergie libre dépend de sa forme macroscopique et de ses axes cristallins. L'énergie d'anisotropie magnétique s'écrit comme la somme de plusieurs contributions :

$$E = E_{mcv} + E_{mcs} + E_d + E_{me} \tag{5.13}$$

Les différentes contributions sont les suivantes :

1. E_{mcv} représente **l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de volume**. Dans un cristal de symétrie hexagonale et de volume V, il existe une anisotropie uniaxiale le long de l'axe c, décrite par :

$$E_{mcv} = V(K_{2v}\sin^2\beta + K_{4v}\sin^4\beta) \tag{5.14}$$

β est l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe c, K_{2v} et K_{4v} sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline de volume à l'ordre deux et à l'ordre quatre respectivement.

2. E_{mcs} représente **l'énergie d'anisotropie magnétocristalline de surface ou d'interface**. Elle résulte de la brisure de symétrie à la surface et aux interfaces du cristal où l'environnement atomique est différent de celui des atomes du volume. Cette anisotropie est uniaxiale et parallèle à la normale de la surface. Elle peut être décrite par :

$$E_{mcs} = SK_s \sin^2 \theta \tag{5.15}$$

où K_s est la constante d'anisotropie de surface et θ l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe de facile aimantation.
Dans le cas des nanostructures où une grande partie des atomes est localisée à la surface et aux interfaces, l'étude de cette anisotropie revêt une très grande importance.

3. E_d est **l'énergie d'anisotropie de forme**. Elle est liée à la forme de l'échantillon et a pour origine l'interaction dipolaire entre l'aimantation et le champ induit appelé champ démagnétisant. Son expression est donnée par :

$$E_d = VK_d \sin^2 \theta \tag{5.16}$$

$K_d = -2\pi M^2$ est la constante dipolaire, M l'aimantation de l'échantillon et θ l'angle entre la direction de l'aimantation et la normale au plan de l'échantillon. Cette énergie est minimale quand l'aimantation est parallèle au plan de la surface ($\theta = \pi/2$).

4. E_{me} est **l'énergie d'anisotropie magnétoélastique** qui résulte des contraintes et des déformations dans l'échantillon.

En général, il est très difficile de séparer les différentes constantes d'anisotropie et on utilise le plus souvent l'expression simplifiée dans laquelle on tient plutôt compte de la constante d'anisotropie effective. L'énergie d'anisotropie magnétique s'écrit alors

$$E = VK_{eff} \sin^2 \theta \tag{5.17}$$

avec $K_{eff} = K_{2v} + \frac{K_s}{d} + K_d + K_e$.

1.5 Influence de la taille des domaines : superparamagnétisme

La configuration de l'aimantation dans un matériau magnétique est un compromis entre les quatre termes énergétiques : l'énergie d'échange qui tend à aligner les moments voisins, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline qui tend à aligner les moments suivant l'axe facile du matériau, l'énergie magnétostatique liée à l'interaction dipolaire et l'énergie Zeeman qui tend à aligner les moments suivant la direction du champ appliqué. Ce compromis se fait par la subdivision du matériau en domaines magnétiques séparés par des parois qui tendent à minimiser l'énergie du système. Rappelons que lorsque les dimensions d'un échantillon deviennent comparables à la largeur de paroi (cas des nanostructures magnétiques), la subdivision en domaines devient défavorable énergétiquement, l'échantillon n'est alors constitué que d'un seul domaine : on dit qu'il est monodomaine.
Il existe plusieurs modèles de renversement de spins pour des particules monodomaines. Le retournement (renversement) de spin en lui même est un phénomène physique caractérisé par le franchissement d'une ou de plusieurs barrières d'énergie liées aux propriétés magnétiques du matériau (l'aimantation à saturation, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et l'énergie d'échange). On dénombre ainsi en fonction des dimensions de l'échantillon, du type de champ appliqué et de sa direction :

- **le modèle de renversement cohérent** (ou uniforme) de l'aimantation développé par Stoner et Wohlfarth qui considère des particules sans interactions avec une anisotropie uniaxiale dans laquelle les spins sont parallèles et effectuent une rotation à l'unisson ;
- **le modèle de renversement non uniforme** où les moments magnétiques ne tournent pas de manière uniforme. Dans ce cas, le désalignement des moments magnétiques qui apparaît conduit à une augmentation de l'énergie d'échange ;
- **le modèle de renversement par nucléation et propagation des parois** Ce type de renversement est caractéristique des matériaux réels qui sont constitués d'une assemblée de grains et présentent une structure hétérogène. Ces hétérogénéités structurales gouvernent le renversement d'aimantation parce qu'elles génèrent soit une distribution de barrières d'énergie, soit conduisent à une diminution des barrières d'énergie d'anisotropie due aux interactions dipolaires.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les nanoparticules magnétiques sont en général monodomaines et l'aimantation est considérée comme étant parallèle ou antiparallèle à la direction de facile aimantation. Considérons une assemblée de particules monodomaines chacune avec une densité d'énergie d'anisotropie $E = KV \sin^2 \theta$, où

θ est l'angle entre l'aimantation et l'axe facile, K la constante d'anisotropie et V le volume de la particule ; pour une particule, la barrière d'énergie ($\Delta E = E_B = E_{max} - E_{min} = KV$) sépare les deux minima d'énergie à $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ correspondants à l'énergie parallèle et antiparallèle telle que représentés sur la figure 5.4. Néel a montré que si la particule monodomaine devient assez petite, KV deviendra si petit que les fluctuations d'énergie d'origine thermique pourront être plus grandes que l'énergie d'anisotropie et donc renverser spontanément l'aimantation de la particule de l'axe facile à un autre même en l'absence du champ appliqué [4].

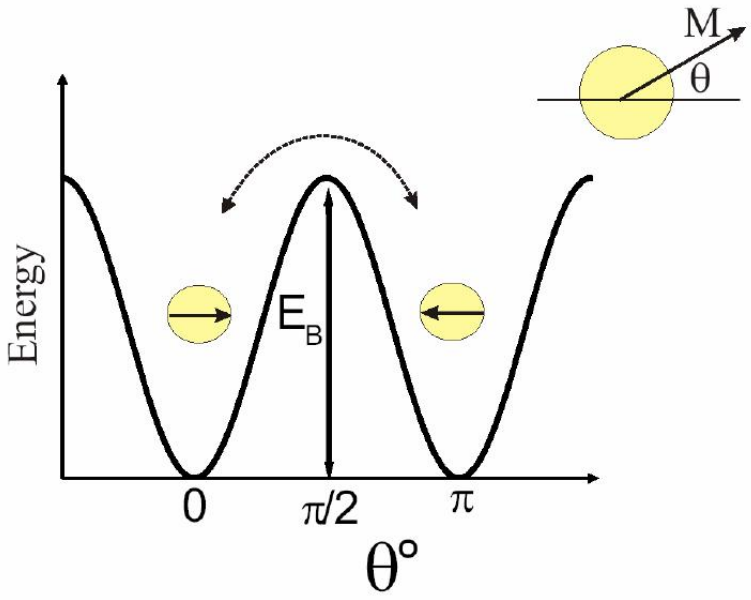


FIG. 5.4 – *représentation schématique de l'énergie d'une particule monodomaine avec anisotropie uniaxiale en fonction de la direction d'aimantation. E_B est la barrière d'énergie nécessaire pour tourner l'aimantation et θ est l'angle entre l'aimantation M et l'axe facile.*

Considérons toujours une distribution de particules ferromagnétiques monodomaines dans une matrice non magnétique et supposons que ces particules sont assez éloignées pour qu'il n'existe aucune interaction entre elles. Pour $k_BT >> KV$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température, le système se comportera comme un paramagnétique avec une exception notable que les moments indépendants ne sont pas ceux des atomes isolés, mais ceux d'une particule ferromagnétique monodomaine qui peut contenir jusqu'à 10^5 atomes couplés ferromagnétiquement par des forces d'échange. Ce système est dit **superparamagnétique**.

La direction d'aimantation fluctue avec une fréquence f ou un temps de relaxation

caractéristique $\tau^{-1} = f$ dont l'expression est donnée par la loi de Néel-Brown

$$\tau = \tau_0 \exp(\frac{KV}{k_B T}) \tag{5.18}$$

$\tau_0 \approx 10^{-10} s$ est la fréquence inverse d'atteinte. La fluctuation diminue (τ croît) lorsque l'échantillon est refroidi à basse température et le système devient statique quand τ est plus grand que le temps de mesure expérimental τ_m. Lorsque le temps de relaxation devient comparable au temps de mesure expérimental, la particule est dite ″bloquée″. Le comportement magnétique de la particule est ainsi caractérisé par la ″température de blocage ″T_b″en dessous de laquelle les moments des particules apparaissent gelés sur la durée du temps de mesure τ_m.

2 Couplage de superéchange et frustration magnétique : cas des fluorure de fer

2.1 Couplage de superéchange

Dans les matériaux, il existe différents types d'interactions suivant la nature des orbitales mises en jeu lors des liaisons. Le plus courant est l'interaction directe où la liaison est faite directement entre les atomes magnétiques. Au contraire, lorsque deux ions magnétiques qui ont des électrons non appariés sont reliés par un "pont chimique", appelé ligand pontant, l'interaction se fait (de manière très simpliste) par le recouvrement des deux orbitales d des deux ions identiques contenant chacune un électron et l'orbitale p pleine du ligand pontant.

Pour mieux comprendre ce type d'interactions qui gouverne le magnétisme des

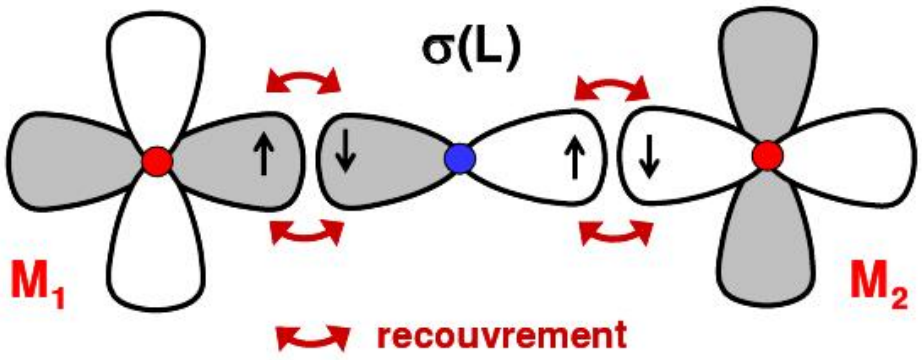


FIG. 5.5 – hybridation des orbitales

fluorures de fer, considérons le schéma de la figure 5.5 ; dans la théorie de Lewis

simplifiée (une liaison = une paire d'électrons), le recouvrement de l'orbitale p avec l'orbitale d de l'ion M_1 conduit à une liaison $M_1 - L$, avec deux électrons appariés comme indiqué sur la figure. A droite, on retrouve la même situation ; comme l'électron p de droite a le spin opposé de celui de gauche, il maintient le spin de l'électron d de M_2 en sens inverse de celui de M_1 conduisant ainsi à un couplage antiferromagnétique avec réduction du moment magnétique. L'échange de densité électronique entre les deux centres des ions Fe^{3+} conduit ainsi à une interaction magnétique appelée "**interaction de superéchange**".
Dans la théorie quantique du superéchange (on néglige les contributions impliquant uniquement les liaisons π), l'intégrale d'échange est une fonction de l'angle θ de superéchange (M-X-M) et est donnée par l'équation :

$$J(\theta) = J_{180^\circ} \cos^2 \theta + J_{90^\circ} \sin^2 \theta \tag{5.19}$$

qui peut encore se mettre sous la forme

$$J(\theta) = J_{90^\circ} + (J_{180^\circ} - J_{90^\circ}) \cos^2 \theta \tag{5.20}$$

J_{90° et J_{180° représentent les constantes de couplage pour des angles de superéchange de 90° et 180° respectivement. Notons que la formule 5.20 a été vérifiée expérimentalement sur des séries d'oxydes et fluorures (on peut consulter à titre d'exemple les références [7, 8]).
Pour les oxydes de Fe^{3+} tels que AFe_2O_4 (spinelles), $RFeO_3$ (perovskites) et $AFeO_2$, la variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de superéchange ($Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$) est donnée par la figure 5.6. Pour des angles proches de 180° (points verts sur la figure), on a un couplage antiferromagnétique fort tandis que les angles voisins de 90° (points rouges sur la figure) impliquent un couplage antiferromagnétique faible.
Dans les oxydes de Ni^{2+} : ANi_2O_4 (spinelles), NiO, $Ni(OH)_3$, $NiSO_4$, les angles de superéchange ($Ni^{2+} - O^{2-} - Ni^{2+}$) proches de 90° correspondent à un ferromagnétique faible alors que ceux proches de 180° correspondent à un antiferromagnétique fort (voir figure 5.7).

