

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية  
Tašdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes  
Département de Physique

# THÈSE

Présentée par

**AOUCHENNI BOUDJEMAA**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

Filière : **PHYSIQUE**

Option : **PHYSIQUE DES MATERIAUX**

Thème

**Structures électroniques et propriétés magnétiques des composés  
métalliques  $M_xL_y$  ( $M=Fe, Ni, Co$ ;  $L=B, C, N$ ). Calculs ab initio.**

Soutenue le : **09 Juillet 2025**

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

<b>Mr. MAHTOUT Sofiane</b>	<b>Professeur</b>	Univ. de Bejaia	Président
<b>Mr. ZENIA Hand</b>	<b>MCA</b>	Univ. de Tizi ouzou	Rapporteur
<b>Mr. MEGCHICHE Elhocine</b>	<b>Professeur</b>	Univ. de Tizi ouzou	Examineur
<b>Mr. MEZEGHRANE Abdelaziz</b>	<b>Professeur</b>	Univ. de Tizi ouzou	Examineur
<b>Mr. BOUFALA Khaled</b>	<b>MCA</b>	Univ. de Bejaia	Examineur

**Année Universitaire : 2024/2025**

# Remerciements

Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné de la santé, du courage et de la patience pour mener à bien ce travail de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse M. ZENIA Hand maître de conférences à l'université de Tizi-Ouzou qui a accepté de travailler avec moi, je le remercie vivement pour ses encouragements, sa disponibilité, pour le temps qu'il a consacré à mon encadrement, et toutes les discussions fructueuses que j'ai eu avec lui. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Je remercie l'université de Valence (Espagne) pour m'avoir donné les moyens de calcul qui m'ont permis l'accomplissement de ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs :

- MAHTOUT Sofiane Professeur à l'université de Béjaia d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.
- BOUFALA khaled Maître de conférences à l'université de Béjaia d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.
- MEZEGHRANE Abdelaziz Professeur à l'université de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.
- MEGCHICHE Elhocine Professeur à l'université de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je tiens à remercier ma très chère femme pour ses encouragements, son soutien tout au long de ces années de travail et tous les moments agréables que je partage avec elle, qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance. Je tiens à remercier ma chère mère et toute la famille.

Je remercie tous mes amis enseignants de l'université de Béjaia pour leur soutien.

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques	2
<b>CHAPITRE I</b>	<b>4</b>
<b>ETAT DE L'ART</b>	<b>4</b>
I.1. Introduction	4
I.2. Les différentes formes allotropiques du fer pur	4
I.3. Diagramme de phase fer-carbone	5
I.4. Règle empirique de Hägg	8
I.5. Le carbure de fer $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C	8
I.6. Le carbure de fer $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C réalisé expérimentalement	10
I.7. Références bibliographiques	12
<b>CHAPITRE II</b>	<b>15</b>
<b>CADRE THEORIQUE</b>	<b>15</b>
II.1. Introduction	15
II.2. Problème à plusieurs corps	16
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.4. Approximation de Hartree	17
II.5. Approximation de Hartree-Fock	18
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II.6.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation	24
II.7. Le code SIESTA	24
II.7.1. Les pseudo-potentiels	24
II.7.2. Base d'orbitales localisées	26
II.7.3. Densité d'états (DOS)	26
II.7.4. Analyse de Mulliken	27
II.7.5. Optimisation géométrique	27
II.7.5.1. Méthode du gradient conjugué	27
II.8. Le code de calcul SPR-KKR	27
II.9. Références bibliographiques	29
<b>CHAPITRE III</b>	<b>32</b>
<b>PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES</b>	<b>32</b>

<b>III.1. Introduction</b>	<b>32</b>
<b>III.2. Choix de notre matériau</b>	<b>34</b>
<b>III.3. Paramètres de calcul</b>	<b>34</b>
<b>III.4. Propriétés de <math>\gamma'</math>-Fe<sub>4</sub>C massif</b>	<b>35</b>
III.4.1. Propriétés structurales	35
III.4.2. Structure d'équilibre et état fondamental magnétique de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C	36
III.4.3. Couplage d'échange magnétique et effets de désordre	43
III.4.4. Les effets magnétovolumiques dans $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C	48
<b>III.5. Le composé Fe<sub>3</sub>C-hexagonale</b>	<b>50</b>
III.5.1. Introduction	50
III.5.2. Paramètres de calcul	50
III.5.3. Résultats et discussion	51
III.5.3.1. Propriétés électroniques	53
III.5.3.2. Propriétés magnétiques	54
<b>III.5.3.3. Conclusion</b>	<b>56</b>
<b>III.6. Références bibliographiques</b>	<b>57</b>
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>61</b>
<b>PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DES SURFACES</b>	<b>61</b>
IV.1. Introduction	61
IV.2. Structures des surfaces $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C (001)	61
IV.3. Stabilité de surface et relaxation structurale	63
IV.4. Propriétés électroniques et magnétiques des surfaces $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C (001)	65
IV.5. Propriétés électroniques et magnétiques des surfaces $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> B (001) et $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N (001)	73
IV.6. Conclusion	77
IV.7. Références bibliographiques	77
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>80</b>

# Liste des Figures

- Figure I. 1 :** Le diagramme de phase du fer pur (données de Bundy [9]). Le point triple de température et de pression sont 490°C et 110 Kbars, respectivement.  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$  réfèrent à ferrite, austénite et  $\epsilon$ -fer, respectivement.  $\delta$  est simplement la désignation haute température de  $\alpha$ . ..... 5
- Figure I. 2 :** Diagramme de phase Fer-Carbone d'après Hansen [10]..... 7
- Figure I. 3 :** Illustration schématique de la sensibilité de surface et du processus photoélectrique en angle spectroscopie photoélectronique résolue (AR-XPS). Où  $def f = d \sin \alpha$  ou  $def f = d \cos \theta$ ,  $\alpha$  est le l'angle de collecte et  $\theta$  est l'angle d'émission  $d$  est la profondeur d'échappement des électrons qui est égale à  $3\lambda$  [24]. ..... 11
- Figure II. 1 :** Schéma auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham ..... 23
- Figure II. 2 :** Illustration d'un pseudopotentiel. Comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel de Coulomb du noyau (bleu) à celle du pseudopotentiel (rouge). La fonction d'onde réelle et la pseudo fonction et les potentiels correspondent au-dessus d'un certain rayon de coupure  $r_c$ . ..... 25
- Figure III. 1 :** Cellule élémentaire de la structure cristalline de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Fe<sup>I</sup> et Fe<sup>II</sup> occupent les positions de Wyckoff 1a et 3c respectivement et C occupe la position 1b. .... 36
- Figure III. 2 :** Densité d'états partielle (PDOS) de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C massif. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. Seuls les orbitales  $d$  de Fe et  $p$  de C sont représentées..... 40
- Figure III. 3 :** Densité d'états partielle (PDOS) de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B massif. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. Seuls les orbitales  $d$  de Fe et  $p$  de B sont représentées..... 41
- Figure III. 4 :** Densité d'états partielle (PDOS) de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N massif. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. Seuls les orbitales  $d$  de Fe et  $p$  de N sont représentées..... 41
- Figure III. 5 :** Paramètres de couplage d'échange magnétique  $J_{ij}$  en fonction de la distance dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Les couches atomiques voisines sont centrées sur Fe<sup>I</sup>. Sur l'axe horizontal  $r/a$  est la distance interatomique en unités du paramètre de réseau  $a$ . ..... 46

<b>Figure III. 6 :</b> Paramètres de couplage d'échange magnétique $J_{ij}$ en fonction de la distance dans $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C. Les couches atomiques voisines sont centrées sur Fe <sup>II</sup> . Sur l'axe horizontal $r/a$ est la distance interatomique en unités du paramètre de réseau $a$ .....	47
<b>Figure III. 7 :</b> Effets magnétovolumiques du composé $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C massif. La ligne verticale $V_0$ représente le volume à l'équilibre. ....	49
<b>Figure III. 8 :</b> Cellule élémentaire de Fe <sub>3</sub> C-hexagonale. La petite sphère représente l'atome de carbone et la grande celle de l'atome de fer.....	52
<b>Figure III. 9 :</b> Energie totale en fonction du paramètre de maille $c$ de Fe <sub>3</sub> C-hexagonale. FM pour ferromagnétique, NM pour non-magnétique et AFM pour antiferromagnétique.....	52
<b>Figure III. 10 :</b> Densité d'états totale de Fe <sub>3</sub> C-hexagonale. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.....	53
<b>Figure III. 11 :</b> Densité d'états partielle (PDOS) de Fe <sub>3</sub> C-hexagonale. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. ....	54
<b>Figure III. 12 :</b> Moment magnétique en fonction du paramètre $c$ de Fe <sub>3</sub> C-hexagonale.....	56
<b>Figure IV. 1 :</b> Une représentation schématique d'un feuillet à neuf plans atomiques utilisé pour simuler des surfaces $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C(001). A gauche la terminaison Fe <sub>2</sub> C et à droite la terminaison Fe <sub>2</sub> . Le vide entre les feuillets successifs n'est pas représenté. ....	62
<b>Figure IV. 2 :</b> Densité d'états partielle de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C massif, où la contribution Fe <sup>I</sup> est omise afin de faciliter la comparaison avec celle de la surface. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. ....	69
<b>Figure IV. 3 :</b> PDOS de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C au centre du feuillet avec la terminaison Fe <sub>2</sub> C (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. ....	69
<b>Figure IV. 4 :</b> PDOS de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C à la surface du feuillet avec la terminaison Fe <sub>2</sub> C (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.....	70
<b>Figure IV. 5 :</b> Moment magnétique moyen en fonction du nombre de couches du feuillet $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C avec la terminaison Fe <sub>2</sub> C avec relaxation. ....	71
<b>Figure IV. 6 :</b> Moment magnétique moyen en fonction du nombre de couches du feuillet $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C avec la terminaison Fe <sub>2</sub> C sans relaxation. ....	72
<b>Figure IV. 7 :</b> La variation des distances intercouches après relaxation pour des feuillets à 3 couches, 5 couches, 7 couches et 9 couches, respectivement. ( $\Delta d_{ij}$ est en pourcentage de la constante de réseau théorique $a_0=3.81 \text{ \AA}$ ) .....	72

<b>Figure IV. 8 :</b> Densité d'états partielle de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> B massif, où la contribution Fe <sup>l</sup> est omise afin de faciliter la comparaison avec celle de la surface. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. ....	73
<b>Figure IV. 9 :</b> PDOS de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> B au centre du feuillet avec la terminaison Fe <sub>2</sub> B (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. ....	74
<b>Figure IV. 10 :</b> PDOS de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> B à la surface du feuillet avec la terminaison Fe <sub>2</sub> B (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.....	74
<b>Figure IV. 11 :</b> Moment magnétique moyen en fonction du nombre de couches du feuillet $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> B avec la terminaison Fe <sub>2</sub> B avec relaxation.....	76

# Liste des Tableaux

<b>Tableau III. 1 :</b> Paramètres de maille du composé massif $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> X (X= B, C, N) .....	38
<b>Tableau III. 2 :</b> Modules de compressibilité du composé massif $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> X (X= B, C, N) .....	39
<b>Tableau III. 3 :</b> Moments magnétiques ( $\mu_{FeI}$ , $\mu_{FeII}$ et $\mu_X$ ) du composé massif $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> X (X= B, C, N).....	39
<b>Tableau III. 4 :</b> Moments magnétiques calculés $m_{FeI}$ , $m_{FeII}$ et température de Curie de champ moyen $T_c$ au paramètre de réseau donné $a$ dans le formalisme KKR.....	48
<b>Tableau III. 5 :</b> Paramètres de maille de Fe <sub>3</sub> C-hexagonale .....	51
<b>Tableau III. 6 :</b> Propriétés magnétiques Fe <sub>3</sub> C-hexagonale où Q est la charge, $M_s$ est le moment magnétique et $N(E_F)$ est la densité au niveau de Fermi. ....	55
<b>Tableau IV. 1 :</b> Moments magnétiques de Fe <sup>I</sup> , Fe <sup>II</sup> et C pour les plans de surface S, de subsurface S-1 et des couches inférieures S-2, S-3 et S-4 du feuillet à neuf couches avec la terminaison Fe <sub>2</sub> C. ....	67
<b>Tableau IV. 2 :</b> Moments magnétiques de Fe <sup>I</sup> , Fe <sup>II</sup> et B pour les plans de surface S, de subsurface S-1 et des couches inférieures S-2, S-3 et S-4 du feuillet à neuf couches avec la terminaison Fe <sub>2</sub> B. ....	76

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

# INTRODUCTION

# GENERALE

---

En physique et en science des matériaux, les propriétés des matériaux dans les géométries de couches minces et massifs peuvent être différentes. La simulation des propriétés des matériaux avec l'avènement de méthodes élaborées et plus précises, avec des calculateurs plus puissants, a aidé les théoriciens et les scientifiques expérimentateurs. Les travaux expérimentaux nécessitent de grands moyens, c'est pourquoi la simulation a été d'une grande aide et a complété le travail expérimental. Il existe une variété de codes de calcul pour la simulation et avec des calculateurs de plus en plus puissants on y arrive à simuler les propriétés de beaucoup de composés. La simulation a beaucoup aidé les scientifiques à comprendre les différentes propriétés de beaucoup de matériaux qui ne sont pas accessibles ou à synthétiser expérimentalement.

Les nitrures de fer et les carbures de fer sous forme de films minces sont très utilisés dans le domaine de l'enregistrement magnétique à haute densité et dans le domaine de la spintronique. Le carbure de fer  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>C a été étudié sous forme de massif et ses propriétés magnétiques et électroniques ont été déterminées. Sous forme de surfaces Deng et al [1] ont déterminé par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que la surface la plus stable est celle de l'indice de Miller (100) mais aucune construction de feuillets n'a été prise en considération. Les propriétés élastiques intéressantes du composé Fe<sub>3</sub>SnC le rend comme un potentiel cermet [2]. Le carbure de fer métastable a été réalisé expérimentalement [3].$

Dans notre travail nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques du carbure de fer  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>C en volume et en surface. Nous avons utilisé les codes de calcul SIESTA et SPR-KKR. Pour le massif les constantes d'échange entre les différents moments magnétiques présents ont été calculées et l'effet du désordre a été aussi étudié et les températures de Curie ont été calculées pour le composé pur  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>C et pour les composés  $\gamma'-Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> et  $\gamma'-(Fe<sub>0.95</sub>)<sub>4</sub>C. Pour les$$$$

surfaces nous avons construit des feuillets de 3, 5, 7 et 9 couches et nous avons déterminé la stabilité de surface des feuillets à 9 couches avec les différentes terminaisons  $\text{Fe}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de ces surfaces à 9 couches avec la terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Dans le cas des surfaces nous avons aussi étudiés les propriétés électroniques et magnétiques du composé  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{B}$  et nous avons fait une comparaison avec le nitrure de fer  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ .

La thèse est composée de quatre chapitres. Après une introduction générale vient le chapitre 1 qui est l'état de l'art où un aperçu sur ce qui a été réalisé sur le carbure de fer est présenté. Le deuxième chapitre est dédié au cadre théorique où un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité est présenté. Le troisième chapitre est consacré aux propriétés structurales et magnétiques de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  ainsi que la phase hexagonale  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Dans le dernier chapitre nous avons présenté les propriétés électroniques et magnétiques des surfaces  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  (001) et nous avons fait une comparaison avec les celles des surfaces de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{B}$  (001) et  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  (001). Enfin nous terminons par une conclusion générale.

## Références bibliographiques

- [1] C. Deng, C. Huo, L. Bao, X. Shi, Y. Li, H.J. J. Wang, Structure and stability of  $\text{Fe}_4\text{C}$  bulk and surfaces: A density functional theory study, *Chem. Phys. Lett.* 48, 83 (2007).
- [2] Q-Q. Liang , Q. Dai , T-Y Tang , H-X. Gao , S-Q Wu , Y-L Tang, First-principles calculations to investigate structural, electronic, and elastic properties of  $\text{Fe}_3\text{SnC}$  ternary alloy, *Results. in Phys.* 58, 107497 (2024).
- [3] R. Gubo, P. Ren, D. G. Rodriguez, X. Yu, T. Zhang, X. Wen, Y. Yang, Y-W Li, J.W. Niemantsverdriet, and C.J. Weststrate, Atomistic Understanding of the Formation, Structure, and Decomposition of an  $\text{Fe}_4\text{C}$  Iron Carbide Phase on a Copper Substrate, *J. Phys. Chem. C* 127, 12811 (2023).

# CHAPITRE I

ÉTAT DE L'ART

# CHAPITRE I

## ÉTAT DE L'ART

---

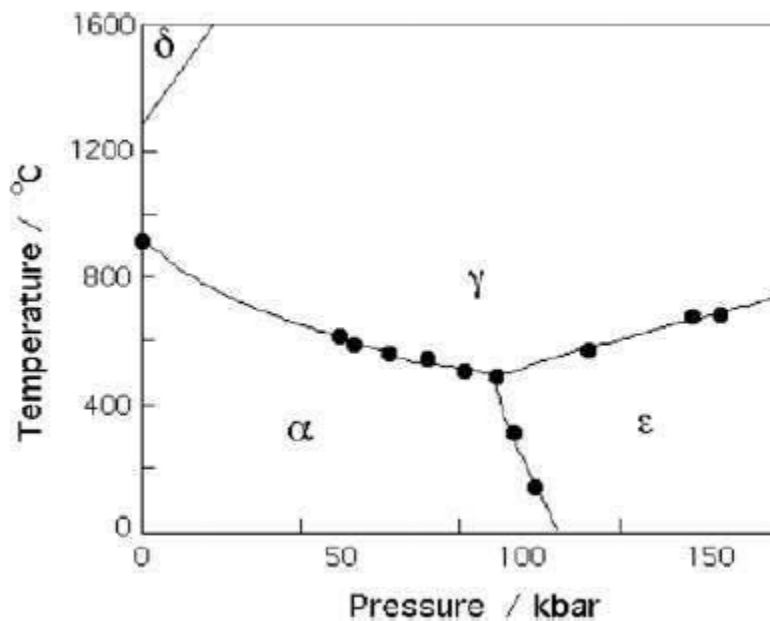
### I.1. Introduction

En raison des propriétés physiques et chimiques uniques, comme l'activité catalytique excellente, la dureté et la fragilité extrêmes, le point de fusion élevé, la conductivité électrique et la faible transmission lumineuse, les carbures de fer [1] et les nitrures de fer [2] ont attiré une attention considérable de la part de la communauté scientifique ces dernières années. A l'échelle macroscopique, les changements sont mécaniques et magnétiques, comme on le voit dans la dureté mécanique et magnétique élevée des carbures de fer par rapport au fer pur [3]. L'effet principal de l'insertion du carbone dans la matrice de fer, à l'échelle microscopique, est structurelle en ce qu'elle conduit à une augmentation des distances interatomiques du fer ainsi qu'un éventuel changement de la symétrie cristalline. Les propriétés mécaniques améliorées sont à l'origine de l'utilisation généralisée de l'acier et de l'amélioration des propriétés prometteuses pour une utilisation dans les aimants, le stockage magnétique et applications biomédicales sous forme de nanoparticules [3–7].

### I.2. Les différentes formes allotropiques du fer pur

Le fer pur cristallise dans différentes structures telles que le cubique centré (cc) et le cubique à faces centrées (cfc) en fonction de paramètres externes tels que la température et la pression. A pression et température ambiantes, le fer cristallise dans la structure cc et a un état fondamental ferromagnétique. À température élevée, la structure cfc non magnétique, connue sous le nom de  $\gamma$ -Fe, devient stable. La structure cfc, cependant, peut être stabilisée à pression et température ambiantes lorsque de films minces de fer sont déposés sur un substrat approprié, tel que le cuivre [8]. Comme on peut le voir sur la figure I.1, on dénombre trois phases

allotropiques du fer qui sont la phase ferrite  $\alpha$  qui se cristallise dans le système cubique centré à des températures en dessous de  $912^{\circ}\text{C}$ , la phase austénite  $\gamma$  qui se cristallise dans le système cubique à faces centrées à des températures allant de  $912$  à  $1394^{\circ}\text{C}$ , la phase ferrite  $\delta$  qui se cristallise dans le système cubique centré à des températures qui se situent entre  $1394$  et  $1538^{\circ}\text{C}$  et qui est simplement la phase haute température  $\alpha$  et à haute pression ( $>10\text{GPa}$ ) et à basse température ( $<800^{\circ}\text{C}$ ) il existe une phase hexagonale compacte notée  $\varepsilon$ .



**Figure I. 1** : Le diagramme de phase du fer pur (données de Bundy [9]). Le point triple de température et de pression sont  $490^{\circ}\text{C}$  et  $110\text{ Kbars}$ , respectivement.  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$  réfèrent à ferrite, austénite et  $\varepsilon$ -fer, respectivement.  $\delta$  est simplement la désignation haute température de  $\alpha$ .

### I.3. Diagramme de phase fer-carbone

Pour étudier la constitution et la structure des aciers et des fers on doit commencer avec le diagramme d'équilibre fer-carbone.

Comme on peut le voir sur la figure II.2 on peut remarquer le point E qui représente une solubilité en carbone de  $2\text{ wt } \%$  à  $1147^{\circ}\text{C}$ . Cette solubilité élevée de

carbone dans le fer  $\gamma$  est d'une importance extrême dans le traitement thermique. Le champ de la phase  $\alpha$  du fer est très restreint, avec un maximum de solubilité de carbone de 0.02 wt % (point P). On a aussi le champ de la phase  $\delta$  qui est très restreint entre 1390 et 1534 °C et disparaît complètement quand la teneur en carbone atteint 0.5 wt % (point B). Il ya quelques températures qui sont d'une importance capitale. Par exemple la température 723 °C où la réaction eutectoïde a lieu (P-S-K), la température où le fer  $\alpha$  se transforme au fer  $\gamma$ . Pour le fer pur ceci a lieu à 910 °C et par addition du carbone, cette température diminue progressivement le long de la ligne GS. La température de transformation de la phase  $\gamma$  du fer à la phase  $\delta$  du fer qui a lieu à 1390 °C pour le fer pur, et cette température augmente quand on ajoute du carbone. La température de Curie pour le fer pur est de 769°C. L'apport du carbone peut étendre le domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  du fer (cfc). Le carbone peut être présent sous deux formes: le carbure de fer  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cémentite) et le graphite.

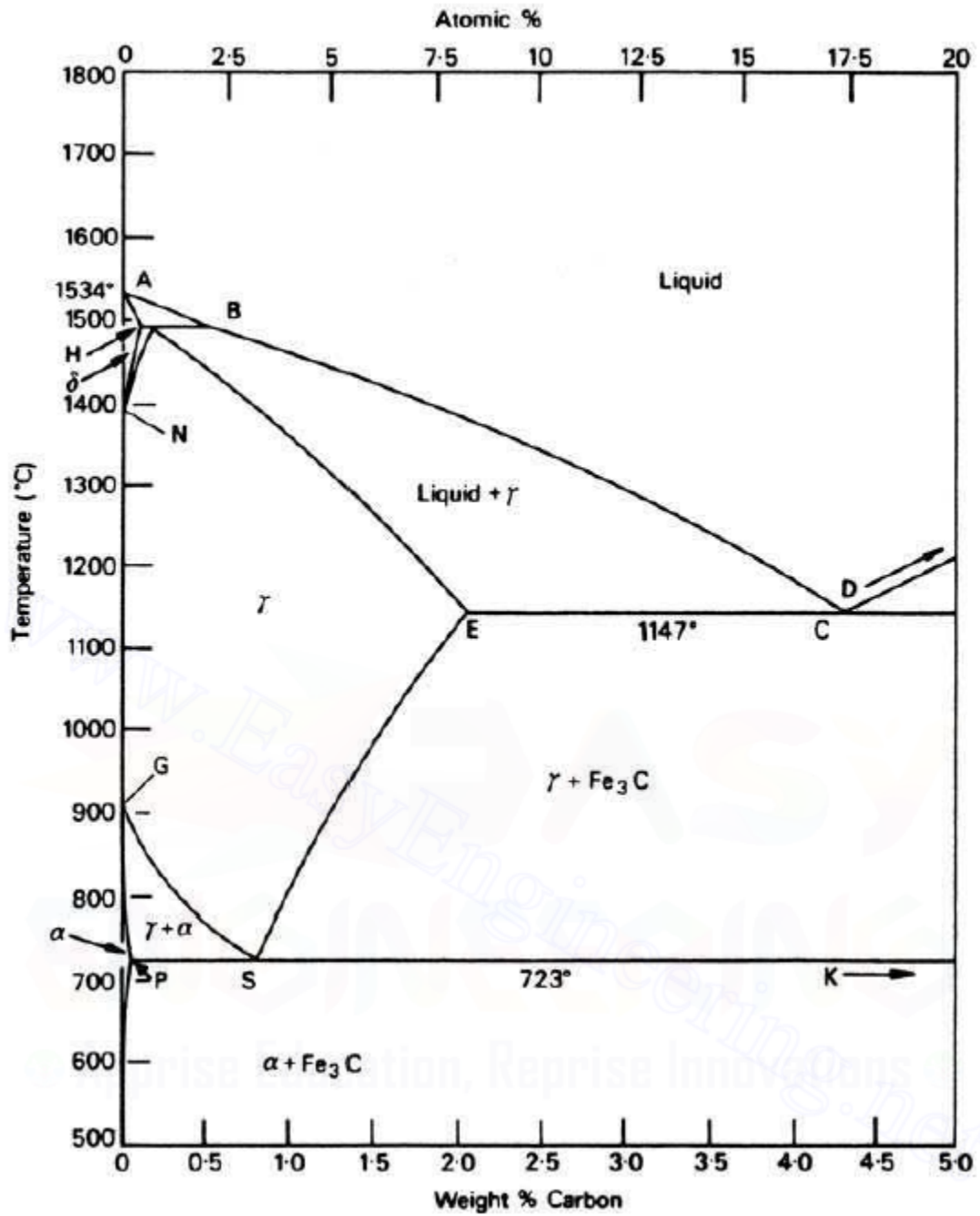


Figure I. 2 : Diagramme de phase Fer-Carbonate d'après Hansen [10]

## I.4. Règle empirique de Hägg

De plus, le fer peut être fabriqué et se cristalliser dans la structure cfc en le mélangeant avec des éléments légers tels le carbone ou l'azote. Selon la règle empirique de Hägg, concernant l'insertion d'éléments non métalliques dans un métal de transition hôte, la structure formée dépend du rapport du rayon de l'atome non métallique au rayon de l'atome de métal [11]. Lorsque celui-ci est inférieur à 0.59, le métal de transition conserve sa structure là où les sites interstitiels suffisamment grands peuvent facilement accueillir les atomes dopants. Lorsque le rapport est supérieur à 0.59, la structure métallique se déforme pour s'adapter aux atomes non métalliques plus gros. Dans le cas de l'insertion de carbone par exemple et étant donné que le rayon atomique du carbone  $r_C = 0.77 \text{ \AA}$  et celui du fer  $r_{Fe} = 1.24 \text{ \AA}$  [3], le rapport résultant est de 0.62. L'azote de l'autre part et grâce à son petit rayon atomique  $r_N = 0.71 \text{ \AA}$  peut occuper les sites interstitiels octaédriques sans déformer la structure cristalline cfc de  $\gamma$ -Fe [3].

## I.5. Le carbure de fer $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C

Ceci suggère que si une structure cubique  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C devait être thermodynamiquement stable, il aurait un paramètre de maille légèrement supérieure à celui du système similaire  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Bien que  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C la phase (austénitique) se produit dans les régions riches en carbone de l'acier, la structure cristalline exacte et la stabilité thermodynamique de celui-ci et les phases similaires est encore sujette à débat dans la communauté scientifique [7,12]. Il est cependant bien établi que le carbure de fer le plus stable est la phase Fe<sub>3</sub>C (cémentite) qui se cristallise dans la structure orthorhombique.

Les premiers à signaler une structure cubique pour Fe<sub>4</sub>C sont Pinsker et Kaverin [13] qui l'ont déduit des mesures du diagramme de diffraction de rayons X. La structure a été décrite comme étant constituée d'atomes de C situés aux coins du cube et les atomes de Fe occupant des sites tétraédriques alternés à l'intérieur du

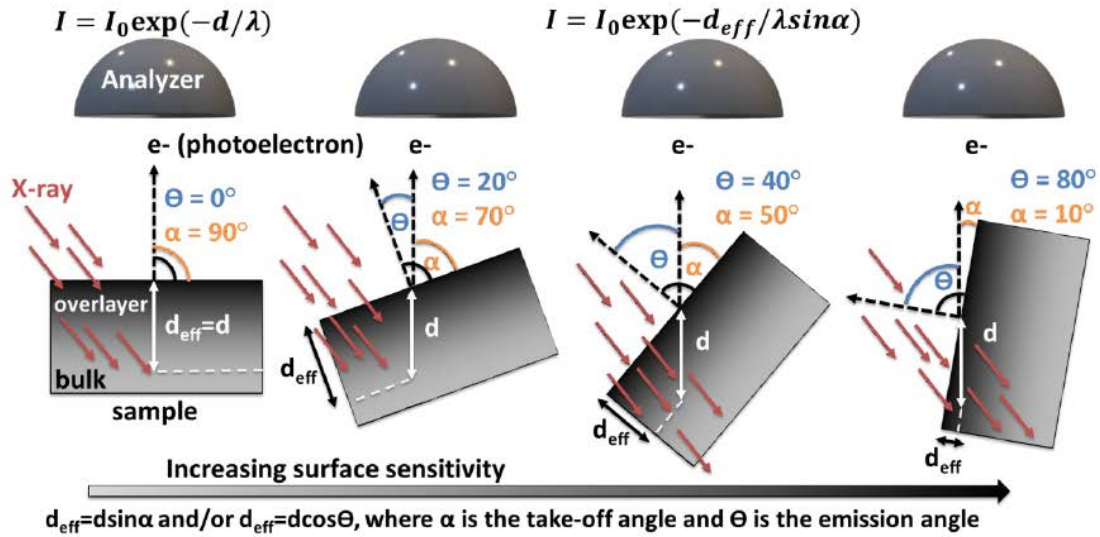
cube avec un paramètre de réseau de  $a = 3.88 \text{ \AA}$ . Plus tard une structure  $\text{Fe}_4\text{C}$  similaire à  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$  a été proposée pour décrire l'ordre du carbone dans les régions riches en C de la martensite Fe–C vieillie [14-16]. Les moments magnétiques sur les deux sites Fe inéquivalents sont de  $2 \mu_B$  et  $3 \mu_B$  [16]. Plus récemment et contrairement aux précédents travaux expérimentaux Göhring et al. [17] ont trouvé une enthalpie de formation positive pour  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{C}$  signifiant qu'il est thermodynamiquement instable. Malgré l'instabilité thermodynamique de  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{C}$  massif, les progrès récents dans les techniques de fabrication permettent la synthèse de nanomatériaux avec des phases non conventionnelles stables non trouvées dans leurs homologues en massif [4], comme c'est le cas des nanoparticules de  $\text{Fe}_4\text{C}$  identifiées expérimentalement par Shevchenko et al. [18].

Sur le plan théorique, un certain nombre d'études en utilisant les premiers principes ont été rapporté qui se concentrait principalement sur la structure d'équilibre et l'état fondamental magnétique de  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{C}$  [19-23]. En raison du grand décalage dans les rayons atomiques du fer et des éléments plus légers, le carbone et l'azote par exemple, ceux-ci occuperont de préférence des sites interstitiels de la structure cfc, dont il existe deux types : quatre sites tétraédriques et quatre sites octaédriques. En conséquence, Deng et al. [19] ont étudié la stabilité relative des deux structures :  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{oct}$  (identique à  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{C}$  étudié dans ce travail) où l'atome de carbone occupe un site octaédrique et  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{tet}$  où il occupe un site tétraédrique et ont trouvé une différence d'énergie de cohésion de 0.52 eV. Dans leurs calculs ils ont indiqué que  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{oct}$  est plus stable que  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{tet}$ . On fait valoir que compte tenu du plus grand volume du site octaédrique dans  $\gamma\text{-Fe}$  l'insertion du carbone conduit à moins d'expansion de  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{oct}$  que de  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{tet}$ , et donc à une plus grande énergie élastique dans cette dernière structure. Un résultat similaire a été obtenu plus tôt par Wei et al. [7] où la différence d'énergie de cohésion a été trouvée être de 0.6 eV. Plus récemment, abordant la controverse entourant l'existence d'une phase  $\text{Fe}_4\text{C}$  cubique similaire à  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ , Leineweber et al. [23] ont étudié les structures de  $\text{Fe}_4\text{C}$  qu'ils ont comparées à  $\text{Fe}_4\text{N}$ , concluant que toutes les superstructures interstitielles  $\text{Fe}_4\text{C}$  étudiées sont métastables vis-à-vis du  $\alpha\text{-Fe}$  et de la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Cela signifie que dans des conditions normales on obtient une séparation de phases de  $\alpha\text{-Fe}$  (cc) et  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Fait intéressant, ils trouvent également que même si  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$  est la superstructure métastable la plus favorable dans les systèmes Fe-N, la structure  $\gamma\text{'-$

$\text{Fe}_4\text{C}$  correspondante est moins favorable dans le système Fe–C ; arguant qu'en raison de la déformation de Bain, la structure se déforme en la direction d'un arrangement cc des atomes de fer. Cette distorsion, conformément à la règle de Hägg mentionnée ci-dessus, est causée par le plus grand rayon atomique du carbone par rapport à celui de l'azote. En ce qui concerne les constantes de réseau théoriques et moments magnétiques Deng et al. [19] ont rapporté un paramètre de réseau de  $a = 3.74 \text{ \AA}$  et des moments magnétiques de  $3.12 \mu_B$  et  $1.74 \mu_B$  pour les deux sites de fer non équivalents. Ces tendances sont similaires à ceux trouvés dans les calculs ab initio antérieurs [7, 20-22]. Et à notre connaissance les seuls calculs de stabilité de surface sont ceux de Deng et al. [19] qui a conclu que la surface la plus stable de  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{C}$ , parmi les surfaces à faible indice de Miller, est la surface (100) avec la terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Nous notons également que les propriétés électroniques et magnétiques des surfaces n'ont pas été discutées en détail dans la Réf. [19].

## **I.6. Le carbure de fer $\gamma'\text{-Fe}_4\text{C}$ réalisé expérimentalement**

Gubo et al. [24] ont démontré la formation du carbure de fer métastable sur un substrat du cuivre Cu(100). Les expériences sont faites dans un système omicron UHV (ultra high vacuum) équipé de quatre chambres isolées. Ces chambres sont équipées d'appareils de mesure in situ et la pression dans ces chambres est inférieur à  $3 \times 10^{-10}$  mbar pendant que les mesures sont faites. Un substrat de cuivre monocristal Cu(100) est utilisé et nettoyé avec des cycles de pulvérisation aux ions d'argon et recuit à la température de 1000 K dans un vide UHV. Un recuit dans une atmosphère de  $1 \times 10^{-6}$  mbar d'oxygène à 700 K est utilisé pour décontaminer l'échantillon du carbone. Le taux d'évaporation est de 0.8 ML/min. L'atténuation du pic photoélectron Cu3p dans la mesure XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est utilisée pour estimer l'épaisseur du film de fer déposé.



**Figure I. 3 :** Illustration schématique de la sensibilité de surface et du processus photoélectrique en angle spectroscopie photoélectronique résolue (AR-XPS). Où  $d_{eff} = d \sin \alpha$  ou  $d_{eff} = d \cos \theta$ ,  $\alpha$  est le l'angle de collecte et  $\theta$  est l'angle d'émission  $d$  est la profondeur d'échappement des électrons qui est égale à  $3\lambda$  [24].

La profondeur d'échappement des électrons  $d$  est égale à trois fois la longueur d'atténuation  $\lambda$ ;  $d = 3\lambda$ . En spectroscopie résolue en angle, lorsque les photoélectrons sont collectés à des angles différents de  $90^\circ$  par rapport au plan de la surface, la longueur de trajet effective ( $d_{eff}$ ) dans le solide diminue, comme indiqué sur la fig. I.3, par un facteur  $\sin \alpha$ ;  $d_{eff} = d \sin \alpha$ . L'angle de collecte ( $\alpha$ ) est l'angle entre la trajectoire d'une particule lorsqu'elle quitte une surface et le plan de surface local et il est le complément de l'angle d'émission ( $\theta$ ). Plus l'angle de collecte est petit, plus le chemin effectif ( $d_{eff}$ ), qui augmentera la sensibilité de la surface.

## I.7. Références bibliographiques

- [1] M. Bahgat, Technology of iron carbide synthesis, *J. Mater. Sci. Technol.* 22, 423 (2006).
- [2] J. Coey, P. Smith, Magnetic nitrides, *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 405 (1999).
- [3] M. Coey, S.S. Parkin, *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*, Springer, (2021).
- [4] J. Liu, J. Huang, W. Niu, C. Tan, H. Zhang, Unconventional-phase crystalline materials constructed from multiscale building blocks, *Chem. Rev.* 121, 5830 (2021).
- [5] L. Zheng, X. Liu, Y. Meng, Y. Zhou, W. Guo, Q. Peng, Y. Yang, H. Jiao, Y.-W. Li, X.-D. Wen, How far away are iron carbide clusters from the bulk? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 32944 (2016).
- [6] W. Yang, S. Rehman, X. Chu, Y. Hou, S. Gao, Transition metal (Fe, Co and Ni) carbide and nitride nanomaterials: Structure, chemical synthesis and applications, *Chem. Nano. Mat.* 1, 376 (2015).
- [7] B.Q. Wei, M. Shima, R. Pati, S.K. Nayak, D.J. Singh, R. Ma, Y. Li, Y. Bando, S. Nasu, P. Ajayan, Room-temperature ferromagnetism in doped face-centered cubic Fe nanoparticles, *Small* 6, 804 (2006).
- [8] W.A. Jesser, J.W. Mathews, Evidence for pseudomorphic growth of iron on copper, *Phil. Mag.* 1097 (1967).
- [9] F. P. Bundy, Pressure-Temperature Phase Diagram of Iron to 200 kbar, 900°C, *J. Appl. Phys.* 36, 616 (1965).
- [10] Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition, McGraw-Hill, NewYork, USA, (1958).
- [11] S.T. Oyama, *Introduction to the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1–27 (1996).
- [12] H. Okamoto, The C-Fe (carbon-iron) system, *J. Ph. Equilibria* 13, 543 (1992).
- [13] Z.G. Pinsker, S. Kaverin, Electron-diffraction of the structure of iron carbide Fe<sub>4</sub>C, *Sov. Phys. Crystallogr.* 1, 48 (1956).
- [14] W. Choo, R. Kaplow, Mössbauer measurements on the aging of the iron-carbon martensite, *Act. Met.* 21, 725 (1973).
- [15] V. Izotov, L. Utevskiy, Structure of the martensite crystals of high-carbon steel, *Phys. Met. Metallogr.* 25, 86 (1968).