Dans le cas général, les règles de Kanamori-Goodenough [9, 10], qui constituent la base de la théorie du superéchange, prévoient un couplage ferromagnétique lorsque l'angle de superéchange est égal à 90° et un couplage antiferromagnétique pour un angle de 180°.
Pour déterminer la variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de superéchange dans le cas des fluorures de fer, nous partons de trois informations essentielles :

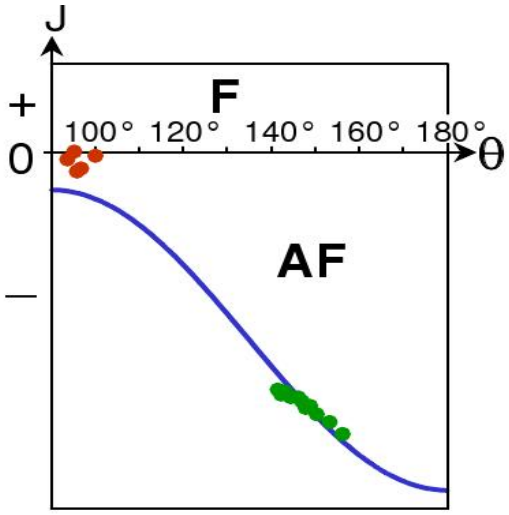


FIG. 5.6 – Évolution de la constante de couplage pour les oxydes Fe^{3+} [7]

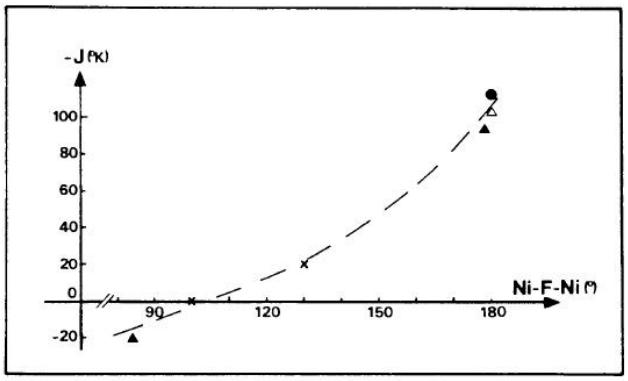


FIG. 5.7 – *Valeur des constantes de couplage en fonction de l'angle de superéchange Ni-F-Ni, dans quelques fluorures de nickel. Les triangles noirs et blancs correspondent à $RbNiF_3$ et $KNiF_3$ respectivement, le rond noir à K_2NiF_4 et les croix à NiF_2* [7].

1. La température de Néel du r-FeF_3 est voisine de 363 K ($T_N = 363K$) [11].
2. L'angle blanc (angle pour lequel la constante de couplage est nulle) est d'environ 115° ($\theta_B = 115$) [7]
3. L'angle de superéchange (θ_R) dans le r-FeF_3 est de 153.15° ($\theta_R = 153.15K$,voir chapitre précédent)

En prenant l'hypothèse que les octaèdres sont réguliers dans la phase $r - FeF_3$ et sachant que chaque atome de fer est couplé magnétiquement à six voisins, on peut utiliser la relation donnant la température de Néel en fonction de la constante de

couplage pour un Hamiltonien classique de Heisenberg :

$$T_N = 1.45\frac{Z|J_{\theta_R}|S^2}{6k_B} \tag{5.21}$$

où Z est le nombre de voisins et S le spin.
La résolution de l'équation 5.21 (avec $(Z = 6)$ et $S = 1$) donne $J_{\theta_R} = -250.35K$.
La solution négative est privilégiée du fait que le r-FeF_3 est antiferromagnétique.
En partant de la relation $J(\theta_R) = J_{90^\circ} + (J_{180^\circ} - J_{90^\circ})\cos^2\theta_R$ et connaissant la valeur de l'angle blanc on obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} J(\theta_R) = J_{90^\circ} + (J_{180^\circ} - J_{90^\circ})\cos^2\theta_R \\ 0 = J_{90^\circ} + (J_{180^\circ} - J_{90^\circ})\cos^2\theta_B \end{cases} \tag{5.22}$$

qui peut encore se mettre sous la forme

$$\begin{cases} J(\theta_R) = J_{90^\circ}(1 - \cos^2\theta_R) + J_{180^\circ}\cos^2\theta_R \\ 0 = J_{90^\circ}(1 - \cos^2\theta_B) + J_{180^\circ}\cos^2\theta_B \end{cases} \tag{5.23}$$

dont les solutions sont

$$J_{90^\circ} = -\frac{J_{180^\circ}\cos^2\theta_B}{1 - \cos^2\theta_B} \tag{5.24}$$

et

$$J_{180^\circ} = \frac{J(\theta_R)(\cos^2\theta_B - 1)}{\cos^2\theta_B - \cos^2\theta_R} \tag{5.25}$$

Les solutions numériques étant $J_{90^\circ} = 72.42K$ et $J_{180^\circ} = -333.07K$
En remplaçant dans l'équation générale, on obtient la loi de variation de J en fonction de θ :

$$J(\theta) = 72.42 - 405.49\cos^2\theta \tag{5.26}$$

La figure 5.8 donne la variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de superéchange.

2.2 Frustration magnétique

Lors du chapitre précédent, nous avons décrit la structure des nanostructures de fluorure de fer en insistant sur le fait que dans ce composé, les cycles impairs sont tous localisés à l'interface. L'intérêt d'une telle approche réside dans le fait que les interactions entre les atomes de fer étant antiferromagnétiques, une disposition en cycles impairs conduit logiquement à la frustration magnétique [11].
De manière générale, la frustration dans un système donné correspond à un état d'insatisfaction caractérisé par la propagation d'informations pouvant être contradictoires. Dans le cas des systèmes magnétiques, elle est due à l'incapacité du système

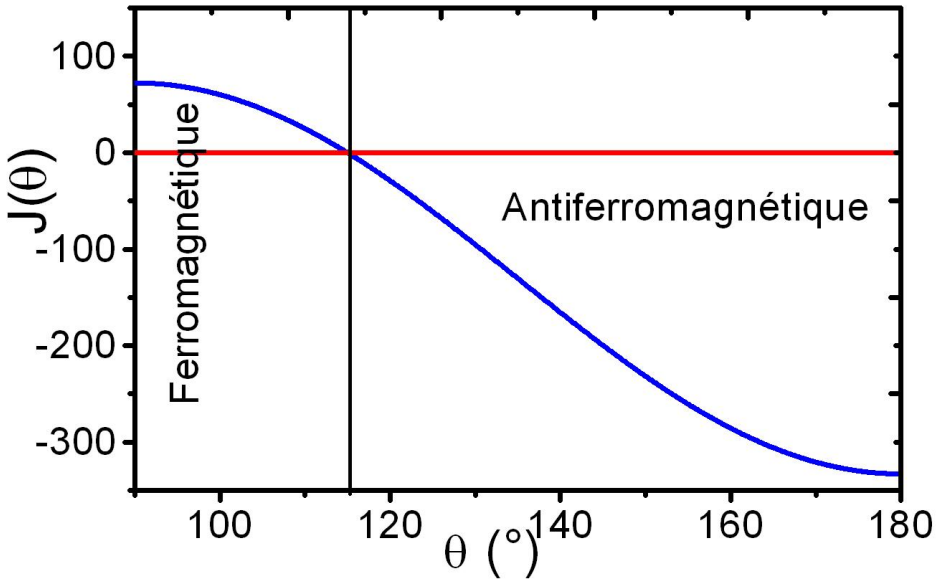


FIG. 5.8 – *Variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de superéchange Fe-F-Fe dans le fluorure de fer.*

à minimiser simultanément toutes les énergies d'interactions individuelles, menant ainsi généralement à la présence de multiples états de plus basse énergie. Cette incapacité peut avoir différentes origines : deux spins peuvent interagir au travers de plusieurs chemins d'échange en compétition, conduisant à une *frustration d'interaction* ; pour les spins interagissants via un unique chemin d'échange, la frustration peut être induite par la topologie du réseau, on parle alors de *frustration géométrique* (cas des fluorures de fer). Deux exemples de configurations frustrées sont illustrées sur la figure 5.9 où seules les interactions magnétiques entre spins premiers voisins sont considérées : la figure de gauche fait apparaître les interactions ferromagnétiques ($J_1 > 0$) et antiferromagnétiques ($J_1 < 0$) entre les spins situés sur un réseau carré tandis que celle de droite montre uniquement les interactions antiferromagnétiques entre spins situés sur un réseau triangulaire. La frustration magnétique apparaît aussi avec la présence des interactions à longue portée, c'est à dire un mélange d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Elle trouve son origine dans les interactions de type RKKY (Ruderman - Kittel- Kasuya - Yosida) ou des interactions de superéchange (SE) et supersuperéchange (SSE) dans les systèmes métalliques et ioniques respectivement [11].