- [16] N. DeCristofaro, R. Kaplow, W.S. Owen, The kinetics of carbon clustering in martensite, *Metall. Mater. Trans. A* 9, 821 (1978).
- [17] H. Göhring, O. Fabrichnaya, A. Leineweber, E. Mittemeijer, Thermodynamics of the Fe-N and Fe-N-C systems: The Fe-N and Fe-N-C phase diagrams revisited, *Met. Mater. Trans. A* 47, 6173 (2016).
- [18] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, C.B. Murray, S. O'Brien, Structural characterization of self-assembled multifunctional binary nanoparticle superlattices, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3620 (2006).
- [19] C. Deng, C. Huo, L. Bao, X. Shi, Y. Li, H.J. J. Wang, Structure and stability of Fe<sub>4</sub>C bulk and surfaces: A density functional theory study, *Chem. Phys. Lett.* 48, 83 (2007).
- [20] A.V.D. Santos, M.I. da Costa, C.A. Kuhnen, Electronic structure and magnetic properties of Fe<sub>4</sub>C, *J. Magn. Magn. Mater.* 166, 223 (1997).
- [21] J.C. Krause, C. Paduani, M.I. daCosta, Cluster calculations of the electronic structure of Fe<sub>4</sub>C, *Hyper. Inter.* 108, 465 (1997).
- [22] E.L.P. y biancá, J. Desimoni, N.E. Christensen, Electronic structure of fcc-Fe<sub>n</sub>X (X=C,N; n=4,8) alloys, *Phys. B* 354, 341 (2004).
- [23] A. Leineweber, T. Hickel, B. Azimi-Manavi, S.B. Maisel, Crystal structures of Fe<sub>4</sub>C vs. Fe<sub>4</sub>N analysed by DFT calculations: Fcc-based interstitial superstructures explored, *Act. Mater.* 140, 433 (2017).
- [24] Richard Gubo, Pengju Ren, Daniel Garcia Rodriguez, Xin Yu, Tianfu Zhang, Xiaodong Wen, Yong Yang, Yong-Wang Li, J.W. Niemantsverdriet, and C.J. Weststrate, Atomistic Understanding of the Formation, Structure, and Decomposition of an Fe<sub>4</sub>C Iron Carbide Phase on a Copper Substrate, *J. Phys. Chem. C* 127, 12811 (2023).

# CHAPITRE II

## CADRE THEORIQUE

# CHAPITRE II

## CADRE THEORIQUE

---

### II.1. Introduction

Les systèmes que nous avons étudiés sont des solides formés d'atomes, et donc de noyaux et d'électrons. Pour étudier ces systèmes, complexes, à l'échelle microscopique et, dans notre cas, aux basses températures nous avons choisi la méthode *ab initio*.

La méthode dite *ab initio* est une méthode (*ab initio* veut dire "premiers principes ") qui démarre des configurations atomiques et prend en compte toutes les interactions entre toutes les particules mises en jeu dans le système. Elle est utilisée pour calculer les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique à plusieurs corps à partir directement des lois établies de la physique sans utiliser de paramètres ajustables. La résolution de l'équation de Schrödinger dans un ensemble d'approximations qui n'incluent pas l'ajustement du modèle aux données expérimentales est un exemple de calcul *ab initio*, et nous pouvons calculer par exemple la structure électronique des matériaux. Dans ce type de calcul, nous n'avons besoin que des charges nucléaires et du nombre d'électrons comme entrées, sans avoir besoin d'utiliser des paramètres expérimentaux ajustables. Nous pouvons modéliser un système réel en utilisant les méthodes des premiers principes et des modèles à l'échelle atomique. Nous pouvons calculer les différentes propriétés comme électroniques, électriques, structurelles, etc. de ce système avec des logiciels de simulation.

## II.2. Problème à plusieurs corps

L'énergie pour former des systèmes stables d'atomes et de molécules est suffisamment faible. C'est une tâche difficile d'aborder le domaine de la physique de la matière condensée sous un angle théorique ou de simulation. Généralement, nous devons choisir un phénomène macroscopique particulier qui est bien étudié, après avoir construit un modèle empirique ou semi-empirique pour décrire les résultats expérimentaux déterminés. Par cela, nous pouvons mieux comprendre la physique des systèmes à l'étude. Par interpolation ou extrapolation, on peut prédire le comportement de ces systèmes à l'étude dans certaines conditions qui ne sont pas réalisés expérimentalement.

Dans un solide, il y a les noyaux qui ont une charge positive et autour desquels tournent les électrons (charge négative). Si nous avons N noyaux, nous avons donc le nombre de N noyaux en interaction avec ZN électrons. C'est un problème à plusieurs corps. La mécanique quantique donne l'équation à résoudre qui est l'équation de Schrödinger. Pour ce système, l'équation de Schrödinger indépendante du temps peut s'écrire comme suit :

$$H\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n \psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (II.1)$$

où  $H$  est l'Hamiltonien du système à étudier,  $\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$  est la fonction d'onde de ce dernier et  $E_n$  est l'énergie totale de ce système  $\vec{r}_i$  est la position des électrons et  $\vec{R}_n$  est la position des noyaux.

avec  $H$  donné par :

$$H = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (II.2)$$

Les deux premiers termes de l'équation (II.2) sont l'opérateur énergie cinétique des noyaux et des électrons. Les trois derniers termes correspondent à l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux, entre électrons-électrons et entre noyaux-noyaux. Il est difficile de résoudre l'équation (II.1) et nous n'avons pas de solution analytique pour l'équation comme nous l'avons pour l'atome d'hydrogène. Deux approches ont été utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, la première utilisée par les chimistes qui consiste à conserver

l'Hamiltonien exacte et à obtenir un moyen d'approcher la fonction d'onde et cela a donné les méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock. La seconde utilisée par les physiciens du solide doit garder l'approximation de l'Hamiltonien et conserver la densité électronique exacte.

Pour remédier à cette difficulté qui est la résolution de l'équation (II.1), il est indispensable de faire recours à certaines approximations et nous commençons par celle de Born-Oppenheimer.

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'équation (II.1), les électrons et les noyaux sont régis par des variables dépendantes du fait qu'ils sont couplés ou fortement corrélés. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [1], on suppose que le mouvement des électrons peut être découplé du mouvement des noyaux. L'approximation vient du fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et donc beaucoup plus lents que ces électrons qui possèdent une mobilité plus importante. Nous pouvons considérer que les noyaux sont "gelés" et supposer que les électrons sont en équilibre instantané avec eux. A partir de cette approximation les noyaux sont immobiles donc leur énergie cinétique (le premier terme de l'équation (II.2) est nul. Le dernier terme de l'équation (II.2) sera constant. On peut maintenant réécrire l'Hamiltonien sous la forme :

$$H_e = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.3})$$

où la position des noyaux  $\vec{R}_i$  est un paramètre dans l'équation de Schrödinger et elle dépend paramétriquement des positions des noyaux. En d'autres termes, les électrons se déplacent dans le potentiel créé par les noyaux. Lorsque les positions des noyaux changent, les électrons se réarrangent instantanément.

### II.4. Approximation de Hartree

Obtenir la solution exacte de l'équation de Schrödinger serait très coûteux voir impossible et elle n'est résolue qu'approximativement. L'approximation principale de l'équation de Schrödinger est basée sur l'idée que les électrons occupent des orbitales. Dans l'approche de Hartree, chaque électron occupe sa propre orbitale et

la fonction d'onde totale est alors un produit des fonctions monoélectroniques [2,3]. La fonction d'onde de Hartree est définie comme suit:

$$\Psi_{HP} = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \quad (II.4)$$

HP dans l'équation (II.4) désigne le produit de Hartree.

## II.5. Approximation de Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock [2,3], un déterminant de Slater [4] est utilisé comme approximation de la fonction d'onde de l'état fondamental. Dans le déterminant de Slater, la nature fermionique des électrons est prise en compte. Les électrons interagissent avec le potentiel formé par les densités électroniques des autres électrons. Cela signifie que la méthode Hartree-Fock est une méthode de champ moyen et que les corrélations des électrons ne sont prises en compte que partiellement. L'équation de Schrödinger dans cette approximation doit être résolue de manière itérative en partant d'une estimation pour l'ensemble d'orbitales qui est affiné à chaque étape. Lorsque la convergence est atteinte, cela signifie que les nouveaux opérateurs d'interaction sont identiques aux précédents. Cette procédure est appelée méthode du champ auto-cohérent (SCF) (Self Consistent Field). Les méthodes Post Hartree-Fock tentent de décrire la corrélation électronique d'une manière plus précise que ce qui est possible dans la méthode de Hartree-Fock. Les méthodes post Hartree-Fock qui utilisent donc plusieurs déterminants pour décrire la fonction d'onde afin de mieux prendre en compte la corrélation électronique. Il existe une variété de méthodes post Hartree-Fock, à savoir l'interaction de configuration (CI) (Configuration Interaction), le cluster couplé (CC) (Coupled Cluster). Le problème le plus sérieux des méthodes post Hartree-Fock est la mise à l'échelle avec la taille de l'ensemble de base. Ces méthodes coûtent cher en temps de calcul et pour cette raison, elles sont limitées aux petits systèmes et ne sont souvent utilisées que pour obtenir des données de référence qui sont ensuite utilisées pour évaluer des approches plus élaborées.

## II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité inclut à la fois les fonctions d'échange et de corrélation dans une seule fonctionnelle et donne des orbitales à un électron similaires aux orbitales de Hartree-Fock appelées orbitales de Kohn-Sham. Malheureusement, la forme exacte de la fonction d'échange-corrélation n'est pas connue. En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont prouvé que pour les systèmes avec un état fondamental non dégénéré, l'énergie de l'état fondamental, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0$  [5]. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été établie en 1964 par deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

**Premier théorème :** Il existe une correspondance bijective entre la densité électronique fondamentale  $\rho(\vec{r})$  d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) et le potentiel externe  $V_{ext}$ . Une conséquence immédiate est que la valeur à prédire de l'état fondamental de toute observable  $\hat{O}$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental :

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (II.5)$$

**Deuxième théorème :** Soit  $\hat{O}$  l'Hamiltonien  $\hat{H}$  et  $E_{V_{ext}}$  la fonctionnelle énergie totale à l'état fondamental  $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$  est de la forme:

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (II.6)$$

où  $F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle universelle valable pour tout système à plusieurs électrons.  $E_{V_{ext}}[\rho]$  atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à  $V_{ext}$ .

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (II.7)$$

$\hat{T}$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons (sans interaction)

$\hat{V}$  est l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron

$\hat{V}_{ext}$  est le terme d'interaction des électrons avec les noyaux.

En application de l'Hamiltonien (II.7) et de l'équation de Schrödinger, on obtient une fonction d'onde unique à l'état fondamental à plusieurs particules qui donne la densité électronique correspondante. En utilisant le premier théorème de Hohenberg et Kohn, la densité contient autant d'informations que la fonction d'onde. Toutes les observables peuvent être écrites comme des fonctionnelles de la densité. La fonctionnelle  $F_{HK}$  n'est pas connue et ne contient pas d'informations sur les noyaux et leur position, c'est donc une fonction universelle pour tout système à plusieurs électrons. La densité est trouvée par l'application du principe variationnel de Rayleigh-Ritz (deuxième théorème de Hohenberg-Kohn). Il existe une densité d'état fondamental qui minimise  $E_{V_{ext}}[\rho]$ . Si on obtient la densité électronique, toutes les informations sur le système peuvent être calculées.

L'énergie de corrélation est définie comme cette partie de l'énergie totale, qui est présente dans la solution exacte, mais absente dans la solution Hartree-Fock. Nous avons les Hamiltoniens exactes et ceux de Hartree-Fock exprimés par :

$$E_e = T + V \quad (II.8)$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (II.9)$$

où  $T$  et  $V$  sont les fonctionnelles exactes de l'énergie cinétique et potentielle électron-électron.  $T_0$  est la fonctionnelle pour l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction,  $V_H$  est la contribution de Hartree et  $V_x$  est le terme d'échange. Comme nous avons défini ci-dessus la contribution de corrélation, nous soustrayons l'équation (II.9) de l'équation (II.8) et nous obtenons :

$$V_c = T - T_0 \quad (II.10)$$

La fonctionnelle de Hartree est donnée par :

$$E_H = T_0 + V_H \quad (II.11)$$

Le terme d'échange est défini comme suit:

$$V_{xc} = V - V_{HF} \quad (II.12)$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn s'écrit :

$$F_{HK} = T_0 + V_H + (V_x + V_c) \quad (\text{II.13})$$

La fonctionnelle énergie s'écrit :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.14})$$

L'Hamiltonien correspondant -appelé Hamiltonien de Kohn-Sham- est défini comme suit:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0[\rho] + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

où le potentiel d'échange-corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle d'échange-corrélation :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II.16})$$

Et la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$  d'un système à N électrons est :

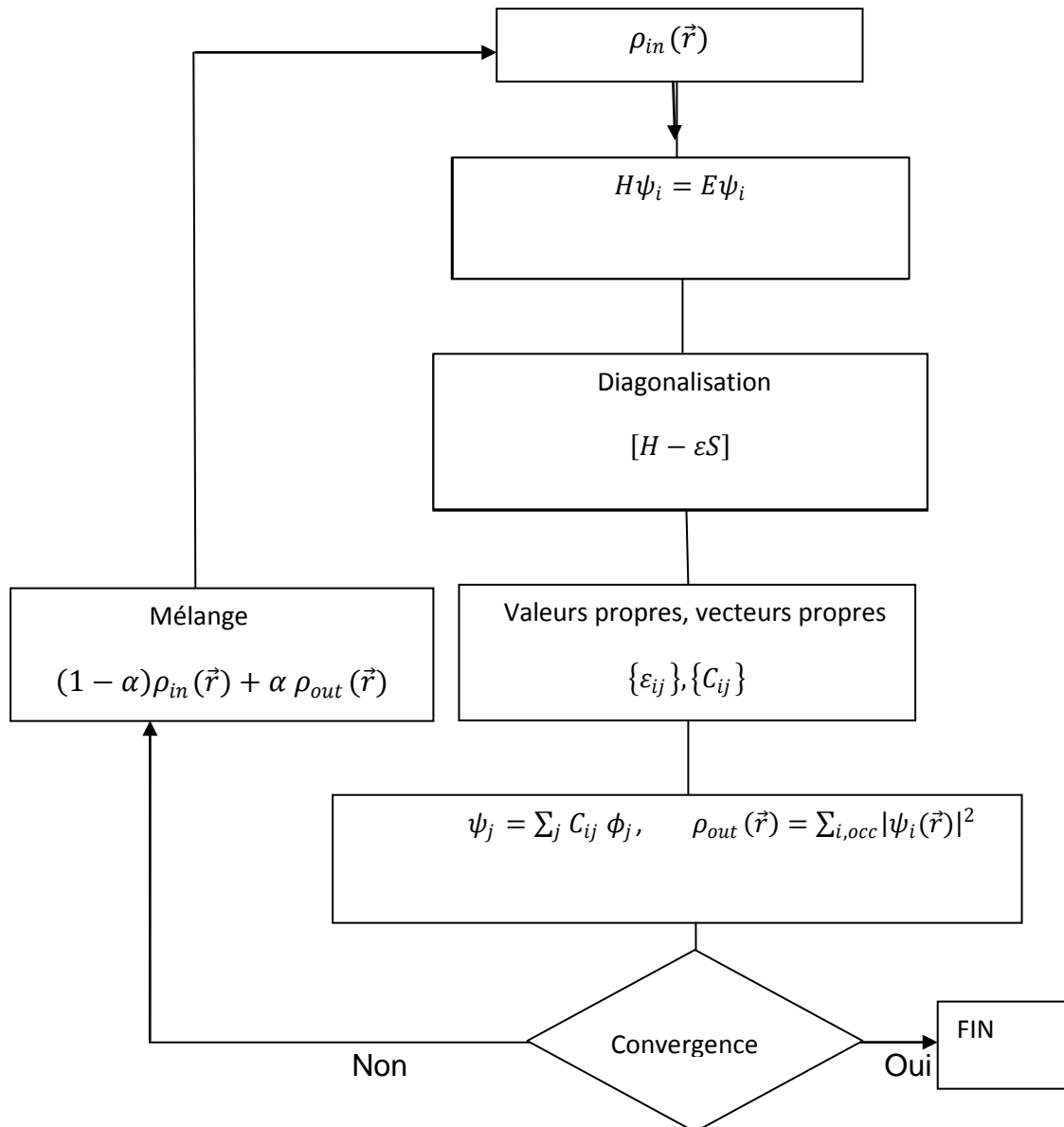
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

où la fonction d'onde à particule unique  $\phi_i(\vec{r})$  sont les N solutions de plus basse énergie de l'équation de Kohn-Sham.

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II.18})$$

Les fonctions d'onde à particule unique  $\phi_i(\vec{r})$  ne sont pas les fonctions d'onde des électrons. Ce ne sont que des descriptions de quasi-particules mathématiques, et elles n'ont pas de signification physique. Les opérateurs  $\hat{V}_H$  et  $\hat{V}_{xc}$  dépendent de la densité  $\rho(\vec{r})$  qui, à son tour, dépend des fonctions d'onde  $\phi_i(\vec{r})$  qui sont recherchées. Les solutions  $\phi_i(\vec{r})$  déterminent  $V_H$  et  $V_{xc}$  dans  $H_{KS}$ , et l'équation ne peut pas être écrite et résolue avant que sa solution ne soit connue. C'est ce qu'on appelle un problème d'auto-cohérence. Dans la figure II.1, est représenté un schéma explicatif auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham. Les équations

de Kohn-Sham sont résolues par une technique itérative, dite auto-cohérente. On commence par injecter la densité  $\rho_{in}$  qui est en général la superposition des densités atomiques, puis est calculé le potentiel de Hartree et les potentiels de corrélation d'échange. Les  $N$  orbitales de plus faible énergie sont utilisées pour la construction de la nouvelle densité électronique qui permet de calculer le potentiel de Hartree par inversion de l'équation de Poisson, et le potentiel d'échange-corrélation. Les  $N$  orbitales de plus faible énergie sont utilisées pour la construction de la nouvelle densité électronique qui permet de calculer le potentiel de Hartree par inversion de l'équation de Poisson, et le potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation choisie (LDA (Local Density Approximation), LSDA (Local Spin Density Approximation), ou GGA (Generalised Gradient Approximation)). La nouvelle densité  $\rho_{out}$  est calculée et comparée à  $\rho_{in}$  ; si elle est proche de cette dernière densité avec une précision donnée, le calcul prend fin et donne les différentes propriétés physiques étudiées (électroniques, électriques, magnétiques, etc.) ; sinon on refait la boucle depuis le début avec la densité de sortie qui sera une combinaison entre la densité d'entrée  $\rho_{in}$  et de sortie  $\rho_{out}$  qui est  $((1-\alpha)\rho_{in} + \alpha\rho_{out})$  avec  $\alpha$  est un nombre réel compris entre 0 et 1. Dans le code SIESTA, deux méthodes sont implémentées pour résoudre l'équation de Kohn-Sham de manière itérative : la méthode d'ordre  $N$  qui utilise la combinaison d'orbitales de type Wannier localisées dans l'espace réel, et l'échelle du temps de calcul dépend linéairement avec le nombre des atomes. Cette méthode n'est pas précise malgré le temps de calcul long. L'autre méthode est la diagonalisation classique.



**Figure II. 1** : Schéma auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham

### II.6.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans l'approximation largement utilisée -appelée Local Density Approximation (LDA) [6] la fonctionnelle d'échange-corrélation a la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Dans cette approximation, nous divisons le matériau en volumes infinitésimales avec une densité constante et donc l'énergie d'échange-corrélation due à une densité particulière  $\rho(\vec{r})$  a pu être trouvée. Aucune loi de la nature ne garantit que le vrai  $E_{xc}$  est de cette forme, ce n'est qu'une supposition raisonnable. La LDA est bien adaptée aux systèmes dont la densité varie lentement.

Une autre approximation qui est l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA) [7] vient corriger l'inconvénient de la LDA (la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons). Dans cette approximation, nous considérons que la contribution d'échange-corrélation est dépendante de la densité dans les volumes voisins (le gradient de la densité). Il existe plusieurs versions de la GGA [8-14].

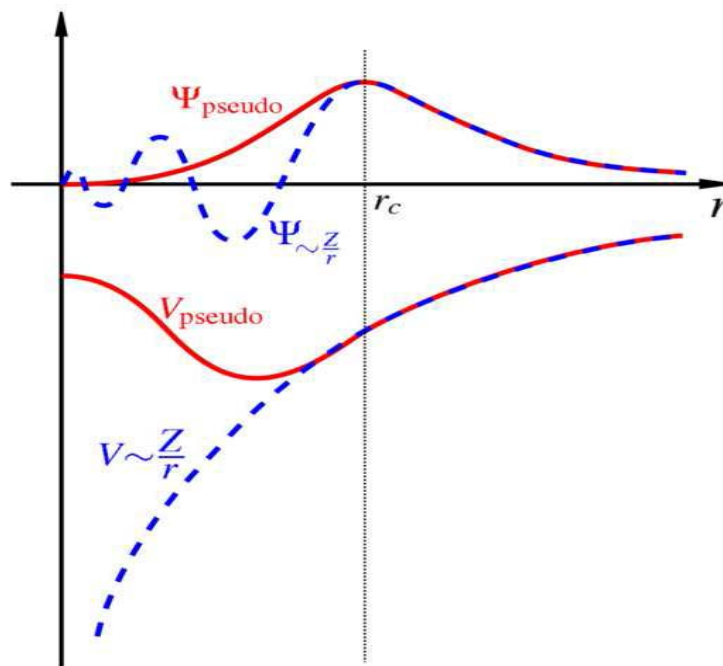
## II.7. Le code SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est à la fois une méthode et sa mise en œuvre d'un programme informatique, pour effectuer des calculs de structure électronique et des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* de molécules et de solides. Il fournit : les énergies totales et partielles, les forces atomiques, la densité électronique, etc. Ce code utilise entre autres les deux densités (LDA et GGA) [15], et les polarisations de spin colinéaire et non colinéaire [16] sont incluses. Il utilise aussi des pseudo-potentiels normés [17] factorisés dans leur forme non locale de Klienman-Bylander [18]. Les effets relativistes scalaires et les corrections des états partiels non linéaires du noyau sont pris en compte [19]. SIESTA utilise la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) (Linear Combination of Atomic Orbitals). Les orbitales utilisées dans SIESTA comme base sont des orbitales atomiques numériques (NAO) (Numerical Atomic Orbitals) [20,21].

### II.7.1. Les pseudo-potentiels

Dans un solide, les électrons du cœur des atomes sont fortement liés aux noyaux. Les électrons des couches internes (très proches des noyaux) sont peu

sensibles à l'environnement chimique externe. Sinon, celles des couches externes sont sensibles et contribuent d'avantage à la liaison chimique. Afin de simplifier le calcul, la méthode du pseudopotentiel a été introduite. Cette méthode consiste à remplacer le système (noyaux + tous les électrons) par un système d'électrons de valence en interaction avec les noyaux et les électrons du cœur. L'effet des électrons du cœur est remplacé par un pseudopotentiel effectif. Pour avoir un bon pseudopotentiel, il doit remplir deux critères qui sont : il doit être doux et transférable. Dans la figure II.2 est présentée une illustration d'un pseudopotentiel. La fonction d'onde réelle (celle en couleur bleue) et la pseudo fonction (celle en couleur rouge) et les potentiels correspondent au-dessus d'un certain rayon de coupure  $r_c$  seront les mêmes. Comme on peut remarquer, la fonction d'onde réelle présente des nœuds et la pseudo fonction d'onde, elle présente pas de nœuds.



**Figure II. 2 :** Illustration d'un pseudopotentiel. Comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel de Coulomb du noyau (bleu) à celle du pseudopotentiel (rouge). La fonction d'onde réelle et la pseudo fonction et les potentiels correspondent au-dessus d'un certain rayon de coupure  $r_c$ .

### II.7.2. Base d'orbitales localisées

Les équations de Kohn-Sham sont résolues par la décomposition des orbitales  $\psi$  dans les fonctions de base  $\varphi_i$ :

$$\psi(r) = \sum_i C_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.20})$$

Dans le code SIESTA, on utilise des orbitales atomiques numériques ( $\varphi_i(r)$ ) (NAO's, Numerical Atomic Orbitals) localisées dans  $\mathbb{R}^3$ , centrées sur les atomes et non orthonormées [22]. Leur principal avantage est leur efficacité (moins d'orbitales nécessaires par électron pour une précision similaire) et leur inconvénient est la convergence optimale qui n'est pas automatique.

Les limitations des orbitales atomiques sont :

- i) Les fonctions doivent être de type atomique (fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques)
- ii) Ils doivent avoir un support fini, c'est-à-dire que chaque orbitale devient strictement nulle au-delà d'un certain rayon de coupure choisi par l'utilisateur.

### II.7.3. Densité d'états (DOS)

Nous avons utilisé les pseudopotentiels, donc la DOS (Density Of States) est donnée pour les électrons de valence. Dans le code SIESTA, est fourni la DOS et sa densité d'états projetée (PDOS) (Partial Density Of States) pour les différents atomes. La DOS totale est donné par :

$$g(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (\text{II.21})$$

où  $i$  représente les bandes et  $\varepsilon_i$  les énergies des bandes.

Pour analyser la DOS et la comparer à d'autres résultats donnés par d'autres méthodes, un élargissement artificiel est utilisé. La DOS peut donc s'écrire comme suit:

$$g(\varepsilon) = \sum_i \sum_k \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_i(k))^2}{\sigma^2}\right) \quad (\text{II.22})$$

où  $\sigma$  est la largeur du pic choisi. Pour tout vecteur  $k$ , on a  $\varepsilon_i(k)$  qui est la solution des équations de Kohn-Sham.

#### II.7.4. Analyse de Mulliken

Le code SIESTA utilise la charge de Mulliken [23] pour le calcul du moment magnétique. La méthode de Mulliken est l'analyse de la distribution de la charge en terme d'orbitales moléculaires ou atomiques. Elle peut fournir des charges atomiques, des populations atomiques et un chevauchement orbitalaire.

#### II.7.5. Optimisation géométrique

##### II.7.5.1. Méthode du gradient conjugué

L'origine de la méthode est la méthode de Steepest descente (descente optimale). Cela consiste à obtenir les fonctions d'onde  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale.

Le numéro de la composante  $i$  de la direction de la ligne de la plus grande pente  $g^{(n)}$  est donné par la relation suivante :

$$g^{(n)} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \Psi_i^{(n)*}} = -H^{KS}\Psi_i^{(n)} \quad (\text{II.23})$$

où l'exposant  $n$  est l'itération actuelle.

Les minimisations suivant les directions conjuguées sont indépendantes, l'espace à explorer perd une dimension à chaque itération, et une fois cet espace se réduit à un point, le minimum est atteint. En pratique, ce minimum est atteint en un nombre d'itérations finies.

## II.8. Le code de calcul SPR-KKR

Contrairement aux méthodes basées sur la diagonalisation de l'Hamiltonien pour obtenir les valeurs propres et les fonctions d'onde (comme le fait le code SIESTA), la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) repose sur la théorie de la diffusion multiple et le formalisme de la fonction de Green. Dans cette approche, la structure électronique n'est pas décrite par des fonctions de base, mais est déterminée par la façon dont les ondes électroniques sont diffusées par les

potentiels atomiques du réseau cristallin. Ce changement de paradigme offre des avantages considérables pour certaines propriétés physiques. L'utilisation explicite de la fonction de Green permet de calculer certaines observables physiques de manière plus naturelle et directe. C'est notamment le cas pour le traitement du désordre chimique (substitutionnel) via l'Approximation du Potentiel Cohérent (CPA), qui évite le recours aux lourds calculs de supercellules nécessaires dans les méthodes d'orbitales. De plus, ce formalisme est particulièrement adapté au calcul des propriétés magnétiques, telles que les constantes de couplage d'échange ( $J_{ij}$ ), essentielles pour déterminer les températures de Curie dans notre étude. Le code SPR-KKR lui-même permet, si on veut, de tenir compte des effets relativistes.

SPR-KKR ( Spin polarized relativistic-Korringa-Kohn- Rostoker package). Les méthodes KKR utilisent le formalisme de fonctions de Green pour résoudre l'équation de Kohn-Sham-Dirac qui est:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\alpha.\nabla^2 + \beta mc^2 + V(r)\right) \Psi(r, E) = E\Psi(r, E) \quad (\text{II.24})$$

Où  $\beta mc^2$  est le terme d'énergie relativiste

Le système est bien déterminé lorsque la fonction de Green,  $G(r, r', E)$  est déterminée, où :

$$\left(\frac{\hbar}{i}\alpha.\nabla^2 + \beta mc^2 + V(r) - E\right) G(r, r', E) = \delta(r - r') \quad (\text{II.25})$$

En remarque, la nécessité que l'équation de Dirac soit relativement covariante implique que  $\alpha$  et  $\beta$  doivent être des matrices. C'est cette caractéristique qui conduit à l'équation de Dirac pour prédire l'existence du spin électronique.

Le potentiel est défini par:

$$V(r) = V_n + V_e + V_{xc} + \beta\sigma B_{eff} \quad (\text{II.26})$$

$V(r)$  inclue le potentiel de Coulomb,  $V_n \sim -\frac{ze^2}{r}$ , le potentiel électronique  $V_e$  et le potentiel d'échange corrélation. Le dernier terme est composé d'un terme de spin-moyen,  $V_{xc}$  et d'un terme dépendant de spin  $\beta\sigma B_{eff}$ , qui est déterminé par  $E_{xc}$ .

## II.9. Références bibliographiques

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Physik.* 84, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.* 24, 328 (1928).
- [3] V. A. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Phys.* 61,126 (1930).
- [4] J. Slater, The theory of complex spectra, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [5] P. Hohenberg et W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [6] P. A. M. Dirac, Quantum mechanics of many-electron system, *Proc. Royal. Soc. London. Series A*, 714 (1929).
- [7] J. P. Perdew, Kieron Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [8] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [9] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [10] J. P. Perdew, *Electronic structure of solids*, Academic press, Berlin edition, 20 (1991).
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for the exchange correlation, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [12] J. P. Perdew, Kieron Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).

- [13] Z. Wu, R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [14] J.P. Perdew et Y. Wang, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [16] T. Oda, A. Pasquarello, and R. car. Fully unconstrained Approach to Noncollinear Magnetism: Application to Small Fe Clusters, *Phys. Rev. Lett.* 80, 3622 (1998).
- [17] N. Trouiller and J. L. Martins. Efficient Pseudopotentials for plane-wave Calculations, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [18] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425-1428 (1982).
- [19] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotential in spin-density-functional calculations, *Phys. Rev. B.* 26, 1738 (1982).
- [20] B. Delley, Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, *J. Chem. Phys.* 17, 197 (1969).
- [21] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets, *J. Quant. Chem.* 65, 453 (1997).
- [22] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal. The Siesta method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys: Condens. Matter.* 14, 2745 (2002).
- [23] R. S. Mulliken. Electronic population Analysis on LCAO/Single Bond/ MO molecular wave Function, *J. Chem. Phys.* 23, 1841 (1955).

# CHAPITRE III

PROPRIETES

STRUCTURALES ET

MAGNETIQUES

# CHAPITRE III

## PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES

---

### III.1. Introduction

Le code de calcul SIESTA est un code qui utilise les pseudopotentiels à normes conservées et des fonctions d'orbitales atomiques numérisées comme base.

Les notions de base concernant le code Siesta et la méthode des pseudopotentiels sont déjà abordées dans le chapitre précédent, nous allons présenter dans ce chapitre la méthode qu'on a suivi pour leurs génération et leurs validation. Nous avons considéré uniquement les pseudopotentiels à norme conservée de type Trouiller-Martins.

Afin de tester les pseudopotentiels, nous allons simuler certaines propriétés de ces matériaux ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>X (X=B, C, N) et Fe<sub>3</sub>C hexagonale) et les comparer aux valeurs expérimentales ou à celles obtenues par d'autres méthodes. Si on arrive à reproduire les mêmes valeurs, on peut dire que ces pseudopotentiels sont fiables et peuvent être utilisés pour nos systèmes. Nous allons explorer dans ce chapitre les propriétés en volume des composés  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>X (X=B, C, N). De plus, nous allons également étudier les propriétés magnétiques de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C à travers le calcul des constantes d'échanges entre les différents moments magnétiques présents. A cet effet le code de calcul SPR-KKR sera utilisé dans l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Ceci nous permettra d'adresser l'ordre magnétique à température non-nulle et, notamment, déterminer la température de Curie de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C pur en premier lieu. En deuxième lieu étudier l'effet du désordre en déterminant la température de Curie des composés  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> et  $\gamma'$ -(Fe<sub>0.95</sub>)<sub>4</sub>C.

Dans le code Siesta, les fonctions utilisées comme base sont des orbitales atomiques numérisées des atomes du système et selon le doublage de ces fonctions

pour chaque orbitale, on peut définir plusieurs types, conduisant à des tailles variés. Le plus faible nombre de fonctions est obtenu pour la base dite simple zêta. Dans nos calculs, nous avons utilisé les fonctions pseudo-atomique numérique de types double zêta polarisées (DZP).

Une fois les pseudopotentiels générés, ils sont testés et c'est la première étape avant les calculs. En général, il n'y a pas de meilleur choix de pseudopotentiel, mais chaque choix doit être optimisé pour une utilisation particulière. Les pseudopotentiels à norme conservée, obéit à cinq conditions :

- 1- L'égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelle (AE) (all electrons),
- 2- Les fonctions d'onde pseudo et réelle doivent être les mêmes au-delà des rayons de coupure  $r_c$ , dont les valeurs doivent être optimisées
- 3- La pseudo fonction n'a pas de nœuds,
- 4- L'intégrale, entre 0 et  $r_c$ , de la densité électronique obtenue avec le pseudopotentiel et le pseudopotentiel réel doit être la même.
- 5- Toutes les dérivées logarithmiques des pseudo fonctions d'onde et les vraies fonctions doivent être les mêmes au-delà des rayons de coupure  $r_c$ , ainsi que leurs dérivées.

La deuxième étape est l'optimisation des paramètres de calcul. Les calculs sont effectués en utilisant la base dite double Zeta polarisé (DZP) car elle présente un bon compromis entre la précision et un temps de calcul raisonnable. En effet, pour les systèmes massifs et à cause du grand nombre de coordinations, on peut en principe se contenter de la DZP et le fait d'utiliser la triple zêta va alourdir inutilement les calculs sans pour autant améliorer d'une manière significative la précision des résultats.

Une fois que le choix des pseudopotentiels est validé, nous pouvons soit les générer avec le code de calcul Siesta en fixant plusieurs paramètres. L'objectif étant de déterminer les propriétés électroniques et magnétiques de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C en volume et ensuite, nous utiliserons les mêmes paramètres pour les cas bidimensionnel à savoir , les surfaces de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C.

## III.2. Choix de notre matériau

Les nitrures de fer dont  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sont les plus étudiés et ils ont été synthétisés expérimentalement sous forme de films minces sur différents substrats [1-5] et ils ont des applications dans le domaine de la spintronique. Pour le carbure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C, il a été déposé sous forme de film mince sur un substrat de cuivre [6].

Pour tester les pseudopotentiels de Fe et C, nous avons calculé quelques propriétés physiques dont on connaît les valeurs expérimentales en volume. Les propriétés calculées sont le module de compressibilité (bulk modulus) et sa dérivée, le paramètre de maille à l'équilibre et les moments magnétiques. Nous avons comparé ces valeurs à celles qui existent dans la littérature et elles sont en bon accord. Ceci nous a permis de conclure que les pseudopotentiels générés et la base utilisée sont validés.

Pour comparaison, nous avons comparé les propriétés structurales et électroniques de notre composé en question qui est  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C avec d'autres nitrures et borures de fer comme  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B.

## III.3. Paramètres de calcul

Tous les calculs de ce travail ont été effectués à l'aide du code de calcul *ab initio* SIESTA basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [7]. L'énergie d'échange-corrélation est calculée en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), paramétrisée par la fonctionnelle Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [8] avec polarisation de spin. Ce choix n'est pas arbitraire mais bien adapté à nos matériaux, car la densité de charge varie fortement dans l'espace à cause de la structure cristalline et la présence de plusieurs espèces atomiques. Pour les pseudopotentiels, nous avons utilisé de la paramétrisation Trouiller–Martins [9], où les électrons du cœur sont décrits par des pseudopotentiels à normes conservées. Les pseudopotentiels ont été générés à partir des configurations électroniques de valence correspondant à  $4s^1 4p^0 3d^7$  pour le fer,  $2s^2 2p^2$  pour le carbone,  $2s^2 2p^1$  pour le Bore et  $2s^2 2p^3$  pour l'azote. Les fonctions d'ondes électroniques ont été étendues en fonctions pseudo-atomiques numériques de type double zêta polarisée (DZP). Nous avons fixé un mesh cut-off de 537.31 Ry pour la discrétisation de l'espace réel et pour le nombre de points k, nous avons utilisé 12 points dans chaque direction de

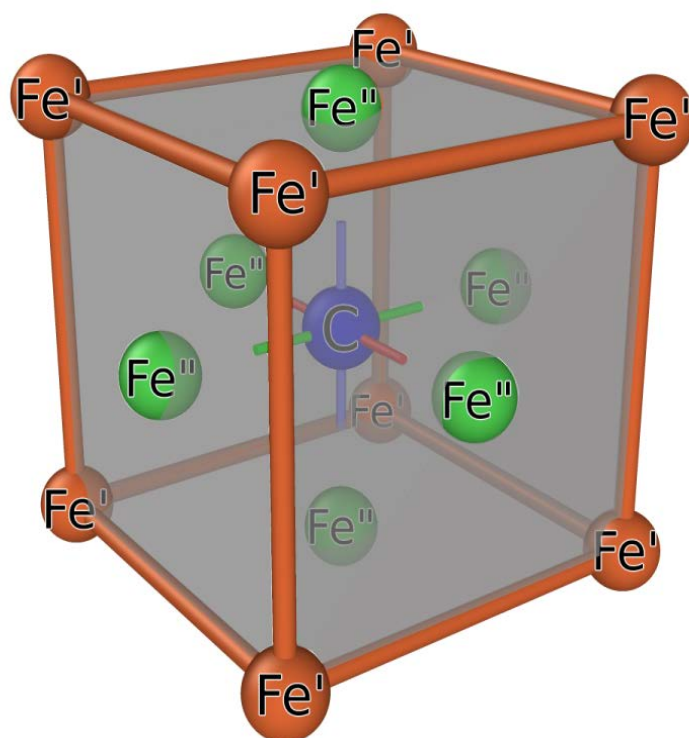
l'espace pour un total de  $12 \times 12 \times 12$  selon le maillage fixé dans le bloc Monkhorst–Pack [10] pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin dans le cas du massif. Un smearing de Methfessel – Paxton avec une température électronique de 600 K a été utilisé pour l'accélération de la convergence. Les optimisations géométriques ont été réalisées à l'aide de la méthode du gradient conjugué avec le critère de convergence de l'énergie fixé à  $10^{-6}$  eV et celui des forces à 0.01 eV/Å.

Les constantes de couplage d'échange ont été calculées dans le formalisme de spin polarisé scalaire relativiste tel qu'implémenté dans le Code SPR-KKR [11]. Les effets du désordre ont également été étudiés à l'aide du même package où l'approximation du potentiel cohérent (CPA) est implémentée. Un moment angulaire de coupure a été fixé à  $l_{max} = 3$  et nous avons utilisé 500 points dans la grille de la zone irréductible de Brillouin, et 52 points ont été utilisés pour l'intégration de contour d'énergie le long d'un arc dans le plan d'énergie complexe.