L'origine de la frustration magnétique dans les fluorures de fer est dûe à la présence des cycles triangulaires et pentagonaux combinée à la présence des interactions de superéchanges antiferromagnétiques conduisant à un arrangement noncolinéaire des

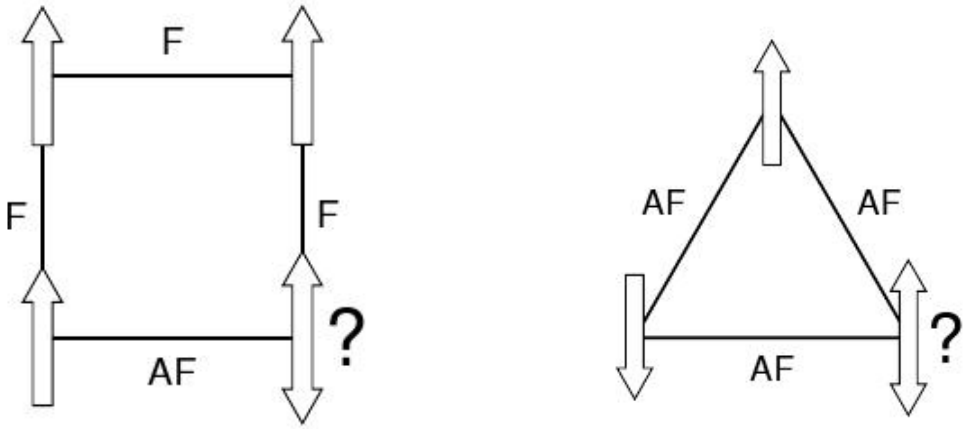


FIG. 5.9 – *Exemples de frustration avec des spins Ising, générée par le désordre des interactions sur une plaquette carrée (gauche) et par la géométrie sur un triangle (droite)*

moments magnétiques. Cette propriété explique bien le comportement magnétique des différentes phases du FeF_3 telles que présentées au premier chapitre de ce travail.
Au chapitre précédent, nous avons décrit la topologie de ces différentes phases en terme de statistiques de cycles faisant ainsi un lien avec les résultats expérimentaux en terme de comportement magnétique. Il apparaît globalement que la réduction du moment magnétique, du champ hyperfin et de la température de Néel s'accompagne de l'augmentation du degré de frustration. Nous nous proposons au cours de ce chapitre d'initier une étude par simulation numérique de ce problème afin de comparer les prédictions obtenues aux valeurs expérimentales.

3 Simulations numériques : état magnétique du FeF_3 nanobroyé

3.1 Position du problème

A l'issue du chapitre précédent, nous avons obtenu en partant de deux grains de FeF_3 avec diverses orientations une structure d'équilibre constituée d'une interface assez désordonnée encadrée par des zones beaucoup plus ordonnées dont la structure est proche de celle du cristal. Nous avons montré que pour cette structure, l'angle de superéchange est variable en fonction de la distance à l'interface. On note ainsi une variation de l'ordre de 30% entre la valeur de cet angle à l'interface et sa valeur dans la partie cristalline (voir fig 4.9(a)). Cependant, on peut constater en comparant les valeurs de ces angles à la courbe de variation de la constante de couplage en fonction

de l'angle de superéchange (voir figure 5.13), que toutes les interactions restent antiferromagnétiques (tous les angles de superéchange obtenus sont supérieurs à l'angle blanc).
De l'évaluation des cycles cationiques (différentes liaisons entre les atomes de fer), il ressort que dans la structure relaxée, il existe tous les types de cycles physiquement acceptables (cycles à 3, 4, 5, 6, 7). De plus, nous avons montré que tous les cycles impairs appartiennent uniquement à l'interface. L'existence des cycles cationiques impairs couplée à la nature antiferromagnétique des interactions nous amènent à conclure que le joint de grain dans notre composé est magnétiquement frustré.
Dès lors, une question logique se pose : comment retrouver l'état d'équilibre magnétique de ce système ? La réponse à cette question est intimement liée à la description de l'état magnétique du joint de grain qui à première vue est comparable à un verre de spin. Dans la suite de notre travail, nous tenterons de donner une réponse à cette question. Et pour le faire, nous commençons par décrire le Hamiltonien et la technique de calcul utilisés.

3.2 Hamiltonien de Heisenberg

Nous avons décrit dans les paragraphes précédents les différents termes contribuant à l'énergie magnétique d'un système. Dans façon générale, toutes les contributions sont intégrées dans le Hamiltonien de Heisenberg dont la forme est donnée par l'équation 5.27 [12].

$$H = \sum_{i=1}^{N}[-\frac{1}{2}\sum_{j\in V} J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j - \mu_0\vec{\mu}_i\vec{H}_{ext} - \mu_0\vec{\mu}_i\vec{H}_{dip} + K_s(1-(\vec{n}_i\frac{\vec{S}_i}{S}_i)^2) + K_v(1-(\vec{U}_i\frac{\vec{S}_i}{S}_i)^2)] \tag{5.27}$$

avec $\vec{\mu}_i = g_i\mu_B\vec{S}_i$ le moment magnétique atomique, $\vec{n}_i$ le vecteur unitaire perpendiculaire à la surface au site i et $\vec{U}_i$ un vecteur unitaire parallèle à l'axe de facile aimantation.
L'énergie dipolaire est donnée par

$$E_{dip} = -\mu_0\vec{\mu}_i\vec{H}_{dip} \tag{5.28}$$

avec

$$\vec{H}_{dip} = \frac{1}{4\pi}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{3\vec{r}_{ij}(\vec{r}_{ij}.\vec{\mu}_j) - \vec{\mu}_j r_{ij}^2}{r_{ij}^5} \tag{5.29}$$

L'énergie Zeeman est

$$E_{Zeeman} = -\mu_0\vec{\mu}_i\vec{H}_{ext} \tag{5.30}$$

L'énergie d'anisotropie volumique est

$$E_{av} = Kv(1 - (\vec{U}_i \frac{\vec{S}_i}{S_i})^2) \tag{5.31}$$

L'énergie d'anisotropie de surface est

$$E_{as} = Ks(1 - (\vec{U}_i \frac{\vec{S}_i}{Si})^2) \tag{5.32}$$

L'énergie d'échange est

$$E_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \in V} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \tag{5.33}$$

Suivant les problèmes étudiés, il est possible de simplifier certains termes du Hamiltonien de Heisenberg précédent. Dans le cas d'espèce, nous avons dans un premier temps utilisé le terme le important (celui d'échange), puis ensuite, nous avons ajouter le terme de Zeeman pour la simulation de cycles d'hystérésis. Le Hamiltonien de l'équation 5.27 se réduit donc à :

$$H = \sum_{i=1}^{N} [-\frac{1}{2} \sum_{j \in V} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - \mu_0 \vec{\mu}_i \vec{H}_{ext}] \tag{5.34}$$

3.3 Méthode de simulation

Lors de la simulation, l'énergie magnétique définie précédemment est utilisée comme la fonction à minimiser lors du recuit simulé. Suivant les cas, toutes les contributions à cette énergie peuvent être utilisées ou alors quelques unes peuvent l'être en fonction de leur pertinence. La procédure de génération des configurations est basée sur la méthode dite de Monte Carlo avec l'algorithme de Metropolis (voir chapitre 3) [5].

Cette méthode est généralement utilisée pour étudier les propriétés structurales et thermodynamiques de l'état d'équilibre de systèmes à grand nombre de particules en interaction, ces interactions étant décrites par un Hamiltonien qui est ici le Hamiltonien de Heisenberg classique. Dans le cas présent où on a plusieurs spins en interaction à la température T, la procédure consiste en la génération d'une séquence d'états, de type chaîne de Markov, les états successifs de la chaîne sont des points de l'espace de configuration. L'objet de la méthode est donc de générer une chaîne de Markov dans laquelle la fréquence d'apparition d'un état est proportionnelle à son facteur de Boltzmann, dans la suite, chaque configuration est choisie en fonction de ce facteur.

Pour la simulation des systèmes magnétiques, on considère à une température T,

un ensemble de N spins $\vec{S_i}$ (i = 1, N) en interaction, d'énergie correspondant au Hamiltonien défini plus haut. On choisit une situation initiale correspondant à une orientation aléatoire haute température. Les spins, examinés successivement, sont proposés à tour de rôle à une nouvelle orientation déterminée aléatoirement. Si la nouvelle configuration du spin abaisse l'énergie globale du spin, elle est acceptée. Par contre si elle augmente l'énergie, elle peut être acceptée si la probabilité de transition, liée au facteur de Boltzmann de la différence d'énergie entre les deux configurations, est inférieure à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Le processus est répété N fois (N est le nombre de pas Monte Carlo) de manière à examiner une fois l'ensemble des spins. En général, on utilise un grand nombre de pas Monte Carlo pour perdre la mémoire de la configuration initiale et stabiliser le système à son énergie d'équilibre.

Les paramètres d'évolution en température (température initiale T_i et le pas en température ΔT) doivent être correctement choisis de façon à ce que le système converge vers l'une des configurations les plus stables à basse température. La température initiale doit être suffisamment élevée pour que toutes les configurations locales soient équiprobables. On impose généralement une température initiale supérieure à la température de transition magnétique pour ne pas bloquer le système dans un minimum local d'énergie.

Le paramètre le plus important correspond au choix du coefficient de décroissance en température. En effet, si la vitesse de refroidissement est trop élevée, cela correspondra à une trempe, on gèle ainsi le système dans une configuration correspondant à un minimum relatif d'énergie probablement différent de l'état fondamental.

Comme dans la partie structurale, nous avons choisi d'appliquer une décroissance de la forme $T_{k+1} = \alpha T_k$. Le coefficient α est constant durant toute la simulation et est tel que la différence entre deux paliers de température soit inférieure à $10K$ afin d'avoir un bon compromis entre un refroidissement suffisamment lent et des temps de calculs raisonnables. Dans le cas des systèmes grands et frustrés, comme celui qui nous intéresse, il est nécessaire de réaliser un grand nombre de pas Monte Carlo de thermalisation (ito) afin de converger vers l'énergie du système à la température considérée.

Le choix du nombre total de pas Monte Carlo (itm) à chaque température dépend du type d'étude qu'on souhaite réaliser. En particulier, si on désire étudier l'évolution du système avec une grande précision autour de la température de transition dans le cas de l'étude des phénomènes critiques par exemple, on utilisera un grand nombre de pas MC mais sur une faible gamme de température autour de la transition ($T_i > T_c > T_f$). Au contraire, si on souhaite uniquement déterminer l'état stable à très basse température, on balaiera une large gamme de températures (tout

en maintenant un refroidissement lent), mais avec un grand nombre d'itérations à chaque température.

3.4 Calcul des grandeurs thermodynamiques à chaque température

On se place dans l'hypothèse ergodique, c'est-à-dire que les configurations magnétiques sont explorées au cours de la simulation avec une probabilité égale à celle donnée par la densité de probabilité d'équilibre $P_T(X)$. Les moyennes statistiques ($<>_T$) peuvent alors être estimées par le calcul des moyennes temporelles.

- **Énergie interne magnétique par atome :**

$$U(T) = \frac{1}{N} < E >_T \approx \frac{1}{itm - ito} \sum_{it=ito+1}^{itm} \frac{E(it)}{N} \tag{5.35}$$

$E(it)$ est l'énergie magnétique totale à la fin de la it^{me} itération à la température T.

- **Vecteur moment magnétique par atome :**

$$m(\vec{T}) = < \vec{\mu} >_T = \frac{1}{itm - ito} \sum_{it=ito+1}^{itm} \mu(\vec{it}) \tag{5.36}$$

$\mu(it)$ désigne le moment magnétique par atome (en μ_B) du système à la fin de la it^{me} itération à la température T :

$$\vec{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \vec{\mu_i} \tag{5.37}$$

μ_i est le moment magnétique de l'atome i.

- **Aimantation par atome :** elle peut se définir comme étant la moyenne de la norme du moment magnétique par atome (exprimée en magnétons de Bohr) :

$$M(T) = < ||\vec{\mu}|| >_T = < [(\mu_x)^2 + (\mu_y)^2 + (\mu_z)^2]^{1/2} >_T \tag{5.38}$$

- **Chaleur spécifique par atome :** la chaleur spécifique par atome est déduite des fluctuations de l'énergie par atome E à la température T :

$$C(T) = \frac{dU(T)}{dT} = \frac{< E^2 >_T - < E >_T^2}{N k_B T^2} \tag{5.39}$$

- **Susceptibilité par atome en champ nul :** la susceptibilité magnétique par spin en champ nul est déduite des fluctuations de la norme du moment

magnétique par atome à la température T :

$$\chi(T) = \lim_{H\to 0} \frac{1}{\mu_0}(\frac{\partial M}{\partial H})_T = \frac{N(<\mu^2>_T - <\mu>_T^2)}{k_B T} \tag{5.40}$$

Rappelons que les directions de couplage, d'anisotropie et de champ appliqué sont définies par rapport au repère orthonormé des spins. L'unité utilisée est le Kelvin (K) pour les constantes de couplage, coefficients d'anisotropie, et le champ magnétique.