## III.4. Propriétés de $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C massif

### III.4.1. Propriétés structurales

La structure cristalline du carbure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C est la structure pérovskite avec le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (No. 221) où le métal de transition occupe les positions de Wyckoff 1a (positions des arêtes du cube (0,0,0)) et 3c (positions des faces du cube (1/2,1/2,0)), et le carbone occupe la position de Wyckoff 1b (centre du cube (1/2,1/2,1/2)) comme l'indique la figure III.1. Dans ce qui va suivre, nous appelons Fe<sup>I</sup> les atomes de fer aux coins du cube et Fe<sup>II</sup> les atomes de fer au centre des faces du cube puisque les positions des deux types de fer ne sont pas équivalentes. La distance Fe<sup>I</sup>-C est de  $\frac{\sqrt{3}}{2} a$  où  $a$  est le paramètre de maille de la phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. La distance Fe<sup>II</sup>-C est de  $\frac{1}{2} a$ .



**Figure III. 1 :** Cellule élémentaire de la structure cristalline de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Fe<sup>I</sup> et Fe<sup>II</sup> occupent les positions de Wyckoff 1a et 3c respectivement et C occupe la position 1b.

### III.4.2. Structure d'équilibre et état fondamental magnétique de $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C

Tous les calculs seront effectués pour la phase ferromagnétique étant donné que les calculs précédents ont montré que le carbone améliore significativement la phase ferromagnétique par rapport aux phases non magnétiques ou antiferromagnétiques [12]. Nous avons utilisé deux méthodes pour le calcul du paramètre de maille à l'équilibre : en faisant un fit de la courbe énergie en fonction du volume par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [13,14], ainsi qu'en relaxant la géométrie par l'algorithme du gradient conjugué. Les deux méthodes donnent la même valeur du paramètre de maille à l'équilibre,  $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$ . La valeur du paramètre de maille obtenue par nos calculs est en bon accord avec celles trouvées dans d'autres travaux théoriques réalisés avec d'autres méthodes. Les valeurs du paramètre de maille trouvés dans la littérature sont données respectivement par les références  $a_0 = 3.77 \text{ \AA}$  [15] et  $a_0 = 3.75 \text{ \AA}$  [16]. En fait, la structure de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C est considérée comme étant l'insertion du carbone dans le réseau cubique à faces

centrées (cfc) du fer austénite ( $\gamma$ ) dans la position octaédrique, ce qui conduit à l'extension du paramètre de maille de la phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C ( $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$ ). Cet élargissement du paramètre de maille est de 10% de celui de  $\gamma$ -Fe ( $a_0 = 3.45 \text{ \AA}$ ). Pour les composés  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B ( $a_0 = 3.89 \text{ \AA}$ ) et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ( $a_0 = 3.86 \text{ \AA}$ ) il est de 11%.

L'équation d'état de Birch-Murnaghan [13,14] est donnée par:

$$E(V) = E_0(V) + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (\text{III.1})$$

où  $V_0$  est le volume de la cellule élémentaire à l'équilibre correspondant à l'énergie totale minimale  $E_0(V)$ , et  $B_0$  le module de compressibilité défini par:

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{P=0} \quad (\text{III.2})$$

Un fit de la courbe  $E(V)$  par l'équation (III.1) nous a permis de déterminer un module de compressibilité  $B_0 = 141.2 \text{ GPa}$  et sa dérivée  $B'_0 = 5$ . Ces valeurs sont obtenues à volume d'équilibre  $V_0 = 55.31 \text{ \AA}^3$  et à pression zéro. Cette valeur est inférieure aux valeurs théoriques précédentes  $B_0 = 199 \text{ GPa}$  [15],  $B_0 = 217 \text{ GPa}$  [17] et  $B_0 = 226.4 \text{ GPa}$  [16]. En l'absence de données expérimentales, il n'est pas possible de conclure quant à la qualité des quatre ensembles de valeurs calculées. Il est pourtant bien connu que l'approximation de la densité locale (LDA), utilisée dans [15] et dans [17], donne des énergies de liaison systématiquement plus élevées, et par la suite imprécises sur le module de compressibilité, que la GGA utilisée dans nos calculs [18]. De plus, la méthode Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO), utilisée dans la référence [15], n'est pas une méthode fiable pour étudier les propriétés structurales du fait de la variation des rayons muffin-tin qui conduisent à des effets imprévisibles sur les énergies calculées, c'est pourquoi, ces rayons ne sont pas des paramètres variationnels. Quant à la Réf. [16] où la même fonctionnelle d'échange-corrélation (PBE) que la nôtre a été utilisée, il peut y avoir deux raisons de désaccord :

(a) La légère différence dans nos paramètres de réseau calculés respectifs comme indiqué ci-dessus.

(b) L'utilisation de plusieurs méthodes pour calculer le module de compressibilité lui-même. Alors que nous avons utilisé l'ajustement Birch-Murnaghan de l'énergie totale en fonction du volume pour extraire le module de compressibilité, la méthode de

Voigt et la Méthode de Reuss, où le module de compressibilité est obtenu à partir des constantes élastiques, ont été utilisées dans la Réf. [16]. Nous tenons à noter également que nos résultats sont similaires aux valeurs de  $B_0 = 142 \text{ GPa}$  et sa dérivée  $B'_0 = 4.6$  rapporté pour  $\text{Fe}_3\text{C}$  [19] dans laquelle la même méthode que la nôtre, l'équation d'état de Birch-Murnaghan, a été utilisée.

Nous avons aussi étudié les autres composés comme le borure de fer  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{B}$  et le nitrure de fer  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ . Nous avons calculé les paramètres de maille de ces composés et leurs modules de compressibilité ainsi que leurs dérivées.

Composé	Paramètres de maille (Ce travail)	Autres travaux
$\gamma\text{'-Fe}_4\text{B}$	3.89 Å	3.82 Å [16]
$\gamma\text{'-Fe}_4\text{C}$	3.81 Å	3.75 Å [16]
$\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$	3.86 Å	3.79 Å [14], 3.78 Å [16]

**Tableau III. 1** : Paramètres de maille du composé massif  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{X}$  (X= B, C, N)

Comme on peut le voir dans le tableau III.1, nos résultats sont en bon accord avec les résultats des travaux théoriques antérieurs.

Le même constat peut être fait à partir de nos résultats rapportés dans III.2.

Composé	module de compressibilité (GPa) et sa dérivée (Ce travail)	Autres travaux
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> B	157.61; 5.46	174.20 [16]
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C	141.20; 5.00	226.40 [16]
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	181.04; 2.70	195.60 [16]

**Tableau III. 2 :** Modules de compressibilité du composé massif  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>X (X= B, C, N)

Composé	$\mu_{Fe^I}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{Fe^{II}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_X$ ( $\mu_B$ )(X = B, C, N)
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> B	3.03 (3.12 [16])	2.12 (2.02 [16])	-0.34 (-0.32 [16])
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C	3.10 (3.14 [16])	1.77 (1.70 [16])	-0.16 (-0.20 [16])
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	2.98 (2.97 [16])	2.43 (2.31 [16])	0.10 (0.05 [16])

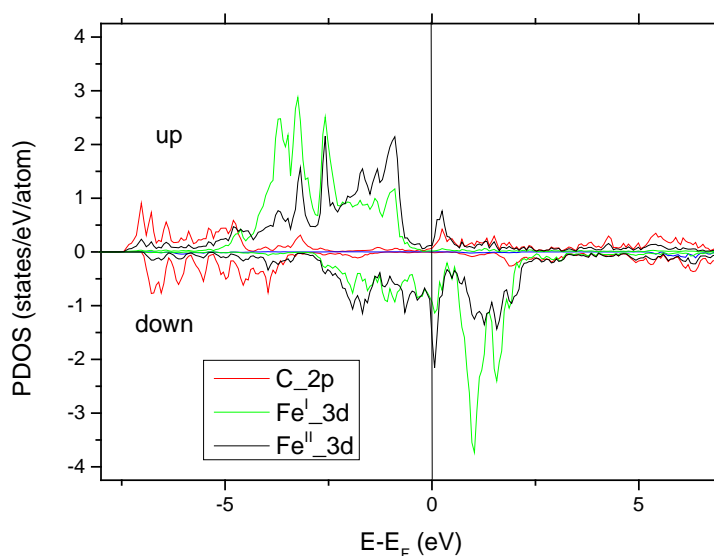
**Tableau III. 3 :** Moments magnétiques ( $\mu_{Fe^I}$ ,  $\mu_{Fe^{II}}$  et  $\mu_X$ ) du composé massif  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>X (X= B, C, N)

Comme on peut le voir dans le tableau III.3, les moments magnétiques de Fe<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup> et X (X=B, C, N) calculés sont en bon accord avec les résultats de la réf. [16].

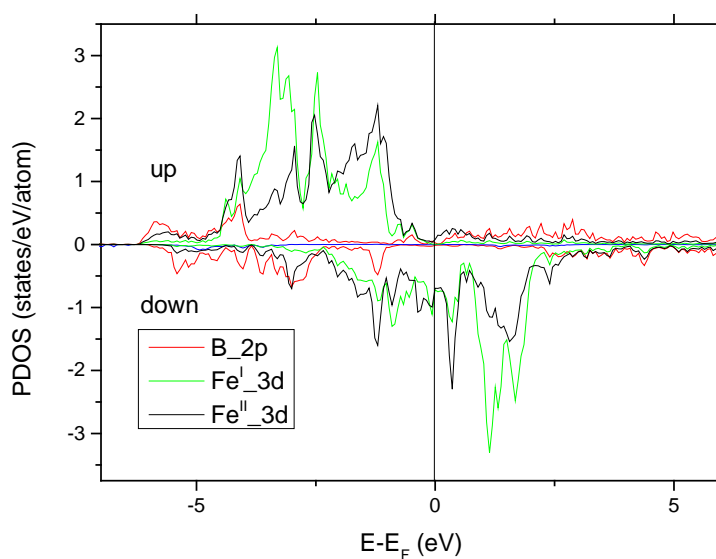
En comparaison, un calcul pour  $\gamma$ -Fe pur au paramètre de réseau de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C ( $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$ ) donne un état ferromagnétique avec un moment magnétique de 2,79  $\mu_B$  par atome. On voit alors que l'insertion de X (X=B, C, N) conduit à l'augmentation du paramètre de maille ce qui fait croître le moment magnétique.

La densité d'états projetée de l'état fondamental ferromagnétique de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C est représentée sur la Fig.III.2. Comme indiqué précédemment, l'insertion de

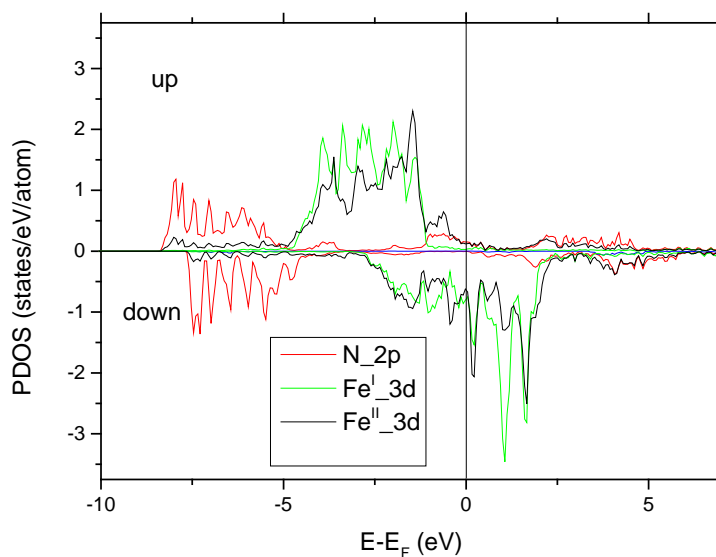
carbone conduit à augmenter le paramètre de maille et de manière équivalente les distances interatomiques. Cela réduit la largeur de bande de l'orbitale  $d$  de  $\text{Fe}^{\text{I}}$ , conduisant à un accroissement de décalage d'échange comme on peut le voir dans la densité d'états projetée de la Fig.III.2. L'effet est moins observable pour l'orbitale  $d$  de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , même si les dégénérescences des orbitales  $d$  sont partiellement levées. Par rapport au fer pur, la densité d'états  $d$  du fer dans  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  est plus étroite en présence du carbone.



**Figure III. 2 :** Densité d'états partielle (PDOS) de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  massif. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. Seuls les orbitales  $d$  de Fe et  $p$  de C sont représentées.



**Figure III. 3 :** Densité d'états partielle (PDOS) de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B massif. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. Seuls les orbitales *d* de Fe et *p* de B sont représentées.



**Figure III. 4 :** Densité d'états partielle (PDOS) de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N massif. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence. Seuls les orbitales *d* de Fe et *p* de N sont représentées.

Si on compare les densités d'états partielles (PDOS) pour les composés de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>X (X=B, C, N) (Figures III.2, III.3 et III.4), on remarque que les états des spin majoritaires (up) sont presque tous au dessous du niveau de Fermi pour les composés  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N par contre, il y a des états au dessus du niveau de Fermi pour le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Pour le bas de la bande de valence, on remarque que la contribution des états pour spin up et down des orbitales N<sub>2P</sub> est plus grande que celle des orbitales C<sub>2P</sub> et B<sub>2P</sub>. Au niveau de Fermi, la densité électronique N(E<sub>F</sub>) est plus grande pour le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C que celle des autres composés. Vu que la densité d'état au niveau de Fermi pour les composés Fe<sub>4</sub>X possède un gap, il serait intéressant de voir si un dopage avec des éléments ayant moins d'électrons de valence ne permettrait pas un abaissement de l'énergie de Fermi pour le faire situer dans un gap pour les électrons majoritaires. Ceci donnerait alors un demi-métal; chose qui rendrait les composés plus intéressants pour les applications en spintronique. On peut utiliser ce composé dopé par la suite comme tête de lecture magnétique, injection de spin.

La structure électronique et le magnétisme dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C sont similaires à ceux de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N discuté dans Matar et al. [20]. En effet, le magnétisme dans les deux systèmes découle principalement de la séparation d'échange, des orbitales  $d\uparrow$  et  $d\downarrow$  de l'ion, déjà présentes dans l'atome libre où les règles de Hund s'appliquent. L'abaissement de la symétrie dans le solide est responsable d'une division supplémentaire des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  comme on le voit dans le  $\gamma$ -fer où tous les sites sont équivalents. La présence du carbone aura deux effets principalement sur les ions Fe<sup>II</sup> voisins où se produit un transfert de poids spectral, et par liaison covalente entre C et Fe<sup>II</sup> conduit à une diminution du moment magnétique sur ce dernier par rapport à celui de Fe<sup>I</sup> qui est situé plus loin et donc moins affecté par C. Le magnétisme dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C ainsi que dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ne peuvent pas être pris en compte par le modèle de Stoner où les bandes sont décalées de manière rigide par la séparation d'échange et l'instabilité magnétique est liée à une densité d'états élevée au niveau de Fermi. Au lieu de cela, un décalage dans les bandes ainsi qu'un transfert de poids spectrale au niveau de Fermi a lieu conduisant au magnétisme covalent comme discuté pour la première fois par Williams et al. [21].

Après avoir discuté du profil magnétique et expliqué son origine, nous allons maintenant nous intéresser aux interactions d'échanges entre les moments magnétiques de fer dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. L'effet du désordre sera également abordé.

Le désordre, dans ce présent travail, est due aux occupations non entières des sites atomiques. Il représente les sites vacants qui se produisent sur des sites aléatoires, mais aussi aux effets de substitution où les sites sont occupés aléatoirement par deux espèces chimiques différentes.

### III.4.3. Couplage d'échange magnétique et effets de désordre

A présent nous allons procéder à une détermination quantitative des interactions d'échanges du composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C à l'état pur et en présence de désordre pour les composés  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> et  $\gamma'$ -(Fe<sub>0.95</sub>)<sub>4</sub>C.

Après avoir déterminé le volume d'équilibre et la structure électronique ainsi que le profil magnétique de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C massif, nous procédons maintenant à calculer les couplages d'échange magnétique tels que définis par l'Hamiltonien classique de Heisenberg. On obtient ensuite l'énergie magnétique résultante des interactions entre les moments magnétiques individuels :

$$H_{heis.} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} e_i \cdot e_j \quad (III.1)$$

où  $J_{ij}$  est le couplage d'échange entre un spin au site  $i$  et un spin au site  $j$ , et  $e_i$  et  $e_j$  sont les vecteurs unitaires pointant le long des directions des spins  $i$  et  $j$ , respectivement. Les paramètres d'échange  $J_{ij}$  ont été obtenus en utilisant le code SPR-KKR [11] pour un cluster (d'atomes  $j$ ) de rayon six fois le paramètre de réseau et centré autour de l'atome ( $i$ ) d'intérêt. Les températures de Curie correspondantes ( $T_c$ ) ont été obtenus dans l'approximation du champ moyen à partir des paramètres d'échange. Un signe positif de  $J_{ij}$  signifie qu'on a une interaction ferromagnétique, le signe négatif signifie qu'on a une interaction antiferromagnétique.

La température de Curie est calculée dans l'approximation du champ moyen (MFA). Dans un système multi-sous-réseau on a à résoudre les équations couplées suivantes:

$$\frac{3}{2} K_B T_C^{MFA} \langle e^\mu \rangle = \sum_\mu J_0^{\mu\vartheta} \langle e^\vartheta \rangle \quad (III.2)$$

$$\text{Avec } J_0^{\mu\vartheta} = \sum_{r \neq 0} J_{0r}^{\mu\vartheta},$$

où  $\langle e^\mu \rangle$  est la composante z moyenne du vecteur unitaire  $e_r^\vartheta$  pointée dans la direction du moment magnétique au site  $(\vartheta, r)$ ,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T_C^{MFA}$  est la température de Curie dans l'approximation du champ moyen (MFA). Les équations couplées peuvent être interprétées comme étant un problème aux valeurs propres, où la température de Curie est donnée par la plus grande valeur propre de la matrice  $J_0^{\mu\vartheta}$  [22-23]. La valeur de r dans l'équation (III.2) est prise égale à  $6a$ .

On remarque que l'approximation du champ moyen donne des températures de Curie systématiquement plus élevées que celles qui seraient obtenues par les simulations de Monte Carlo plus précises. En règle générale, cependant, et à la lumière des résultats rapportés par Meinert [24] pour le même système  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, on peut estimer que les corrections sont de l'ordre de 20 % de la valeur du champ moyen. Les paramètres d'échange calculés sont représentés sur la Fig.III. 5 où l'on voit clairement que le premier voisin de l'interaction Fe<sup>I</sup> - Fe<sup>II</sup> est ferromagnétique et de loin la plus importante de tous les autres couplages. Une autre caractéristique importante visible sur la Fig.III.5 est le signe alterné des paramètres d'échange avec la distance croissante. Si on prends la figure III.5 c'est-à-dire pour laquelle l'atome d'intérêt pris comme centré est Fe<sup>I</sup> (0,0,0), on a douze premiers voisins Fe<sup>II</sup> distants de  $r = \frac{\sqrt{2}}{2} a$ , 8 seconds voisins C distants de  $r = \frac{\sqrt{3}}{2} a$  et 6 troisièmes voisins Fe<sup>I</sup> distants de  $r = a$ . Si on prends la figure III.6 c'est-à-dire l'atome centré est Fe<sup>II</sup> (1/2,1/2,0), on a deux premiers voisins C distants de  $\frac{1}{2} a$ , 4 deuxièmes voisins Fe<sup>I</sup> distants de  $r = \frac{\sqrt{2}}{2} a$  et 8 Fe<sup>II</sup> distants de  $r = \frac{\sqrt{2}}{2} a$  et 6 troisièmes voisins Fe<sup>II</sup> distants de  $r = a$ .

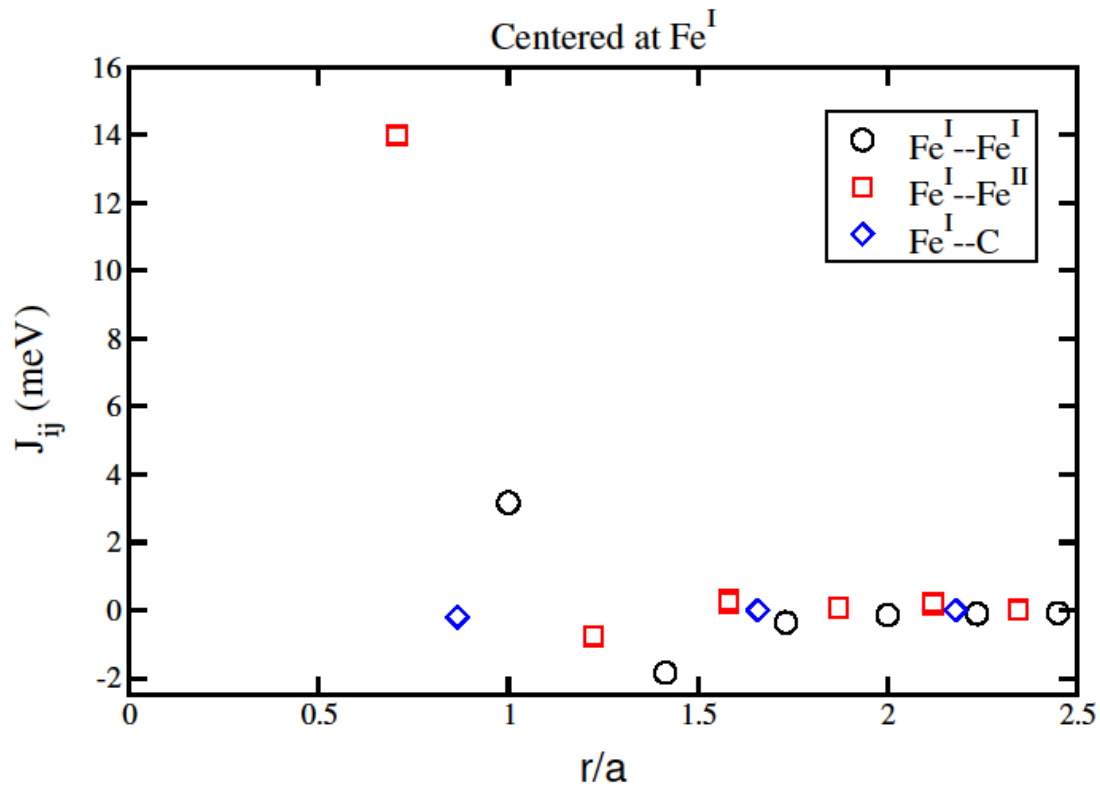
Cela suit un motif de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) rappelant les interactions magnétiques, entre les spins localisés dans les composés de fermions lourds, portée par les électrons de conduction dont le vecteur d'onde de Fermi détermine la période des oscillations. C'est en effet à prévoir étant donné que nous avons dans notre système des moments magnétiques assez localisés dans un bain d' électrons de conduction.

Les effets du désordre ont été étudiés dans le cadre du formalisme CPA où les vraies sites d'occupation aléatoire et la symétrie translationnelle brisée sont tenues en compte. Les effets du désordre ne peuvent pas être étudiés correctement dans la méthode de la supercellule utilisée dans certaines méthodes basées sur les fonctions d'ondes numérisées comme dans le cas du code SIESTA. En effet, cela est dû à deux raisons :

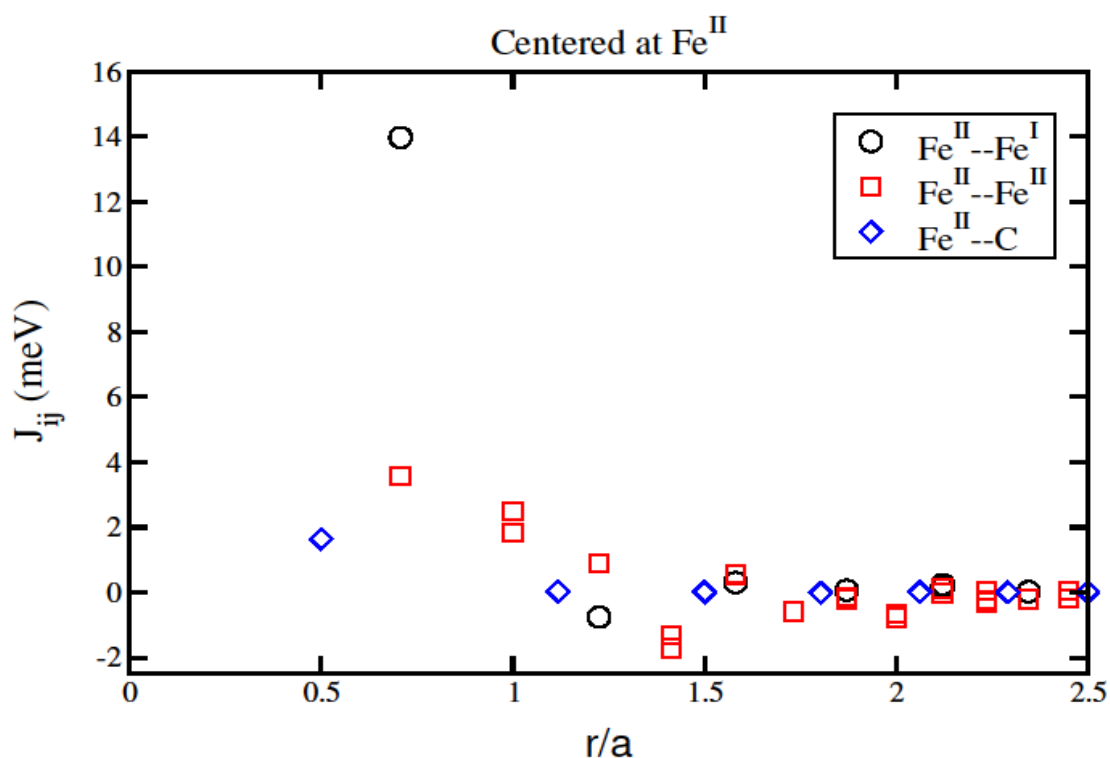
(a) L'utilisation d'une supercellule signifie que nous avons toujours une symétrie de translation bien qu'artificielle.

(b) On ne peut simuler qu'un nombre limité de concentrations fractionnaires, qui, dans le cas de sites vacants par exemple, elles ne peuvent correspondre à aucun système physiquement réaliste.

La présence de désordre chimique et non la stœchiométrie peut être le résultat de processus contrôlés tels que le mélange d'espèces au début du processus de fabrication, la trempe thermique, l'irradiation ionique ou processus incontrôlés tels que le dépôt sur des matériaux de substrats rugueux et le vieillissement dû à la diffusion ionique.



**Figure III. 5 :** Paramètres de couplage d'échange magnétique  $J_{ij}$  en fonction de la distance dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Les couches atomiques voisines sont centrées sur Fe<sup>I</sup>. Sur l'axe horizontal  $r/a$  est la distance interatomique en unités du paramètre de réseau  $a$ .



**Figure III. 6 :** Paramètres de couplage d'échange magnétique  $J_{ij}$  en fonction de la distance dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Les couches atomiques voisines sont centrées sur Fe<sup>II</sup>. Sur l'axe horizontal  $r/a$  est la distance interatomique en unités du paramètre de réseau  $a$ .

Nous rapportons dans le tableau III.4 les moments magnétiques calculés pour quatre systèmes :  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> et  $\gamma'$ -(Fe<sub>0.95</sub>)<sub>4</sub>C obtenus en utilisant le code SPR-KKR [11]. Dans le champ moyen correspondant, des températures de Curie sont également calculées. Nous avertissons le lecteur que nous avons utilisé le paramètre de réseau à l'équilibre de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (3.81 Å) comme approximation du paramètre de réseau pour  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> et  $\gamma'$ -(Fe<sub>0.95</sub>)<sub>4</sub>C uniquement dans le but de comparer les propriétés magnétiques ; un calcul plus précis donnerait des constantes de réseau légèrement différentes. Il est intéressant de noter comment le désordre affecte les propriétés magnétiques de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C étudié dans ce travail. Bien que l'amplitude des moments magnétiques ainsi que les paramètres d'échange (non représentés) sont peu affectés par le désordre, l'effet sur la température de Curie est important. Il semblerait d'abord contrairement à ce qui est attendu que les paramètres d'échange restent approximativement identiques à leurs valeurs dans la phase ordonnée, alors que les températures de Curie diminuent sensiblement dans les phases désordonnées. Cependant, lorsque on tient compte du désordre, surtout

lorsque les lacunes de Fe sont présentes, c'est-à-dire les liens brisés entre les spins, on peut voir comment cela affecte  $T_C$  même si les paramètres d'échange sont fixes. Dans ce cas, un atome de Fe donné est entouré en moyenne par moins d'atomes de Fe que dans le cas idéal. La température de Curie va dépendre en effet de la grandeur de ces paramètres d'échange, du nombre des atomes voisins, et aussi sur le caractère aléatoire de leur diffusion. Notons aussi que même lorsque le désordre se limite au site non magnétique, occupé la moitié du temps par C et l'autre moitié par N dans notre cas, la température de Curie est toujours inférieure à celle des composés mères,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Système	$a(\text{Å})$	$m_{\text{FeI}} (\mu_B)$	$m_{\text{FeII}} (\mu_B)$	$T_C$ (K)
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C	3.81	2.97	1.73	801
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	3.81	2.86(2.91)	2.25(2.21)	941(995)
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C <sub>0.5</sub> N <sub>0.5</sub>	3.81	2.92	1.83	699
$\gamma'$ -(Fe <sub>0.95</sub> ) <sub>4</sub> C	3.81	3.00	1.73	331

**Tableau III. 4 :** Moments magnétiques calculés  $m_{\text{FeI}}$ ,  $m_{\text{FeII}}$  et température de Curie de champ moyen  $T_C$  au paramètre de réseau donné  $a$  dans le formalisme KKR.

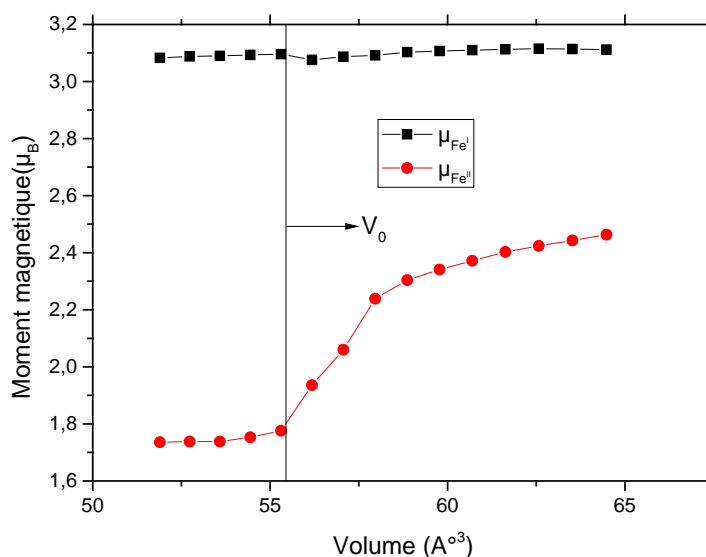
Les résultats de champ moyen obtenus dans la Réf.[24] sont inclus entre parenthèses pour  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Nous avons utilisé le paramètre d'équilibre du réseau de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (3.81 Å) comme paramètre approximatif pour les deux derniers systèmes.

#### III.4.4. Les effets magnétovolumiques dans $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C

Dans la figure III.7, nous avons montré l'effet magnétovolumique de la phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Le volume cellulaire unitaire à l'équilibre pour ce composé est de 55.31 Å<sup>3</sup>. Les moments magnétiques atomiques des atomes de Fe<sup>I</sup> atteignent la saturation pour des volumes supérieurs à celui d'équilibre pour le composé, et pour les volumes

inférieurs à celui d'équilibre, ces moments magnétiques augmentent avec le volume. Pour les moments magnétiques de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , ils augmentent avec le volume de cette phase. Comme indiqué dans [25], pour un faible volume nous avons un faible moment et pour un grand volume nous avons un moment élevé dans les deux sites de fer  $\text{Fe}^{\text{I}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et ça on peut le remarquer pour  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$ .

Comme mentionné dans [25], l'environnement chimique est responsable de la différence des moments magnétiques pour les deux types d'ions métalliques ( $\text{Fe}^{\text{I}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ). En effet  $\text{Fe}^{\text{I}}$  est à une distance de  $\frac{\sqrt{3}}{2} a$  du carbone et l'autre atome  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est à une distance de  $\frac{1}{2} a$ . L'atome  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est plus sensible à la présence du carbone voisin que ne l'est  $\text{Fe}^{\text{I}}$ . Par conséquent,  $\text{Fe}^{\text{I}}$  conserve son caractère comme dans le composé parent  $\gamma$ -Fe [23]. Les distances que nous avons calculé Fe-B, Fe-C et Fe-N sont de 1.95 Å, 1.91 Å, 1.93 Å respectivement avec la distance Fe-C étant la plus petite. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans [16].



**Figure III. 7 :** Effets magnétovolumiques du composé  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  massif. La ligne verticale  $V_0$  représente le volume à l'équilibre.

### III.5. Le composé Fe<sub>3</sub>C-hexagonale

Dans ce qui va suivre nous allons procéder à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de la phase Fe<sub>3</sub>C-hexagonale.

#### III.5.1. Introduction

Lorsque les aciers sont soumis à des gaz carbonés tels que CH<sub>4</sub> ou CO, une carburation [26] ou un poudrage métallique [27] peut se produire. Le CO se dissocie facilement dans les aciers et forme des carbures. Jiang et al. [28] ont étudié l'adsorption et la diffusion des atomes de carbone sur les surfaces Fe(110) et Fe(100) en utilisant les premiers principes. Ils prédisent que la formation du graphite sera plus favorable sur les surfaces de Fe(110) recouvertes de C que sur les surfaces de Fe(100) recouvertes de C.

Les carbures de fer comme la cémentite Fe<sub>3</sub>C ont été étudiés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19,29-30]. Peu de travaux ont été rapportés sur la structure de Fe<sub>3</sub>C-hexagonale. Lv et al. [31] ont rapporté les propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques du Fe<sub>3</sub>C dans ses phases cémentite et hexagonale, et ils concluent que les deux matériaux sont des carbures métalliques forts. Les liaisons de Fe<sub>3</sub>C sont des mélanges de trois types: métalliques, covalentes et ioniques.

#### III.5.2. Paramètres de calcul

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du code ab initio SIESTA qui implémente la théorie de la fonctionnelle de la densité [7]. Nous avons utilisé la version Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) polarisée en spin [8] de l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Nous avons utilisé des pseudopotentiels avec la paramétrisation de Trouiller-Martins [9], où les électrons du cœur sont décrits par des pseudopotentiels conservant la norme. Les pseudopotentiels ont été générés à l'aide des configurations de valence correspondant à 4 s<sup>1</sup>4p<sup>0</sup> 3d<sup>7</sup> pour Fe et 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> pour C. Les orbitales de Kohn-Sham ont été développées dans des ensembles de bases numériques pseudo-atomiques à double polarisation zêta (DZP). Un mesh cut-off de 537.31 Ry a été utilisé pour la discrétisation de l'espace réel, ainsi qu'une grille Monkhorst-Pack 15x15x15 [10] pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Des optimisations géométriques ont été

effectuées en utilisant la méthode du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces agissant sur les atomes soient inférieures à 0.06 eV/Å. Les atomes sont complètement relaxés.

### III.5.3. Résultats et discussion

La structure du Fe<sub>3</sub>C-hexagonale est représentée dans la figure III.8. Cette structure est hexagonale avec les paramètres de réseau:  $a = b = 4.77 \text{ \AA}$  et  $c = 4.35 \text{ \AA}$  et le groupe d'espace P6322 (S.G. No. 182) [32, 33] . Il y a 8 atomes dans la cellule conventionnelle : 2 atomes de carbone et 6 atomes de fer (voir la figure III.8). La petite sphère représente l'atome de carbone et les grandes représentent les atomes de fer.

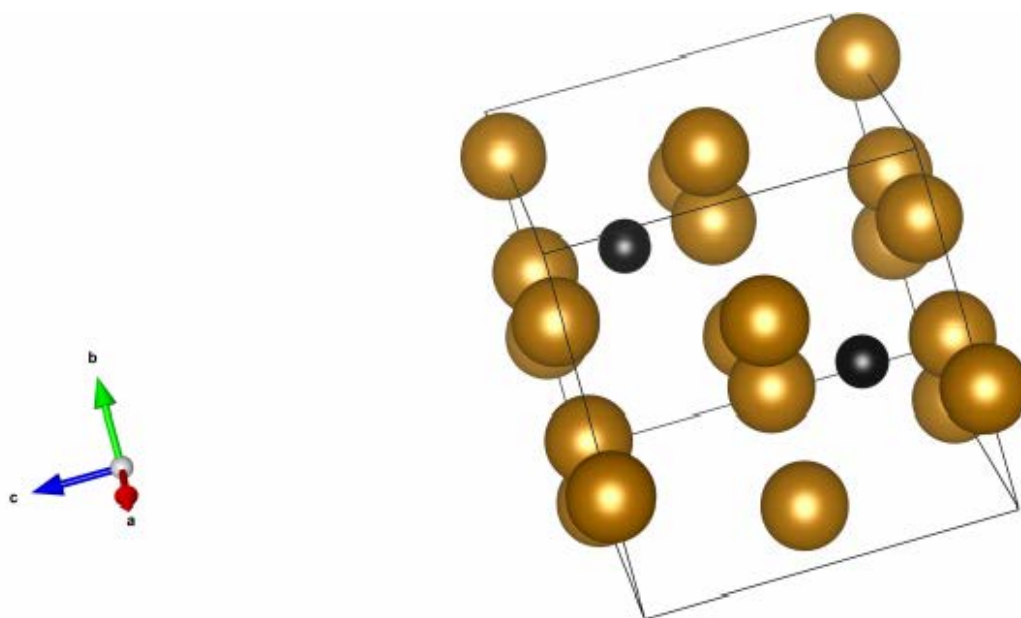
Lorsque les atomes sont totalement relaxés, nous obtenons les paramètres de réseau qui sont les suivants :  $a = b = 4.73 \text{ \AA}$  et  $c = 4.38 \text{ \AA}$ . Ces paramètres sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et celles d'autres travaux antérieurs. Comme indiqué dans le tableau III.5. Tous nos calculs sont effectués en utilisant ces paramètres optimisés pour l'état ferromagnétique de Fe<sub>3</sub>C-hexagonale. En ajustant l'énergie en fonction du volume avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan, nous obtenons un module de compressibilité de 318.09 GPa et une dérivée du module de compressibilité de 6.22. En comparaison [31] trouvent 200.9 GPa.

Paramètres de maille calculés (ce travail)	autres travaux
$a = b = 4.73 \text{ \AA}$	$a = b = 4.77 \text{ \AA}$ [32, 33], $4.64 \text{ \AA}$ [31]
$c = 4.38 \text{ \AA}$	$c = 4.35 \text{ \AA}$ [32, 33], $4.31 \text{ \AA}$ [31]

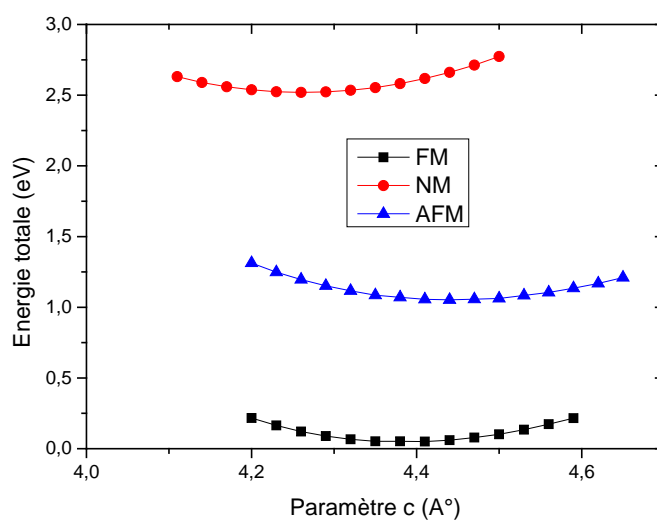
**Tableau III. 5 :** Paramètres de maille de Fe<sub>3</sub>C-hexagonale

Dans la figure III.9, nous traçons l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau  $c$  pour les trois phases Fe<sub>3</sub>C-hexagonale: non magnétique (NM),

ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AF). Nous pouvons voir que l'énergie est de loin celle de l'état ferromagnétique, donc l'état fondamental de ce composé est l'état ferromagnétique (FM). Toutes les propriétés électroniques et magnétiques ont été étudiés pour la phase  $\text{Fe}_3\text{C}$ -hexagonale ferromagnétique.