3.5 Vérification des paramètres obtenus : État magnétique du cristal de FeF_3

Dans le but de vérifier la relation précédemment obtenue sur la variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de superéchange, nous avons étudié quelques propriétés magnétiques de la phase r-FeF_3. Nous sommes partis d'un échantillon contenant 136476 atomes avec environ 34119 atomes de fer.
Partant d'une configuration aléatoire des spins, nous avons recuit le système sur 300 paliers de température avec 10^5 MCS par palier. La température initiale est de 600 K et le coefficient de décroissance en température de 0.97, ce qui conduit à une température finale de 0.06 K.
Sur la figure 5.10, nous avons reproduit l'état final du système : Partant d'une configuration paramagnétique haute température, on obtient après recuit un système parfaitement antiferromagnétique (les spins sont alternés, voir figure 5.10). De plus, nous pouvons estimer la température de transition de l'état désordonné à l'état antiferromagnétique d'après les graphes de la figure 5.11 qui représentent l'énergie magnétique et la chaleur spécifique du système.

Cet accord avec les prévisions théoriques et les paramètres introduits, nous rassurent quant à l'utilisation de variables (notamment la variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de superéchange) dans suite de nos travaux.

4 État d'équilibre magnétique des poudres nanostructurées de FeF_3

4.1 Recuit simple en température

Dans cette première partie, nous recherchons l'état d'équilibre magnétique du système obtenu après relaxation des positions atomiques. Le Hamiltonien de Heisenberg est constitué uniquement du terme d'échange, ce dernier étant le plus important, il est privilégié pour les premiers calculs. La constante de couplage entre

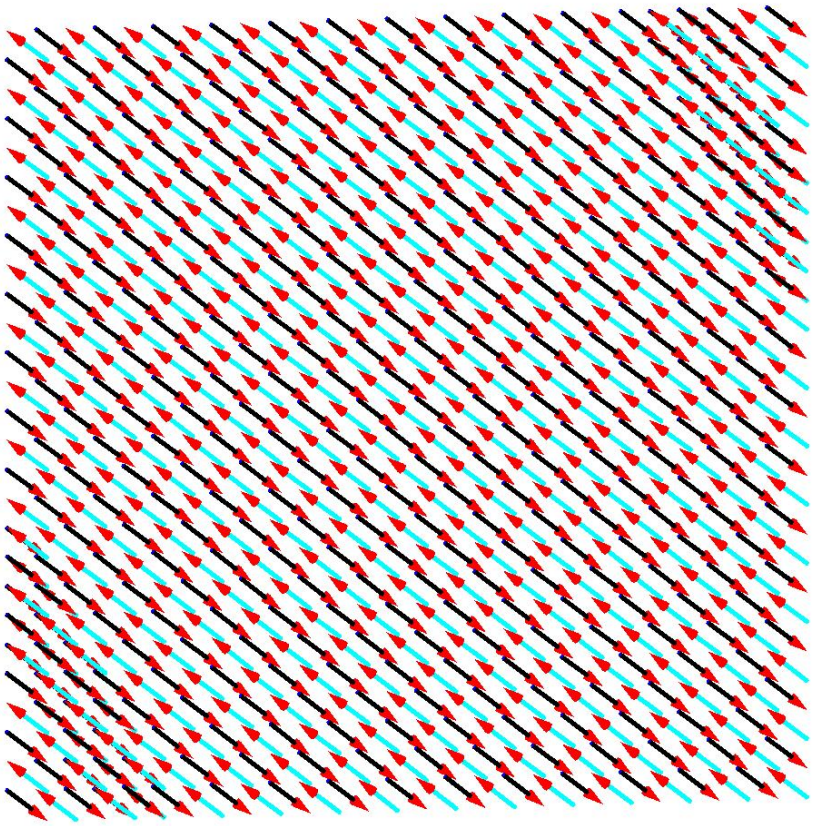


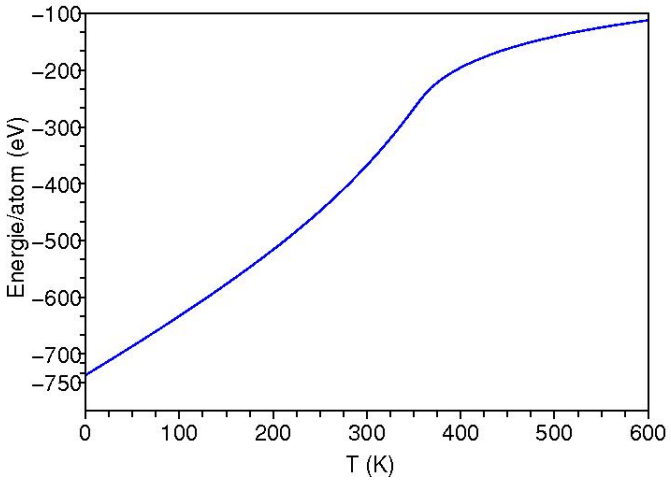
FIG. 5.10 – *État magnétique d'un cristal de FeF_3*

spins étant choisie d'après l'équation 5.26.

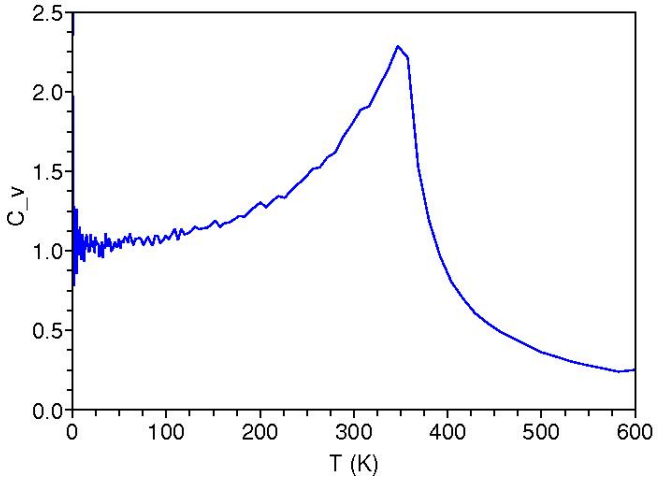
Pour un échantillon cubique de 62.46 Å de côté contenant deux grains désorientés, avec environ 4650 atomes de fer, dont l'interface a été suffisamment relaxée, nous avons procédé à une simulation en température. La température initiale est prise égale à 600K et le schéma de recuit est celui de Monte Carlo classique où la température est abaissée jusqu'à 0.0645 K avec un nombre de MCS assez grand (typiquement 10^5 MCS).

Après recuit, on obtient deux grains antiferromagnétiques qui ne sont pas dans la même direction. A ce stade, il est difficile de dire si le système est dans la configuration d'énergie minimale ou non, à cause de l'interface qui est abrupte et dans laquelle les spins n'ont pas la même configuration que dans le bulk. Cette différence est du reste la même quelque soit la configuration initiale des grains avant la relaxation structurale (grains tiltés, non-tiltés ou twistés). Sur la figure 5.12, nous avons reproduit les états finaux obtenus pour des configurations correspondant à des échantillons non-tiltés et twistés.

Nous avons aussi remarqué que la valeur de l'énergie par spin est dépendante des



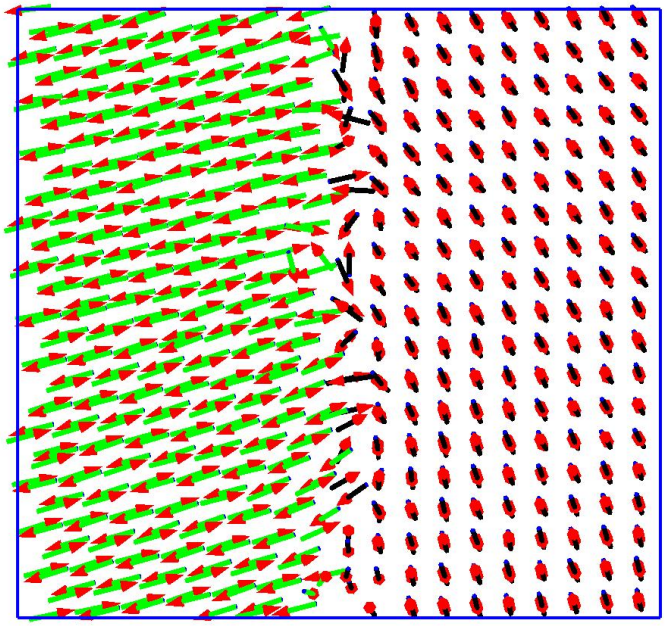
(a)



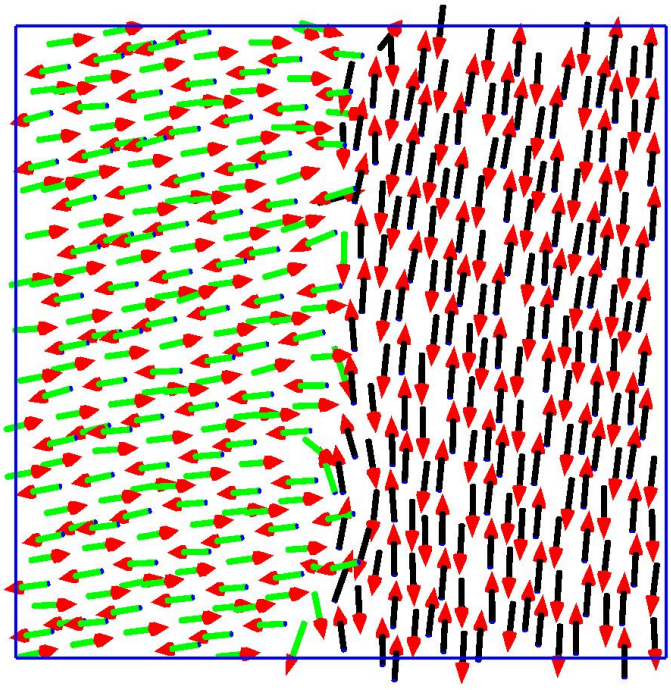
(b)

FIG. 5.11 – *(a) : Énergie magnétique du système (on observe une transition autour de 360 K) ; (b) : chaleur spécifique du système.*

conditions de recuit, preuve que le système n'est pas dans un état d'équilibre optimal. On arrive donc à la conclusion qu'il est très difficile avec la méthode de "single spin flip" que nous utilisons, de retrouver l'état d'équilibre magnétique du système : Toute variation des paramètres du système conduit à la création de deux blocs antiferromagnétiques d'orientations quelconques couplés par une interface dont les spins ont des orientations aléatoires.



(a)



(b)

FIG. 5.12 – *(a) : État magnétique après recuit pour un échantillon structuralement tilté ; (b) : État magnétique après recuit pour un échantillon structuralement twisté*

4.2 Recuit avec contraintes

Partant du fait que la configuration du système reste toujours constituée de deux blocs antiferromagnétiques couplés, et ce quelques soient les angles de désorientation entre grains de départ, nous avons ajouté une contrainte supplémentaire au système. En effet, on peut bien s'imaginer qu'il existe quand même une direction préférentielle de couplage suivant laquelle l'énergie globale peut être minimale. Pour vérifier l'existence d'une telle direction, nous avons adopté des conditions aux limites fixes en orientant les moments d'une partie des grains suivant des directions particulières et pour chacune d'elle, nous avons relaxé le système et évalué l'énergie correspondante dans les mêmes conditions que précédemment.
On obtient ainsi une courbe d'énergie du système en fonction de l'angle imposé (voir figure 5.13 pour un échantillon de départ non-tilté) qui indique clairement deux états d'énergie minimale correspondant à des orientations non colinéaires des moments magnétiques des deux grains. Le premier état est autour de 90° et le second autour de 270°, la forme générale de la courbe étant sinusoïdale sur [0, 180°].
Une première explication à ce phénomène peut être que l'ensemble des interactions frustrées se trouve dans le plan d'interface (qui a une épaisseur faible) entre les deux grains et cherchent à minimiser l'énergie en plaçant les moments interfaciaux d'un grain "perpendiculairement" aux moments interfaciaux de l'autre.
Pour vérifier l'effet de la configuration initiale (avant la relaxation structurale)

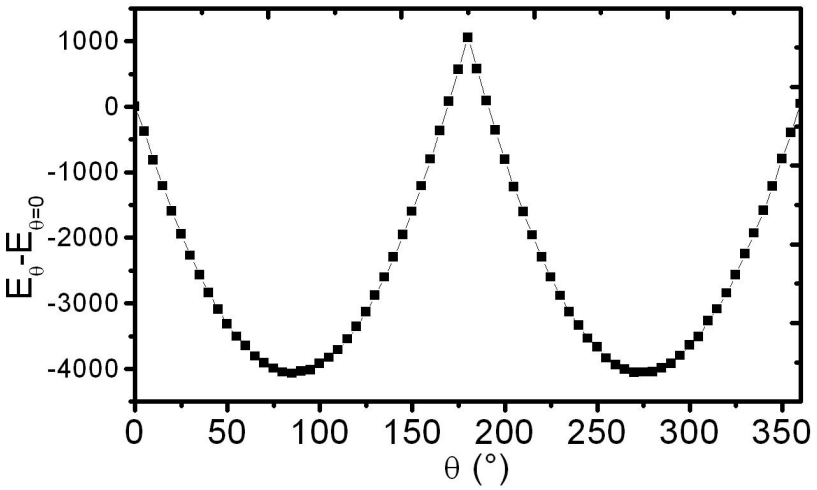


FIG. 5.13 – *Représentation schématique de la variation d'énergie en fonction de l'angle d'orientation aux bords. Il existe deux minima d'énergie correspondants à 90 et 270° environ.*

sur les résultats, nous avons, dans les mêmes conditions, effectué un recuit avec contraintes sur des échantillons non-tilté, tilté et twisté. La figure 5.14 qui représente l'énergie magnétique en fonction de l'angle de contrainte pour les différents échantillons, illustre une certaine dépendance vis-à-vis de l'angle de désorientation initiale. Au chapitre précédent, nous avons montré qu'une différence fondamentale

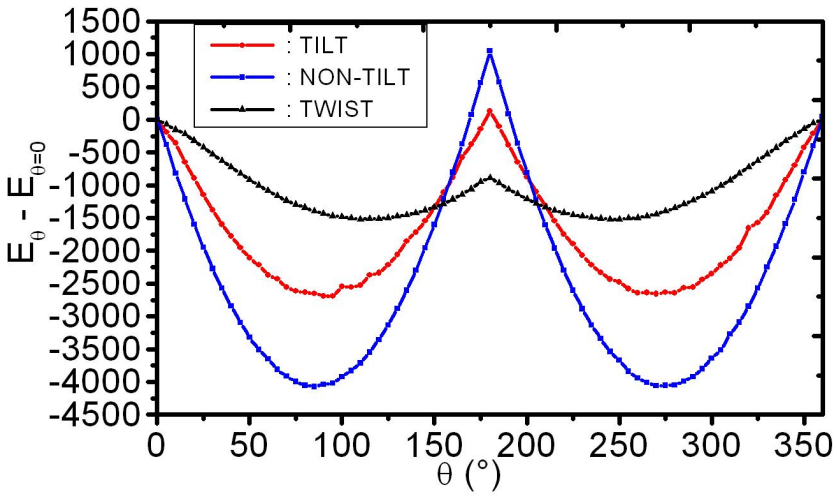


FIG. 5.14 – *Représentation schématique de la variation d'énergie en fonction de l'angle d'orientation aux bords pour plusieurs types d'échantillons. Le premier minimum d'énergie non colinéaire est à 90° pour l'échantillon non-tilté, 95° pour celui tilté et 110° environ pour le twisté.*

entre ces configurations de base est le taux de cycles impairs à l'interface qui entraine par ricochet des taux de frustration différents. On peut le vérifier sur la figure 5.15 où nous avons représenté la chaleur spécifique pour plusieurs orientations du système de départ. Il est connu que la présence de la frustration abaisse la température critique du système, justifiant ainsi que l'échantillon non-tilté soit moins frustré que celui tilté qui est aussi moins frustré que celui twisté. Cette relation est en accord avec l'évolution du taux de cycles dans ces systèmes étudiés au chapitre précédent. L'influence du taux de frustration s'avère donc important pour comprendre l'origine de ce couplage non colinéaire (différent de 0 et 180°). Cette influence peut être étudiée en considérant un système modèle constitué de deux grains de FeF_3 cubique (sans interface désordonnée et ne contenant donc que des interactions antiferromagnétiques). On peut, sur ce système modèle, créer une frustration de liens (frustration créée par le désordre des interactions) en remplaçant certains couplages antiferromagnétiques (AF) par des couplages ferromagnétiques (F) sur les

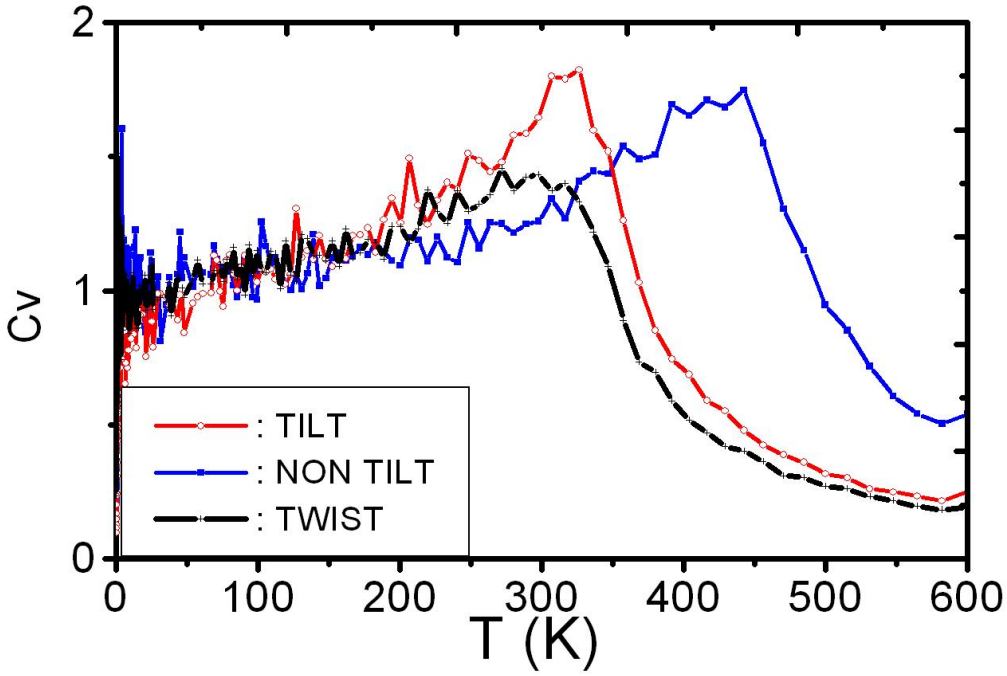


FIG. 5.15 – *Chaleur spécifique pour diverses orientations cristallographiques. L'échantillon non tilté est moins frustré que l'échantillon tilté qui est lui même moins frustré que le twisté.*

deux plans interfaciaux. Rappelons que le FeF_3 cubique est constitué uniquement de cycles carrés d'atomes de fer, l'introduction d'une interaction AF dans la plaquette carrée entraîne de fait une frustration dûe à l'impossibilité de satisfaire à la fois les interactions AF et l'interaction F. Nous avons ainsi défini un taux de frustration $\tau = NJ_F/(NJ_{AF} + NJ_F)$, où NJ_F est le nombre de couplages F introduits et NJ_{AF} le nombre de couplages AF sur le plan interfacial (voir figure 5.16). Ainsi, en jouant sur le nombre de liaisons ferromagnétiques, on peut faire varier le taux de frustration. Pour chaque valeur de τ, nous avons recuit le système sans imposer de direction particulière aux moments magnétiques des grains ; la figure 5.20 représente, l'angle de désorientation finale entre les moments magnétiques des deux grains après recuit en fonction du taux de couplage. Elle suscite deux observations :

- la première est qu'il faut effectivement un certain taux de frustration ($\tau > 0,20$ environ) pour obtenir une désorientation notable entre les grains,
- la deuxième est relative au fait qu'on peut moduler l'orientation finale des grains en jouant sur le taux de frustration à l'interface ; l'intervalle de variation conduisant à des angles notables étant $[0,20 - 0,80]$.

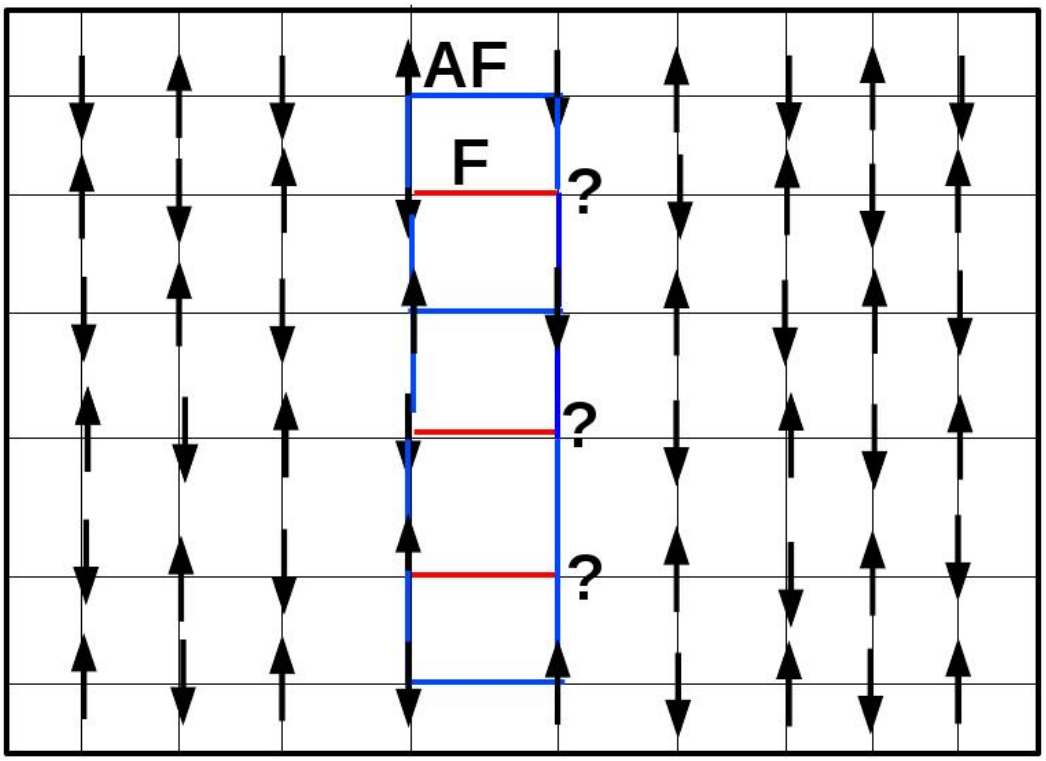


FIG. 5.16 – *Vue bidimensionnelle de la structure cubique modèle. L'introduction des interactions ferromagnétiques entraîne une impossibilité de satisfaire certains couplages à l'interface.*

Pour plusieurs valeurs de τ entre 0,10 et 0,90, nous avons procédé à un recuit avec contraintes pour vérifier s'il est possible d'obtenir le même phénomène que précédemment, c'est-à-dire un couplage non colinéaire à l'interface.