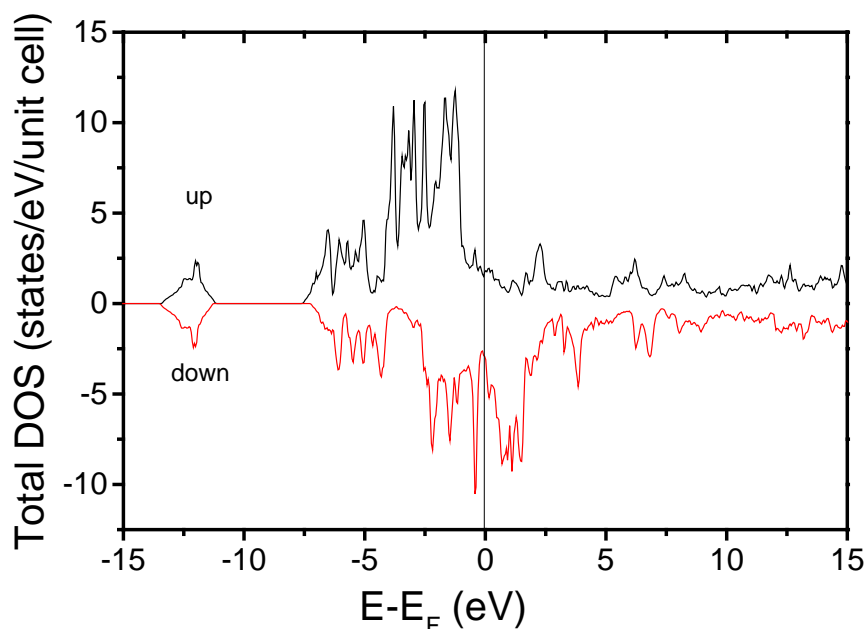
**Figure III. 8 :** Cellule élémentaire de  $\text{Fe}_3\text{C}$ -hexagonale. La petite sphère représente l'atome de carbone et la grande celle de l'atome de fer.



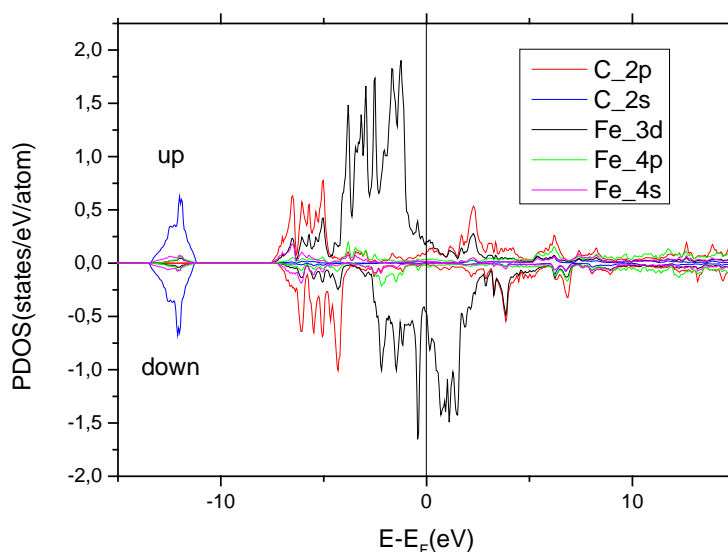
**Figure III. 9 :** Energie totale en fonction du paramètre de maille c de  $\text{Fe}_3\text{C}$ -hexagonale. FM pour ferromagnétique, NM pour non-magnétique et AFM pour antiferromagnétique

### III.5.3.1. Propriétés électroniques

La figure III.10 montre la densité d'états totale de  $\text{Fe}_3\text{C}$ -hexagonale-FM où le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Comme on peut le voir sur ce graphique, la densité d'états est composée de deux parties : l'une comprise entre -14 eV et -12 eV et l'autre comprise entre -7.5 eV et 15 eV. La plupart des spin up se situent en dessous du niveau de Fermi. Ce niveau passe par le milieu des états de spin down. Il est intéressant de voir la contribution de chacune des orbitales s, p et d du fer et des orbitales s et p du carbone. Pour cela nous traçons dans la figure III.11 la densité d'états partielle (PDOS) de ce composé. Comme on peut le voir sur cette figure III.11 où le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies, cette première partie de la densité d'états est l'hybridation de toutes les orbitales s, p et d du fer et s et p du carbone mais la plus grande contribution est l'orbitale 2s du carbone. La deuxième partie peut être vue comme des parties : l'une comprise entre -7.5 eV et -4 eV est l'hybridation des orbitales s, p et d du fer et des s et p du carbone mais celle qui y contribue le plus est les orbitales p du carbone. La seconde partie comprise entre -4 eV et 2 eV est majoritairement apportée par les orbitales d du fer et près du niveau de Fermi les états sont des orbitales 3d du fer.



**Figure III. 10 :** Densité d'états totale de  $\text{Fe}_3\text{C}$ -hexagonale. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.



**Figure III. 11** : Densité d'états partielle (PDOS) de Fe<sub>3</sub>C-hexagonale. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.

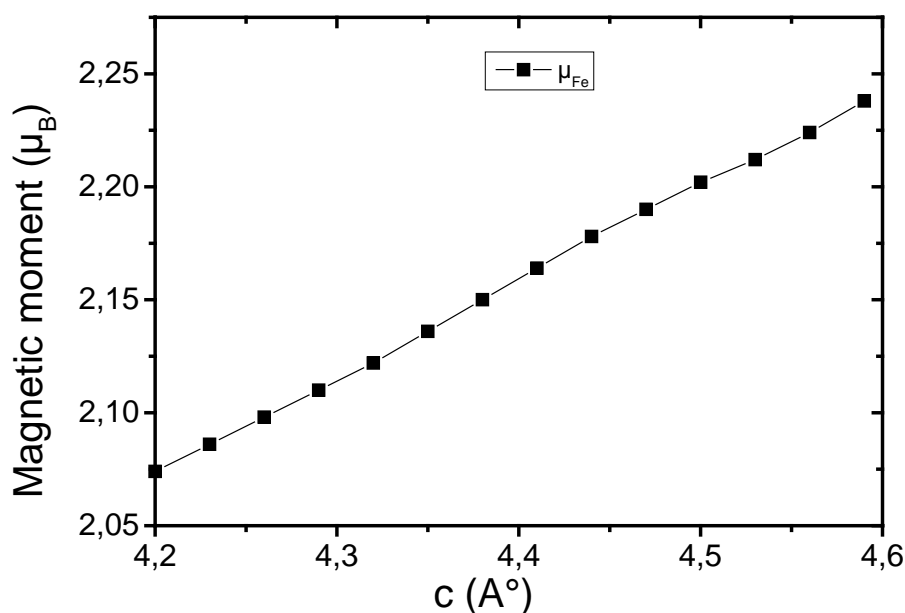
### III.5.3.2. Propriétés magnétiques

Dans le tableau III.6, nous présentons la charge  $Q$  et le moment magnétique  $M_s$  et la densité au niveau de Fermi  $N(E_F)$  pour l'état magnétique Fe<sub>3</sub>C-hexagonale. Comme nous pouvons le voir, le moment magnétique de ce composé est de  $2.15 \mu_B$  pour les atomes de fer et de  $-0.194 \mu_B$  pour les atomes de carbone. Nos résultats sont similaires à ceux obtenus dans d'autres travaux rapportés dans la référence [31] (voir tableau III.6). On peut voir clairement que l'aimantation provient principalement de l'orbitale  $3d$  du fer.

Dans la figure III.12, nous avons montré le moment magnétique de Fe<sub>3</sub>C-hexagonale en fonction du paramètre  $c$  (nous avons fixé les paramètres  $a=b= 4.767 \text{ \AA}$  et nous avons fait varier le paramètre  $c$  de  $4.20 \text{ \AA}$  jusqu'à  $c=4.59 \text{ \AA}$ ). Comme on peut le voir sur ce graphique, le moment magnétique de Fe<sub>3</sub>C-hexagonale augmente avec le paramètre de maille  $c$  (ou avec le volume) comme observé pour les autres matériaux [25,34-35].

Fe <sub>3</sub> C-hexagonale (ce travail)		Réf. [31]
Fe Q <sub>+</sub> (spin up)		
s	0.344	0.197
p	0.346	0.338
d	4.401	4.403
sum	5.091	4.938
Fe Q <sub>-</sub> (spin down)		
s	0.366	0.202
p	0.405	0.411
d	2.171	2.247
sum	2.942	2.860
Q=Q <sub>+</sub> +Q <sub>-</sub>	8.033	7.798
M <sub>s</sub> =Q <sub>+</sub> -Q <sub>-</sub>	2.149	2.078
C Q <sub>+</sub> (spin up)		
s	0.564	0.741
p	1.291	1.511
sum	1.855	2.252
C Q <sub>-</sub> (spin down)		
s	0.576	0.766
p	1.473	1.730
sum	2.049	2.496
Q=Q <sub>+</sub> +Q <sub>-</sub>	3.904	4.748
M <sub>s</sub> =Q <sub>+</sub> -Q <sub>-</sub>	-0.194	-0.244
N(E <sub>F</sub> ) up	1.82	2.137
N(E <sub>F</sub> ) down	3.11	4.572
N(E <sub>F</sub> ) total	4.93	6.709

**Tableau III. 6 :** Propriétés magnétiques Fe<sub>3</sub>C-hexagonale où Q est la charge, M<sub>s</sub> est le moment magnétique et N(E<sub>F</sub>) est la densité au niveau de Fermi.



**Figure III. 12 :** Moment magnétique en fonction du paramètre  $c$  de  $\text{Fe}_3\text{C}$ -hexagonale

### III.5.3.3. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du carbure de fer  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  a été étudié en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité via le code de calcul Siesta. A titre de comparaison, nous avons comparé les propriétés de ce composé avec le nitrure de fer  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  et le borure de fer  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{B}$ . Nous avons déterminé le module de compressibilité ainsi que sa dérivée du carbure de fer  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$ , son paramètre de maille à l'équilibre et ses moments magnétiques pour les deux types de fer et le carbone. Les résultats obtenus sont tous en bonne corrélation avec les résultats déjà publiés. Avec le code de calcul SPR-KKR nous avons calculé les constantes d'échange entre les différents moments magnétiques présents. Nous avons aussi déterminé la température de Curie de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  et étudié l'effet du désordre sur la température de Curie.

La structure de  $\text{Fe}_3\text{C}$  dans sa phase hexagonale a été étudiée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les propriétés électroniques de ce matériau sont caractérisées par le fait que les états de spin up, constitués principalement d'orbitales  $d$  du fer, sont presque complètement remplis. Nous constatons également que les orbitales  $d$  du fer contribuent à des moments

magnétiques d'environ  $2.15 \mu_B$ . C'est la contribution majeure à l'aimantation car les atomes de carbone ont un très petit moment magnétique. De l'effet magnétovolumique, nous pouvons conclure que le moment magnétique de  $Fe_3C$ -hexagonale augmente avec le volume.

### III.6. Références bibliographiques

- [1] Q. Lu , M. Xie , G. Han , B. Zheng , Y. Song , J. Qiang , X. Wang , Z. Wu , P. Yan , W. Liu , Controllable synthesis of  $\gamma'$ - $Fe_4N$  via prolonged high vacuum magnetic annealing of deposited Fe–N thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 474, 76 (2019).
- [2] S. Atiq; H.S Ko; S. A Siddiqi; S.C Shin, Effect of epitaxy and lattice mismatch on saturation magnetization of  $\gamma'$ - $Fe_4N$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 92, 222507 (2008).
- [3] I. Dirba , M.B Yazdi , A. Radetinac , P. Komissinskiy , S. Flege , O. Gutfleish, L. Alff , Growth, structure, and magnetic properties of  $\gamma'$ - $Fe_4N$  thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 379, 151 (2015).
- [4] Seema , M. Gupta , J. Stahn, Magnetization of  $Fe_4N$  thin films: Suppression of interfacial intermixing using buffer layers, *J. Magn. Magn. Mater.* 507,166806 (2020).
- [5] Seema , A. Tayal , P. Gupta , S. Chakravarty , M. Gupta, Thickness-dependent structural and magnetic properties of  $Fe_4N$  thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 563, 169999 (2022).
- [6] R. Gubo, P. Ren, D. G. Rodriguez, X. Yu, T. Zhang, X. Wen, Y. Yang, Y.W. Li, J.W. Niemantsverdriet, and C.J. Weststrate, Atomistic Understanding of the Formation, Structure, and Decomposition of an  $Fe_4C$  Iron Carbide Phase on a Copper Substrate, *J. Phys. Chem. C* 127, 12811 (2023).
- [7] P. Ordejon, E. Artacho, J.M. Soler, Self-consistent order-n density functional calculation for very larger systems, *Phys. Rev. B* 53, 10441 (1996).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [9] N. Trouiller, J. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculation, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [10] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [11] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, Calculating condensed matter properties

- using the KKR-Green's function method—recent developments and applications, Rep. Progr. Phys. 74, 096501(2011).
- [12] B.Q. Wei, M. Shima, R. Pati, S.K. Nayak, D.J. Singh, R. Ma, Y. Li, Y. Bando, S. Nasu, P. Ajayan, Room-temperature ferromagnetism in doped face-centered cubic Fe nanoparticles, Small 6, 804 (2006).
- [13] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [14] F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [15] A.V.D. Santos, M.I. da Costa, C.A. Kuhnen, Electronic structure and magnetic properties of Fe<sub>4</sub>C, J. Magn. Magn. Mater. 166, 223 (1997).
- [16] Z.Q. Lv, Y. Gao, S.H. Sun, M.G. Qv, Z.H. Wang, Z.P. Shi, W.T. Fu, Electronic, magnetic and elastic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>X (X=B/C/N) from density functional theory calculations, J. Magn. Magn. Mater. 333, 39 (2013).
- [17] E.L.P. y biancá, J. Desimoni, N.E. Christensen, Electronic structure of fcc-Fe<sub>n</sub>X (X=C,N; n=4,8) alloys, Phys. B 354, 341 (2004).
- [18] G.-X. Zhang, A.M. Reilly, A. Tkatchenko, M. Scheffler, Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids, New J. Phys. 20, 063020 (2018) .
- [19] W.C. Chiou, E.A. Carter, Structure and stability of Fe<sub>3</sub>C-cementite surfaces from first principles, Surf. Sci. 530, 87 (2003).
- [20] S. Matar, P. Mohn, G. Demazeau, B. Siberchicot, The calculated electronic and magnetic structures of Fe<sub>4</sub>N and Mn<sub>4</sub>N, J. Phys. France 49, 1761 (1988).
- [21] A. R. Williams, R. Zeller, V. L. Moruzzi, C. D. Gelatt, Jr., J. Kubler, Covalent magnetism: An alternative to the stoner model, J. Appl. Phys. 52, 2067 (1981).
- [22] E. Sasioglu, L. M. Sandratskii and P. Bruno, First-principles study of exchange interactions and Curie temperatures of half-metallic ferrimagnetic full Heusler alloys Mn<sub>2</sub>VZ (Z=Al, Ge), J. Phys.: Condens. Matter 17, 995 (2005).
- [23] Anderson P. W, Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors, Solid State Physics 14, ed F. Seitz and D. Turnbull (New York: Academic), 99–214 (1963).
- [24] M. Meinert, Exchange interactions and Curie temperatures of the tetrametal nitrides Cr<sub>4</sub>N, Mn<sub>4</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Co<sub>4</sub>N, and Ni<sub>4</sub>N, J. Phys.: Condens. Matter 28, 056006 (2016).

- [25] S. F. Matar, A. Houari, M. A. Belkhir, Ab initio studies of magnetic properties of cobalt and tetracobalt nitride  $\text{Co}_4\text{N}$ , Phys. Rev. B 75, 245109 (2007).
- [26] H. Grabke, Carburization: A High Temperature Corrosion Phenomenon, Elsevier, Amsterdam (1998).
- [27] H. Grabke, corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention, Mater. High. Temp. 17, 483 (2000).
- [28] D. E. Jiang and E. A. Carter, carbon atom adsorption on and diffusion onto Fe (110) and Fe (100) from first principles, Phys. Rev. B 71, 045402 (2005).
- [29] C. Jiang, S.G. Srivasan, A. Caro and S. A. Maloy, structural, elastic, and electronic properties of  $\text{Fe}_3\text{C}$  from first principles, J. Appl. Phys. 103, 043502 (2008).
- [30] H. I. Faraoun, Y. D. Zhang, C. Esling and H. Aourag, crystalline, electronic, and magnetic structures of  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ , and  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  from first principle calculation, J. Appl. Phys. 99, 093508 (2006).
- [31] Z. Q. Lv, F.C. Zhang, S.H. Sun, Z.H. Wang, P. Jiang, W.H. Zhang, and W. T. Fu, First-principles study on the mechanical, electronic, and magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Comp. Mater. Sci. 44, 690 (2008).
- [32] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>.
- [33] H.L. Yakel, crystal structures of stable and metastable iron-containing carbides, Inst. Met. Rev. 30, 7 (1985).
- [34] A. Houari, S. F. Matar and M. A. Belkhir, Ab initio investigation of the electronic structure and magnetic trends within equiatomic FeN, J. Magn. Mater. 312, 298 (2007).
- [35] A. Houari, S. F. Matar, M. A. Belkhir and M. Nakhl, structural stability and magnetism of FeN from first principles, Phys. Rev. B 75, 064420 (2007).

# CHAPITRE IV

PROPRIETES

ELECTRONIQUES ET

MAGNETIQUES DES

SURFACES

# CHAPITRE IV

## PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DES SURFACES

---

### IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons procédé à la validation du choix des pseudopotentiels ainsi que de la base optimisée et cela en reproduisant les résultats des propriétés électroniques et magnétiques de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C massif dont nous avons comparé les propriétés avec celles de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B.

Dans ce chapitre nous allons discuter les propriétés électroniques et magnétiques des surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001). Nous allons comparer les propriétés électroniques et magnétiques des surfaces de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B (001) et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (001).