Il est à signaler qu'une telle comparaison n'est pas quantitative et ce pour plusieurs raisons : la frustration obtenue pour le modèle FeF_3 rhomboédrique avec joints de grains est liée à la présence des cycles impairs d'atomes de fer avec des liaisons antiferromagnétiques d'intensités différentes alors que dans le modèle simple étudié dans ce paragraphe, la frustration ne provient que de l'introduction des couplages ferromagnétiques dans un environnement entièrement antiferromagnétique. De plus, les densités de couplage sont totalement différentes : dans le joint de grain, la présence du désordre entraîne une densité de couplages magnétiques plus élevée que dans le système cubique. Le but de notre démarche est simplement de montrer que le couplage non colinéaire observé entre les moments magnétiques interfaciaux précédent est lié à la présence de la frustration.
Cette propriété (si elle peut être vérifiée expérimentalement) serait en accord avec de récentes études sur les joints de grains dans des bicristaux ferromagnétiques faisant ressortir pour des couplages particuliers entre grains, le phénomène de magnétoré-

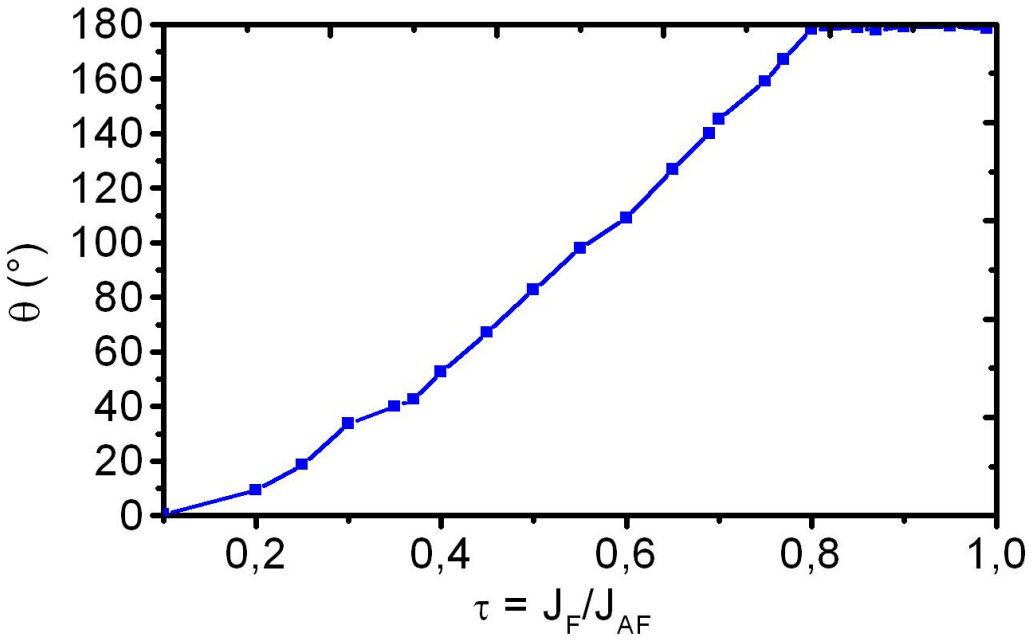


FIG. 5.17 – *Variation de l'angle de couplage entre deux grains en fonction du taux de frustration.*

sistance (MR) [13, 14, 15]. Cependant, une analogie en ce qui concerne la MR serait fortuite, le FeF_3 étant antiferromagnétique.

L'influence du taux de frustration sur le couplage des moments interfaciaux peut se vérifier une fois de plus sur la figure 5.18. Pour plusieurs taux de frustration dans le système cubique, nous avons effectué des simulations avec angles de contraintes compris entre 0 et 360°. L'analyse des courbes fait ressortir le fait que la direction préférentielle de couplage est dépendante du taux de frustration. Les directions préférentielles de couplage apparaissent pour un taux de frustration supérieur à 0.45 et disparaissent ensuite pour des taux supérieurs à 0.85.

Sans toutefois faire une conjecture hâtive sur les modèles, on peut imaginer que le couplage non colinéaire obtenu dans le cas du r-FeF_3 recuit, est imposé par le taux de frustration présent dans le joint de grain. En d'autres termes, s'il était possible de contrôler le taux de frustration (taux de cycles impairs) lors de la relaxation, on pourrait très bien le choisir pour obtenir un couplage particulier. Une étude adéquate de ce phénomène passe donc forcement par la quantification de la frustration dans le JDG, tâche qui s'avère assez complexe.

Pour résumer, nous dirons que le FeF_3 nanostructuré est composé des grains parfaitement antiferromagnétiques séparés par des joints de grains désordonnés donc

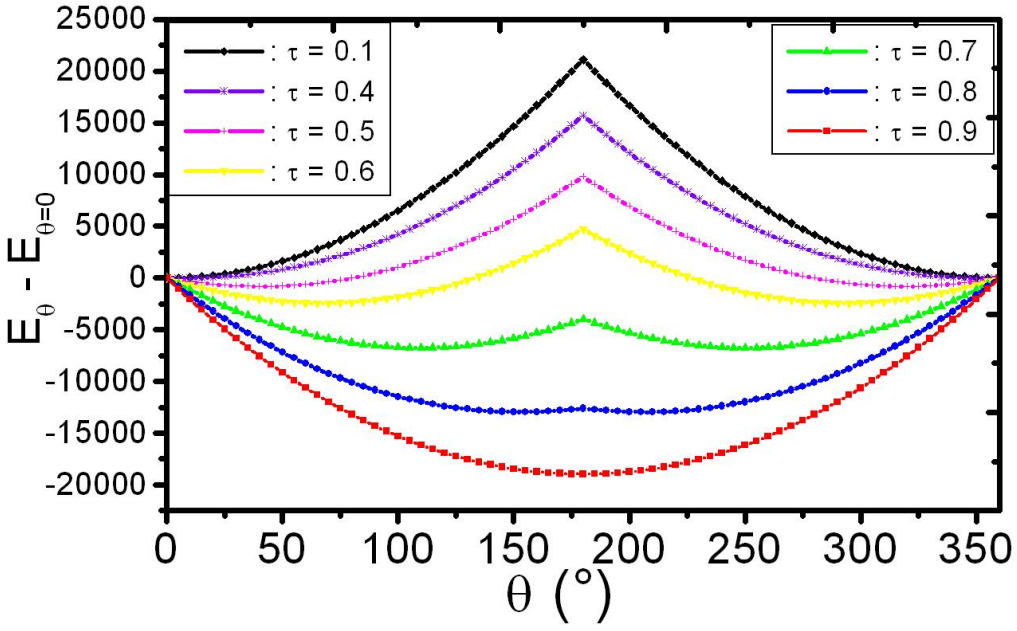


FIG. 5.18 – *Représentation schématique de la variation d'énergie en fonction de l'angle d'orientation aux bords pour plusieurs valeurs du taux de frustration τ.*

la structure magnétique s'apparente à du spéromagnétisme. La présence de la frustration dans les joints de grains leur confère la propriété de pouvoir coupler leurs moments interfaciaux dans des directions liées au taux de frustration, mais voisins de 90° dans le cas des échantillons étudiés. Cette propriété observée dans les multicouches permet notamment de choisir la direction de l'aimantation de la couche de surface (dispositif du type vannes de spins par exemple).
Pour vérifier ce lien entre les structure des joints et les multicouches, nous avons effectué des simulations de cycles d'hystérésis.

4.3 Simulation de cycles d'hystérésis

La simulation Monte Carlo de cycles d'hystérésis consiste à suivre l'évolution de la composante suivant le champ magnétique appliqué de l'aimantation du système en fonction de l'intensité et de la direction du champ magnétique à une température fixée. On débute en général avec une configuration aléatoire des moments magnétiques du système et on applique le champ magnétique d'intensité maximale afin de partir d'une structure stable sous champ.
La méthode Monte Carlo basée sur l'algorithme de Metropolis standard décrite plus

haut est bien adaptée à l'étude des systèmes à l'équilibre thermodynamique. En effet, elle permet *a priori* d'explorer toutes les configurations possibles en ne tenant pas compte des barrières d'énergie à franchir lors de la rotation individuelle de chaque spin. Cette méthode standard n'est donc pas adaptée à l'étude de la dynamique de retournement de l'aimantation, donc à la simulation de cycles d'hystérésis ; nous lui avons préféré la méthode basée sur ***l'algorithme de cône***.
Cette méthode présente l'intérêt de permettre l'étude de la dynamique de l'aimantation sur des temps assez longs contrairement à la dynamique de Langevin car elle ne tient pas compte de la précession des moments magnétiques autour du champ local. Cela signifie qu'elle permet de décrire la dynamique de l'aimantation dans le cas de barrières d'énergie à franchir importantes. De plus cette méthode permet dans certains cas de donner une correspondance entre un pas MC et le temps physique (équation 5.41) [16].

$$\delta t = \frac{R^2(1+\alpha^2)\mu_s}{20k_BT\alpha\gamma} \tag{5.41}$$

où R est le rayon du cône, α la constante d'amortissement, μ_s est le moment à saturation et γ est le rapport gyromagnétique. Des méthodes Monte Carlo proposant

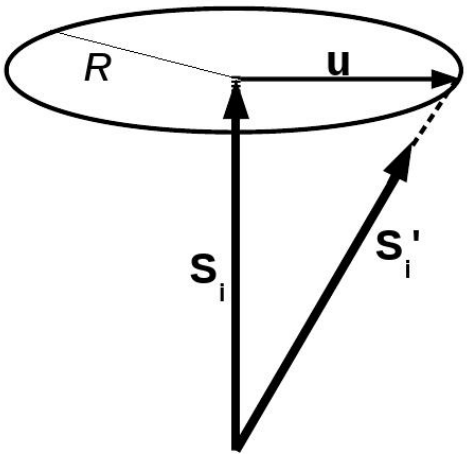


FIG. 5.19 – *Représentation schématique du tirage aléatoire de la nouvelle orientation S_i' du spin S_i à l'intérieur d'un cône.*

des essais de rotation d'un angle faible autour de la direction initiale de spin ont déjà été proposées dans le but d'augmenter l'efficacité de l'algorithme de Metropolis à basse température. En effet, en proposant une nouvelle orientation aléatoire, la variation d'énergie associée est généralement grande et la transition est très souvent refusée à basse température. Afin d'augmenter l'efficacité de l'algorithme, on propose alors une nouvelle configuration dans un cône d'angle faible autour de la position initiale, ce qui permet une d'obtenir des variations d'énergie plus petites et donc

d'accepter plus souvent les transitions proposées.
Cet algorithme consiste à proposer la rotation d'un seul spin à la fois, cependant la nouvelle orientation proposée n'est plus choisie aléatoirement dans tout l'espace. La nouvelle orientation $S_i^{'}$ du spin S_i est alors déterminée en deux étapes (voir figure 5.19) :

1. Tirage aléatoire avec une distribution de probabilité constante d'un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ pointant dans une sphère de rayon R ;
2. addition du vecteur unitaire $\mathbf{u}$ au spin S_i, puis renormalisation.

Le nouveau spin $S_i^{'}$ est alors donné par :

$$S_i^{'} = \frac{S_i + u}{\|S_i + u\|} \tag{5.42}$$

L'angle du cône est introduit par le paramètre numérique R afin de permettre des rotations plus ou moins importantes qui rendent compte de l'agitation thermique. A chaque essai de rotation d'un spin, la nouvelle orientation (aléatoire) est autorisée dans un intervalle $\theta_0 \pm \delta$ où θ_0 est l'angle azimutal du spin avant l'essai de rotation. Nous avons réalisé des cycles d'hystérésis à température suffisamment basse ($T = 10^{-3}K$) avec pour rayon du cône ($R = 0.1$) et 5000 MCS. On commence avec un champ d'intensité maximale, 4000 en unités internes (une unité interne $= 0,67$T), puis on diminue l'intensité du champ magnétique d'un pas constant ($\Delta B = 10$).
Sur la figure 5.20 nous avons représenté la courbe obtenue. On peut remarquer qu'il n'y a pas de rémanence, cependant le renversement des moments ne se fait pas de manière continue, mais de manière abrupte autour d'une certaine valeur du champ. Plusieurs simulations, avec des rayons différents, ont fait ressortir une très légère dépendance du champ correspondant au renversement d'aimantation vis-à-vis de la valeur de R. Rappelons toutefois que l'existence de champ de nucléation a été mise en évidence même sans l'utilisation de l'algorithme de cône.
Dans les couches minces en effet, il a été montré (pour une théorie complète voir la référence [17]) que le retournement d'aimantation s'initie dans un petit volume qui renverse l'aimantation en premier. Ce volume dont la taille est comparable à celle d'une paroi magnétique est appelé *volume de nucléation*. Une fois que le volume de nucléation est créé, avec une aimantation renversée, la zone renversée peut gagner le reste du système par la propagation des parois. Il se crée ainsi un cycle d'hystérésis mineur entre le champ de nucléation et le champ d'annihilation.
Il se pose alors la question de savoir si le processus rencontré dans notre cas peut être expliqué sur la base de cette théorie. En étudiant les configurations de l'aimantation dans les zones délimitées par l'insert de la figure 5.20, on peut donner une explication au retournement d'aimantation dans le cas des poudres nanostructurées

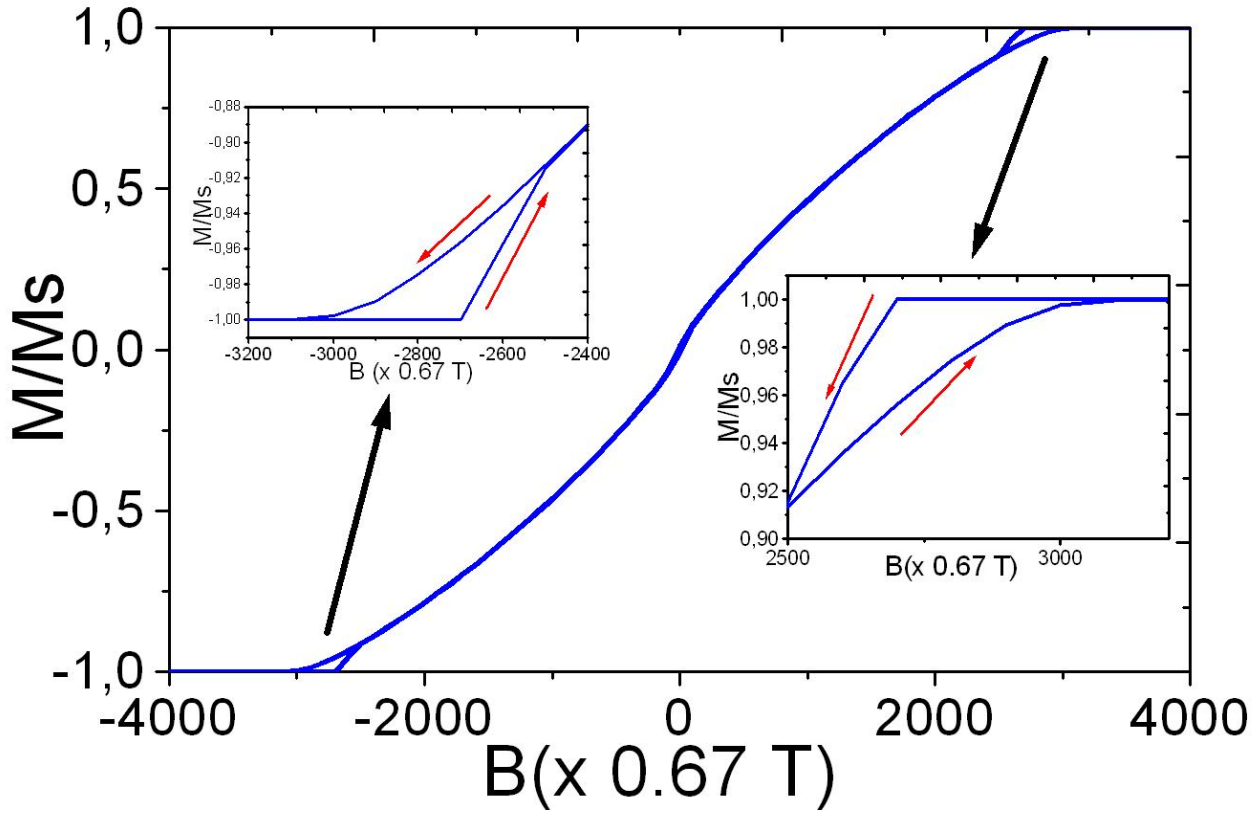


FIG. 5.20 – *Cycle d'hystérésis des nanostructures de FeF_3. Le retournement de l'aimantation se fait dans les zones indiquées en insert.*

de FeF_3 et repondre à cette question. Il apparaît dans notre cas que cette zone est totalement dûe au retard de renversement de spins des moments des atomes de l'interface. Lorsque le champ magnétique est élevé, tous les spins sont orientés dans sa direction. La diminution du champ magnétique entraîne une réorientation des moments magnétiques magnétiques, ceux qui sont loin de l'interface se réorientent en configuration AF en premiers à cause de leur couplage qui est plus faible.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnétiques des poudres nanostructurées de fluorure de fer. En premier lieu, nous avons montré que le composé relaxé est constitué de deux zones : une première zone loin de l'interface ayant une structure parfaitement antiferromagnétique et une seconde, définie comme étant le joint de grain, ayant une structure magnétique désordonnée. L'état d'équilibre magnétique du joint de grain étant très difficile à étudier à cause de la frustration

magnétique, nous avons opté pour une méthode de relaxation avec contraintes. Tout au long du processus de relaxation magnétique, les orientations des moments magnétiques d'une partie du grain sont fixées. Il a ainsi été possible de vérifier qu'il existe des orientations préférentielles non colinéaires des moments pour lesquelles l'énergie magnétique est minimale. De plus, par une analogie avec un modèle simple où nous avons la possibilité de contrôler le taux de frustration, nous avons montré que la direction préférentielle de couplage dans le FeF_3 nanostructuré est directement liée au taux de frustration à l'interface. L'application directe de cette propriété étant le fait qu'il est possible de choisir le type de couplage voulu à l'interface si jamais on est capable de quantifier la frustration dans le joint de grain. Dans notre cas, le taux de frustration est directement imposé par la nature du système (taux de cycle impairs à l'interface) et les couplages obtenus pour la plupart des échantillons étudiés sont compris entre 90 et 110°, c'est-à-dire des couplages "perpendiculaires".
Cette propriété s'apparente à celle généralement observée dans les multicouches où on module l'orientation du moment de la couche de surface en mettant en sandwich une couche non magnétique entre deux couches magnétiques.
Nous avons fait un rapprochement entre la structure des joints de grains étudiés et les couches minces. Nous avons simulé les courbes d'hystérésis, qui montrent que bien qu'il n'existe pas de rémanence dans notre cas, l'échantillon contient des cycles mineurs dans lesquels s'effectue le retournement d'aimantation. Une étude plus poussée du processus de renversement d'aimantation pourrait alors nous permettre de conclure quant à un lien éventuel avec ceux rencontrés dans les multicouches.
Cependant la modélisation d'une seule interface n'étant pas suffisante pour expliquer les propriétés magnétiques des matériaux nanostructurés obtenus par broyage mécanique, une étude plus poussée intégrant un nombre d'interfaces plus grand est nécessaire.

Bibliographie

[1] B. Barbara, D. Gignoux, and C. Vettier. *Lectures on modern magnetism.* 1988.

[2] J.P. Nozière. *Technique de l'ingénieur, traité Electronique : Ferromagnétisme.*

[3] A.H. Morrish. *The physical principles of magnetism.* 1983.

[4] L. Néel. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 241 :533–536, 1955.

[5] E. Talbot. *Etude des propriétés magnétiques de multicouches Fe/Dy par simulations numériques Monte Carlo.* PhD thesis, décembre 2007.

[6] J.J.M. Franse and R.J. Radwanski. *Handbook of Magnetic Materials.* 1993.

[7] P. Lacorre and J. Pannetier. *J. Magn. Magn. Mater.*, 71 :62–82, 1987.

[8] P. Lacorre. *La frustration magnétique : quelques manifestations expérimentales, leur simulation et une approche théorique.* PhD thesis, décembre 1988.

[9] J.B. Goodenough. *Phys. Rev*, 100 :564, 1955.

[10] J. Kanamori. *J. Phys. Chem. Solid*, 10 :87, 1959.

[11] J.M. Grenèche. PhD thesis, 1999.

[12] W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 49 :619, 1928.

[13] A. Gupta, G.Q. Gong, Gang Xiao, P.R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouillond, Y.Y. Wang, V.P. Dravid, and J.Z. Sun. *Phys. Rev. B*, 54(22), dec 1996.

[14] S.O. Demokritov. *J. Phys. D : Apply. Phys.*, 31 :925–940, 1998.

[15] J.C Slonczewski. *J. M. M. M.*, 150 :13–24, 1995.

[16] U. Nowak, R.W. Chantrell, and E.C. Kennedy. *Phys. Rev. Lett.*, 84(1) :163–166, 2000.

[17] A. Hubert and R. Schäfer. *Magnetic domain. The analysis of magnetic microstructures.* 1999.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons réussi avec très peu de paramètres à modéliser la structure des poudres de fluorure de fer nanostructurées. La méthode utilisée peut être élargie à bien d'autres structures ioniques nanostructurées moyennant un calcul judicieux des paramètres d'interactions à courte et longue portée. La difficulté dans ce genre de calcul réside dans le fait que les interactions coulombiennes étant à longue portée, nécessitent d'être entièrement (ou presque) comptabilisées et induisent de fait un temps de calcul assez élevé. Nous avons présenté différentes méthodes couramment utilisées pour réduire ce temps de calcul et avons implémenté celle dite des "multipôles rapides" (Fast Multipole Method ou FMM) nous avons déterminé les tailles d'échantillons limites pour lesquelles elle est efficace sur l'architecture de calcul présente dans notre laboratoire.
L'algorithme modifié de Metropolis (la probabilité de bouger un atome est dépendante de sa distance à l'interface) initié lors des travaux précédents a été repris ici avec succès pour la description des joints de grains dans une nanostructure. Cet algorithme s'est montré être efficace pour optimiser la relaxation de l'interface tout en maintenant une structure cristalline loin de cette dernière. Pour les deux méthodes de relaxation utilisées, c'est-à-dire la méthode de rapprochement relaxation et celle de trempe et relaxation, nous sommes arrivés à la conclusion que le paramètre α de l'algorithme de Metropolis modifié (décroissance exponentielle), influence très peu les résultats.
Pour la modélisation que nous avons faite, le choix du matériau (FeF_3) s'est avéré idéal car il est chimiquement simple (deux types d'atomes), et existe sous plusieurs variétés avec des paramètres structuraux et magnétiques tous différents. D'après nos résultats, la phase nanostructurée de ce matériau est constituée de deux zones : une première zone parfaitement cristalline et comparable au r-FeF_3 massif et une seconde zone beaucoup plus désordonnée, mais constituée d'unités octaédriques jointes par les sommets, résultat qui est en conformité avec les travaux expérimentaux. Dans la gamme des tailles étudiées $[6-10]$ nm, nous avons ainsi pu déterminer que l'épais-

seur des joints de grains était comprise entre 1.7 et 2.0 nm.
La structure du joint de grain dans les nanostructures de FeF_3 est donc assez désordonnée, justifiant la présence de tous les types de cycles cationiques (cycles formés de liaisons entre les atomes de fer via un atome de fluor). Nous avons dénombré des cycles à 3, 4, 5, 6 et 7 atomes de fer dont les taux varient, mais très peu, avec les angles de désorientation de départ. La présence de ces cycles induit de fait une frustration magnétique à l'interface dûe à la nature antiferromagnétique des couplages dans ce composé.
Dans le dernier chapitre nous avons étudié le magnétisme de ces structures composées de deux grains antiferromagnétiques couplés par une interface magnétiquement frustrée. Nous avons ainsi montré que le FeF_3 nanostructuré est constitué deux zones magnétiques : une zone loin de l'interface et parfaitement antiferromagnétique et une seconde, le joint de grain, ayant une structure magnétique non colinéaire.
Pour étudier l'état d'équilibre magnétique du joint de grain (rendue difficile à cause de la frustration magnétique), nous avons imposé des contraintes à la relaxation. Ces contraintes consistent à maintenir tout au long du processus de relaxation magnétique, des directions fixées pour les moments magnétiques les plus éloignés de l'interface. Nous avons ainsi pu vérifier qu'il existe des orientations préférentielles non colinéaires des moments pour lesquelles l'énergie magnétique est minimale. De plus, par une analogie avec un modèle simple où nous avions la possibilité de contrôler le taux de frustration, nous avons montré que la direction préférentielle de couplage dans le FeF_3 nanostructuré est directement liée au taux de frustration à l'interface. Une conséquence directe de ce phénomène est la possibilité de choisir le type de couplage à l'interface si on est capable de moduler la frustration. Dans notre cas, le taux de frustration est directement imposé par la nature du système (taux de cycles impairs à l'interface) et les couplages obtenus pour la plupart des échantillons étudiés sont compris entre 90 et 110°, c'est-à-dire des couplages qui tendent à être "perpendiculaires". Rappelons que ce type de couplage est généralement rencontré dans les multicouches et sert notamment à la conception des dispositifs de type vanne de spin.
Toutefois, nous estimons que le présent travail pourrait être amélioré dans plusieurs directions :

– d'abord la simplicité du modèle. Bien que le système grain/joint-de-grain/grain (c'est à dire constitué d'une seule interface) soit assez représentatif et pédagogique pour comprendre la structure des joints de grains, il reste assez limité comparé à une étude plus complète qui intégrerait une assemblée de grains. Nous pensons qu'une étude dans ce sens serait la bienvenue. Pour tenir compte du nombre d'atomes assez élevé, on pourra avantageusement intégrer dans tous

les codes de simulation la méthode des multipôles rapides présentée dans notre travail. Parallèlement, une autre solution consiste à utiliser des méthodes beaucoup plus fines pour améliorer la convergence des codes Monte Carlo utilisés.

– nous avons évoqué un possible lien entre les joints de grains étudiés et les couches minces. Un possible prolongement de ce travail serait une étude numérique des couches obtenues pas épitaxie. On pourrait par exemple contrôler le dépôt des plans successifs de fluor et de fer-fluor tout en relaxant afin de modifier les propriétés structurales et magnétiques obtenues (modulation du taux de cycles cationiques cationique à l'interface).
  Dans le même ordre d'idée, on peut imaginer déposer une couche ferromagnétique sur les nanostructures de FeF_3 relaxées. En modulant le taux de frustration dans le joint de grain, il serait alors possible d'orienter les moments magnétiques de la couche ferromagnétique et d'obtenir des aimantations perpendiculaires.

Avec ce travail de thèse, nous disposons désormais d'une méthodologie et des outils nécessaires pour la compréhension de la structure locale des interfaces dans les multicouches. En effet, tout au long de notre travail, nous avons utilisé des grains de même nature qui créent, lorsqu'ils sont assemblés des joints de grains objets de notre étude. Le sujet peut être étendu à des échantillons, de compositions chimiques différentes, constitués d'une multitude de couches déposées sur un substrat. Bien que les systèmes de ce type aient été longuement étudiés ces dernières années aussi bien expérimentalement que théoriquement, des questions subsistent quant-à la structure locale de leurs interfaces.

Enfin, une modélisation de l'anisotropie magnétocristalline de l'interface nous permettrait de rendre compte de manière plus précise de l'impact de la présence de cette interface sur l'anisotropie effective de ces matériaux.

Table des figures

1.1 Classification des nanostructures selon la dimensionnalité 10
1.2 Méthodes de préparation des nanostructures 12
1.3 Classification des nanomatériaux 13
1.4 Champ coercitif en fonction de la taille des domaines 16
1.5 Évolution de la densité de stockage 18
1.6 Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface 20
1.7 Méthodes de simulation Vs échelle de temps 26
1.8 Le recuit simulé 37

2.1 Structure duFeF_3 45
2.2 Angle de superéchange dans le FeF_3 47
2.3 Histogrammes radiales des différentes phases de FeF_3 48
2.4 Principe du broyage mécanique 50
2.5 Propriétés des différentes formes de FeF_3 51
2.6 Représentation 2D d'un matériau nanocristallin 52
2.7 Cellules de Voronoï 2D 57
2.8 Construction de Voronoï pour trois grains 59
2.9 Structure générée contenant 8 grains 60
2.10 Forme des potentiels de paires 65
2.11 Trimère du FeF_3 73
2.12 Test de compressibilité sur le FeF_3 74
2.13 Test de Rapprochement du FeF_3 76
2.14 État initial de simulation 77
2.15 Zone d'évaluation des observables 81

3.1 Processeurs à mémoire partagée 89
3.2 Processeurs à mémoire distribuée 90
3.3 Calculateurs du LPEC 91

3.4 Définition du rayon de coupure 94
3.5 Influence du Rayon de coupure du potentiel :RCP=24 Å 95
3.6 Modification de l'influence du rayon de coupure 96
3.7 Énergie Coulombienne pour un rayon de coupure modifié 96
3.8 Influence du Rayon de coupure du potentiel :RCP infini 97
3.9 Répartition des atomes 98
3.10 Principe de la FMM 104
3.11 Configuration initiale de la FMM 111
3.12 FMM : Phase de remontée P2M 111
3.13 FMM : Phase de remontée M2M 112
3.14 FMM : Phase de descente M2L 112
3.15 FMM : Phase de descente P2P 112
3.16 FMM : Phase de descente M2L 115
3.17 FMM : Phase de descente P2P 115

4.1 Histogramme de distribution radiale : illustration 122
4.2 Histogramme de distribution radiale : cas du FeF_3 123
4.3 Histogramme de distribution angulaire : illustration 124
4.4 Histogramme de distribution angulaire : cas du FeF_3 125
4.5 Connexion des unités octaédriques 126
4.6 Énergie totale et distance entre grains 129
4.7 Histoire thermique des échantillons 130
4.8 Coupe suivant l'axe Z de la boite de simulation 131
4.9 Évolution de l'EA et de l'ED : Méthode 1 132
4.10 Histogrammes radiales : Méthode 1 134
4.11 Histogrammes angulaires : Méthode 1 135
4.12 Forme générale des cycles 136
4.13 Cycles impairs : Méthode 1 137
4.14 Cycles pairs : Méthode 1 138
4.15 Évolution de l'EA et de l'ED : Méthode 2 139
4.16 Histogrammes radiales : Méthode 2 140
4.17 Histogrammes angulaires : Méthode 2 141
4.18 Cycles impairs : Méthode 2 142
4.19 Cycles pairs : Méthode 2 143
4.20 Comparaison de l'EA et de l'ED pour les 2 Méthodes 144
4.21 Statistique voisinage cycles 145
4.22 Forme générale des échantillons 146
4.23 EA et ED pour différentes orientations 148
4.24 ADF pour différentes orientations 149

4.25 RDF pour différentes orientations 150
4.26 Définition de l'angle de désorientation 151
4.27 Énergie par atome en fonction de la désorientation 151
4.28 EA et ED pour plusieurs désorientations 152
4.29 ADF pour plusieurs désorientations 153
4.30 RDF pour plusieurs désorientations 154
4.31 Pourcentage de Cycles en fonction de l'angle 155
4.32 EA et ED dans le cubique 157
4.33 RDF dans le cubique 158
4.34 ADF dans le cubique 159

5.1 Les systèmes magnétiques 165
5.2 Susceptibilités et aimantations magnétiques 166
5.3 *Champ démagnétisant sur un ellipsoïde* 167
5.4 Superparamagnétisme 173
5.5 hybridation des orbitales 174
5.6 Évolution de la constante de couplage pour les oxydes Fe^{3+} 176
5.7 Valeur des constantes de couplage en fonction de l'angle de Ni-F-Ni . 176
5.8 Évolution de la constante de couplage des le FeF_3 178
5.9 Frustration dans les spins Ising 179
5.10 Configuration des moments dans le trifluorure de fer 185
5.11 Configuration des moments dans le trifluorure de fer 186
5.12 Vue 3D du système magnétiquement relaxé 187
5.13 Variation de l'énergie en fonction l'angle 188
5.14 Variation de l'énergie en fonction l'angle 189
5.15 Chaleur Spécifique pour divers orientations cristallographique 190
5.16 Vue 2D du système cubique modèle 191
5.17 Angle de couplage en fonction τ 192
5.18 Angle de couplage en fonction τ 193
5.19 Algorithme de cône 194
5.20 Cycle d'hystérésis 196

Title

Etude par simulation numérique des propriétés structurales et magnétiques des systèmes ioniques nanostructurés: description des joints de grains