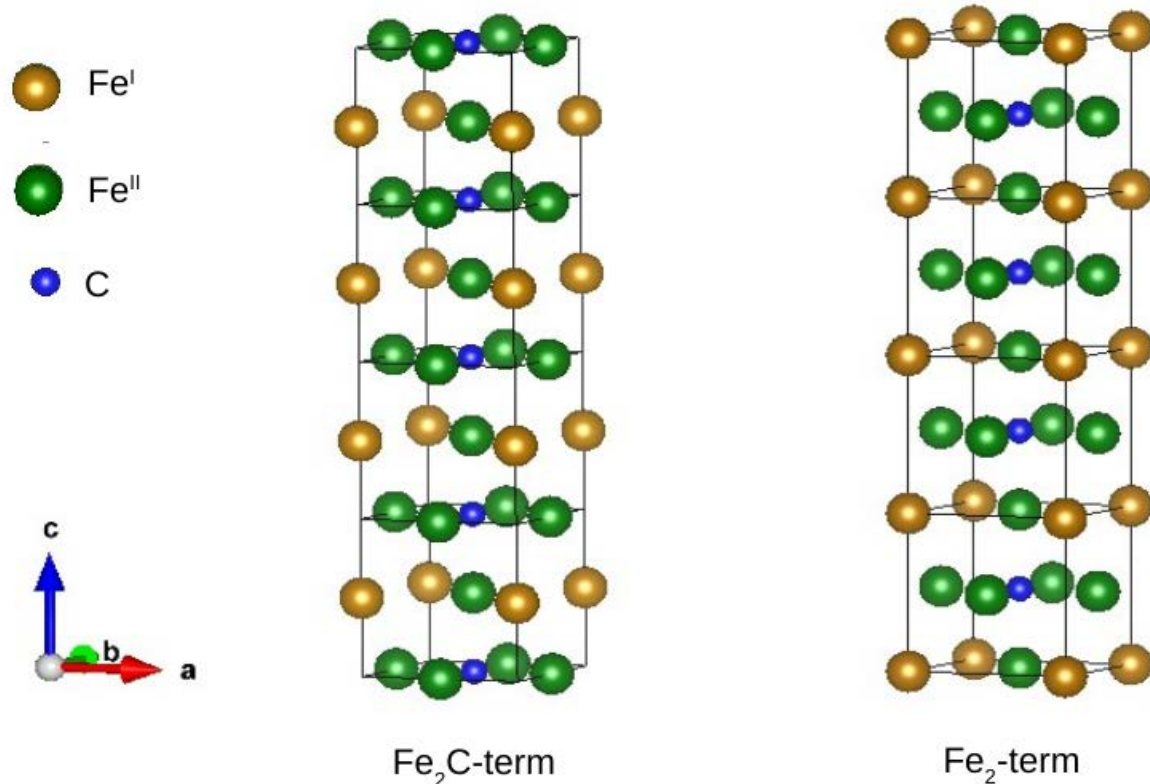
### IV.2. Structures des surfaces $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001)

Pour simuler les surfaces nous utilisons la technique des supercellules avec des feuillets (slabs) successifs, constituées d'un nombre variable de monocouches atomiques. Les feuillets sont séparés par un vide suffisamment grand pour négliger les interférences entre un feuillet et ses images générées par la périodicité imposée de translation induite dans la direction normale aux surfaces.

Nous notons que la symétrie translationnelle bidimensionnelle est valable dans les monocouches atomiques, et nous n'utilisons qu'une seule cellule unitaire dans la direction transversale. Etant donné que dans  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C massif il y a deux plans atomiques inéquivalents le long de la direction [001], les surfaces résultantes (001)

peuvent avoir les deux types de terminaisons comme le montre la Figure IV.1 : la terminaison atomique la plus externe peut être  $\text{Fe}_2$  ou  $\text{Fe}_2\text{C}$  pour une surface parfaite.

Il reste maintenant à déterminer la stabilité relative de ces deux types de surface en comparant leur énergies de surface respectives.



**Figure IV. 1** : Une représentation schématique d'un feuillet à neuf plans atomiques utilisé pour simuler des surfaces  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}(001)$ . A gauche la terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$  et à droite la terminaison  $\text{Fe}_2$ . Le vide entre les feuillets successifs n'est pas représenté.

### IV.3. Stabilité de surface et relaxation structurale

Le clivage est la capacité que possèdent certains minéraux à se fracturer selon les plans de clivage dans des directions privilégiées lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique.

Une conséquence majeure de la création de surface est la perturbation de l'équilibre entre les forces atomiques agissant sur les atomes situés sur ou près de la surface. En général, la couche atomique de surface subit plus d'attraction des couches inférieures et se déplace vers l'intérieur en conséquence. La distance entre les couches de surface et de sous-surface devient ainsi raccourcie par rapport à la distance inter-couches à l'intérieur et loin de la surface. Ces changements induisent de perturbations majeures de la structure électronique à la surface en termes de déplacement des bandes, du rétrécissement de leur largeurs, de la présence d'états de surfaces, affectent eux-mêmes fortement les propriétés magnétiques du système en termes des valeurs des moments magnétiques. Ils influent aussi sur le couplage d'échange magnétique.

A présent, nous traitons de la stabilité de la surface  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001) et de sa terminaison la plus stable énergétiquement.

Comme indiqué ci-dessus, la couche atomique de surface  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001) est soit la terminaison Fe<sub>2</sub>C ou Fe<sub>2</sub>. Évidemment, dans la réalité et en particulier pour des échantillons élaborés au laboratoire, toutes sortes de reconstructions et de réarrangements atomiques sont possibles, rendant la surface réelle différente de ces deux terminaisons Fe<sub>2</sub>C ou Fe<sub>2</sub>. Des études antérieures basées sur la DFT ont examiné la stabilité de telles surfaces d'indices de Miller faibles et ont conclu que la surface (001) est la plus stable [1]. Dans ce travail, nous considérons la surface (001) et nous examinons d'abord la stabilité relative des deux terminaisons de surface.

Une façon de définir l'énergie de surface est:

$$\gamma = (E_{slab} - n_{Fe}\mu_{Fe} - n_C\mu_C)/(2A) \quad (IV.1)$$

où  $E_{slab}$  est l'énergie totale du feuillet dans son état fondamental ;  $\mu_{Fe}$  et  $\mu_C$  sont les potentiels chimiques du fer et du carbone, respectivement ;  $n_{Fe}$  et  $n_C$  sont

respectivement les nombres d'atomes de fer et de carbone dans le feuillet ; et  $A$  est la surface du feuillet. Le problème avec cette formule est la détermination des potentiels chimiques  $\mu_{\text{Fe}}$  et  $\mu_{\text{C}}$  [2,3]. Pour résoudre ce problème , on utilise le potentiel chimique comme paramètre libre quoique borné et calculer l'énergie de surface en conséquence [3].

La méthode la plus simple donne:

$$\gamma = (E_{\text{slab}}(N) - NE_{\text{bulk}})/(2A) \quad (\text{IV.2})$$

où  $N$  est le nombre d'unités de  $\text{Fe}_4\text{C}$  dans le feuillet. Cependant, cette formule n'est utile que lorsque le feuillet est stœchiométrique, c'est-à-dire on a le même rapport entre les atomes de fer et de carbone dans le feuillet que dans le massif. Dans la situation actuelle, un feuillet stœchiométrique doit avoir à la fois deux surfaces et même si le calcul peut être effectué, le résultat de l'énergie serait une sorte de moyenne des énergies des deux surfaces respectives. Des auteurs comme Chiou et Carter [4] ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) et Deng et al. [1] ( $\text{Fe}_4\text{C}$ ) ont utilisé cette formule, même si elle n'est pas valide comme déjà mentionné, mais avec une signification différente donnée à l'énergie du feuillet  $E_{\text{slab}}$ . Du fait qu'on a un nombre entier de cellules unitaires dans le massif, leurs feuillets peuvent avoir n'importe quel des deux terminaisons ; et ils ne relâchent alors que quelques couches atomiques près de la surface et sur un seul côté du feuillet. Il s'avère donc ce qu'ils calculent est juste l'énergie de relaxation, qui, comme nous le verrons ensuite n'est pas la même que l'énergie de surface.

Encore, une autre méthode physiquement plus significative, qui est une variante de la précédente, est d'obtenir l'énergie de surface, consiste à l'écrire comme une somme de deux contributions [5,6], à savoir l'énergie de clivage  $E_{\text{cliv.}}$  et l'énergie de relaxation  $E_{\text{rel.}}$ :

$$\gamma = (E_{\text{cliv.}} + E_{\text{rel.}})/A \quad (\text{IV.3})$$

où  $A$  est la surface du feuillet. L'énergie de clivage, contribution positive, est la différence de deux énergies totales :

$$E_{\text{cliv.}} = E_{\text{unrel.}}(N) - NE_{\text{bulk}} \quad (\text{IV.4})$$

où  $E_{\text{unrel.}}(N)$  est l'énergie totale d'un feuillet de  $N$  cellules unitaires sans aucune relaxation de surface des positions atomiques, et  $E_{\text{bulk}}$  est l'énergie d'une cellule

unitaire du massif. Nous réitérons que pour que le feuillet soit constituée d'un nombre entier ( $N$ ) de cellules unitaires, elle doit avoir les deux terminaisons de types différentes. On doit avoir des feuillets de 10 couches atomiques: c'est-à-dire pour le feuillet de 9 couches de terminaison  $Fe_2C$  on lui ajoute un plan atomique  $Fe_2$  et pour le feuillet de 9 couches de terminaison  $Fe_2$  on lui ajoute un plan atomique  $Fe_2C$ .

L'énergie de relaxation d'autre part, qui est une quantité négative, est obtenue en relaxant chaque côté du feuillet tout en maintenant l'autre non relaxé si le feuillet a les deux types de terminaisons. On peut également la calculer à partir de la relaxation d'un feuillet ne contenant qu'un seul type de terminaison. La stabilité relative dans le cas de la surface  $\gamma'$ - $Fe_4C(001)$  est alors juste la différence entre les deux énergies de relaxation, l'énergie de clivage étant commune aux deux terminaisons :

$$\gamma(Fe_2C) - \gamma(Fe_2) = (E_{rel.}(Fe_2C) - E_{rel.}(Fe_2))/A \quad (IV.5)$$

En utilisant un feuillet à dix couches ( $N = 5$ ), nous avons trouvé que l'énergie de clivage est de:  $E_{cliv.} = 2.163$  eV. Les énergies de relaxation des deux terminaisons sont:  $E_{rel.}(Fe_2C) = -0.346$  eV et  $E_{rel.}(Fe_2) = -0.115$  eV. En utilisant cette méthode, nous avons trouvé que les énergies de surface sont  $\gamma(Fe_2C) = 0.781$  J/m<sup>2</sup> et  $\gamma(Fe_2) = 0.88$  J/m<sup>2</sup>. L'énergie de surface de la terminaison  $Fe_2C$  est inférieure de 0.099 J/m<sup>2</sup> à celle de la terminaison  $Fe_2$ , ce qui signifie que la terminaison  $Fe_2C$  est la plus stable. En comparaison, Deng et al. [1] trouvent  $\gamma(Fe_2) = 2.385$  J/m<sup>2</sup> et  $\gamma(Fe_2C) = 2.223$  J/m<sup>2</sup>, soit une différence de 0.162 J/m<sup>2</sup>. Un travail expérimental récent [7] a été réalisé où le composé  $\gamma'$ - $Fe_4C$  a été déposé sur un substrat de cuivre Cu(100) et montre que la terminaison la plus stable est  $Fe_2C$ . Nos résultats sont également en accord avec ceux de Zheng et al. [8] qui ont trouvé que les atomes de carbone migrent de préférence vers la surface en petites nanoparticules de Fe-C.

#### **IV.4. Propriétés électroniques et magnétiques des surfaces $\gamma'$ - $Fe_4C(001)$**

Afin d'apprécier les changements apportés par la surface à la structure électronique de  $\gamma'$ - $Fe_4C$ , nous considérons la distribution des niveaux d'énergie électronique. Sur la figure IV.2, nous avons représenté la densité partielle d'état

(PDOS) du massif où la contribution de  $Fe^I$  est omise afin de faciliter la comparaison avec la PDOS obtenue à partir des calculs de surface. Pour tester la convergence des calculs par rapport au nombre de couches, nous avons tracé sur la figure IV.3, la PDOS de la couche centrale du feuillet à 9 couches. On constate que les PDOS tracées dans les figures IV.2 et IV.3 sont en effet quasiment identiques. Lorsque des différences mineures apparaissent, elles sont attribuables à l'échantillonnage des zones de Brillouin respectives.

La PDOS de surface du feuillet à 9 couches est illustrée sur la figure IV.4. Par rapport à la PDOS pour le massif, nous notons les caractéristiques habituelles associées aux changements structurels à la surface : coordination réduite et relaxation de surface. Les bandes deviennent plus étroites et des pics supplémentaires apparaissent, associés aux états de surface et de résonance. De tels changements sont illustrés par le pic juste au-dessus de l'énergie de Fermi dans la bande minoritaire  $d$  qui peut être remarqué dans la PDOS pour le massif (Fig. IV.2). L'inspection de la PDOS de surface montre clairement que le pic près du niveau de Fermi se divise en deux, avec l'apparition d'une structure à deux pics à cheval au niveau de Fermi, où un seul pic est présent légèrement au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$  dans la PDOS du massif comme illustrée sur la Fig. IV.2. Cela est dû à une séparation supplémentaire des orbitales atomiques  $d_{z^2}$  de  $d_{x^2-y^2}$  de l'orbitale  $e_g$  d'une part, et des orbitales atomiques  $d_{xy}$  de  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  du groupe  $t_{2g}$ . En effet, du fait des liaisons rompues, les orbitales aux lobes s'étendant hors de la surface, à savoir  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , sont plus affectés que les autres orbitales, ce qui les amènent à changer d'énergie et à lever la quasi-dégénérescence présente dans le massif. Un autre point à noter est la très faible densité d'état (DOS) au niveau de Fermi dans les bandes majoritaires de spin de la couche de surface. Compte tenu de la possibilité du désordre provenant de l'occupation du site dans le sous-réseau C et aussi des reconstructions atomiques à la surface, la possibilité d'ouvrir un gap dans les bandes de spin majoritaires conduisant à une demi-métallicité est très probable, du moins pour la couche de surface.

Les bandes majoritaires  $d$  de fer sont presque complètement remplies. Le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande minoritaire  $d$ . Ce sont les orbitales qui sont sensibles à la présence d'ions C voisins. En conséquence, elles forment une

forte liaison covalente avec les orbitales  $p$  du carbone, tandis que les bandes majoritaires  $d$  ne sont pas affectées. En conséquence de la grande séparation de bandes et de la liaison entre les bandes minoritaires, un moment de spin négatif est induit sur l'ion C, même si les bandes minoritaires  $p$  du carbone semblent être décalées vers le haut comme on peut le voir sur la figure IV.4.

Cette analyse se reflète dans les occupations des orbitales individuelles  $d$ . Caractéristique de la liaison entre  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et C, nous avons constaté que les orbitales minoritaires  $d$  dont les lobes pointant vers l'ion C ont des occupations légèrement plus élevées que celles dont les lobes pointant loin de l'ion C. La situation est cependant inversée en ce qui concerne les orbitales  $\text{Fe}^{\text{II}}$   $d$  majoritaires. Quant à l'ion  $\text{Fe}^{\text{I}}$ , il n'y a presque pas d'effet notable de l'ion C sur la dégénérescence de ses orbitales  $d$ .

Un résumé de la distribution des charges électroniques est présenté dans le tableau IV.1 pour le feuillet à neuf couches avec la terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Nous rapportons le nombre d'électrons sur chaque atome et pour les deux types de spin (up et down). Les charges totales sur Fe et C sont à comparer au nombre d'électrons de valence pour ces espèces atomiques : 8 pour Fe et 4 électrons pour C. De cette comparaison, on constate que sur les couches internes ainsi que dans le volume  $\text{Fe}^{\text{I}}$  perd 0,2 e ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  gagne 0,1 e, et C perd 0,1 e en moyenne. La couche de surface est une exception en ce sens que  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et C sont neutres.

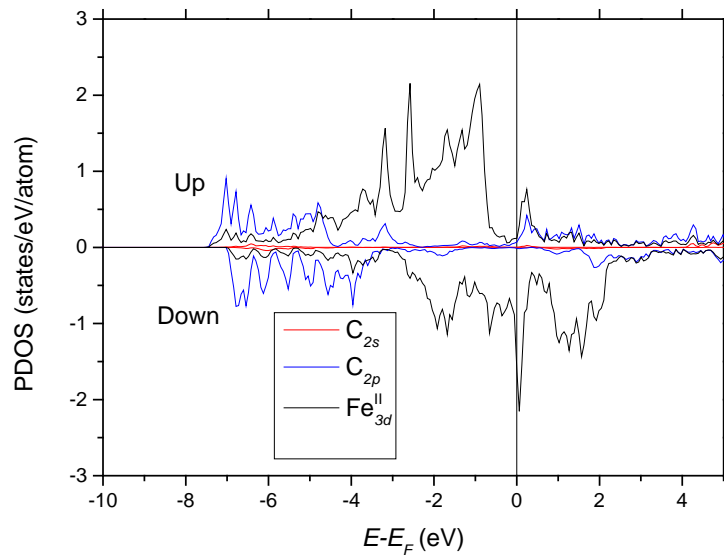
	FeI(up)	FeI(dn)	FeI(tot)	$\mu(\text{FeI})$	FeII(up)	FeII(dn)	FeII(tot)	$\mu(\text{FeII})$	C(up)	C(dn)	C(tot)	$\mu(\text{C})$
S	--	--	--	--	5.06	2.95	8.01	2.11	1.86	2.15	4.01	-0.29
S-1	5.42	2.41	7.83	3.01	5.06	3.05	8.11	2.02	--	--	--	--
S-2	--	--	--	--	4.93	3.16	8.09	1.77	1.88	2.05	3.93	-0.17
S-3	5.45	2.36	7.81	3.09	5.03	3.07	8.10	1.96	--	--	--	--
S-4	--	--	--	--	4.96	3.13	8.09	1.84	1.87	2.04	3.91	-0.18

**Tableau IV. 1** : Moments magnétiques de  $\text{Fe}^{\text{I}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et C pour les plans de surface S, de subsurface S-1 et des couches inférieures S-2, S-3 et S-4 du feuillet à neuf couches avec la terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

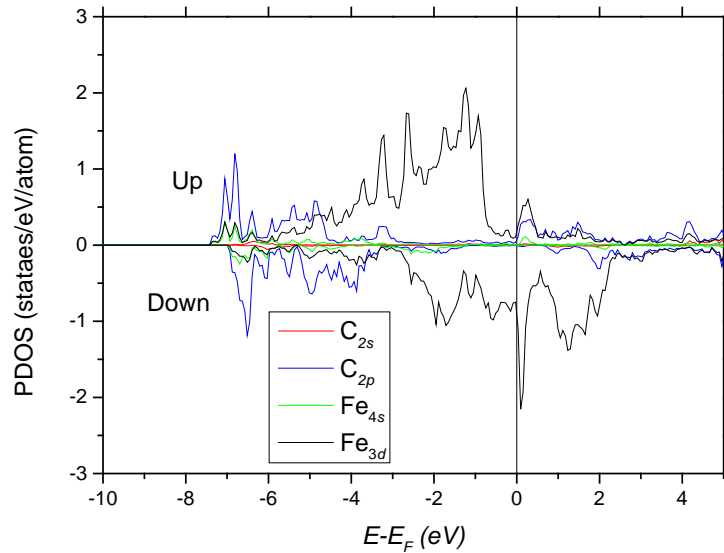
On peut comparer entre les systèmes  $\text{Fe}_4\text{N}$  pour le volume [9] et pour les surfaces [2]. Shi et al. [2] ont conclu qu'il y a un transfert d'électrons de Fe à N sans donner aucun nombre sur ce transfert. En revanche, Sifkovits et al. [9] en utilisant la DFT ont conclu qu'il y a un transfert de charge considérable de Fe vers N. Ils ont obtenu les charges ioniques pour  $\text{Fe}^{\text{I}}$  de +0.2 e, pour  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de +0.4 e et pour le N de -1.4 e. Comme on peut le remarquer, le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est plus chargé positivement que le  $\text{Fe}^{\text{I}}$ . L'azote a un électron de plus que le carbone. L'affinité électronique du carbone est de 1.26 eV [10] et celle de l'azote est de -0.07 eV [11] donc l'affinité du carbone est plus élevée. L'électron de plus de N va peupler les bandes minoritaires et donc réduire le moment magnétique. La diminution du moment  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est dû à la forte hybridation des orbitales  $d$  avec les états  $\text{N}_{\text{pz}}$ . On peut comparer les moments magnétiques de  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$  et ceux de  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{C}$ . Nous pouvons voir que les moments magnétiques dans  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{C}$  sont en moyenne plus grands que dans  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$  bien que les distances interatomiques soient presque égales dans les deux composés.

L'évolution du moment magnétique moyen des deux types d'ions Fe avec le nombre de couches formant les feuillets est montrée sur la Fig. IV.6. Nous notons que le moment moyen de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  ne varie que légèrement et reste autour de la valeur de  $3.00 \mu_{\text{B}}$ . Par contre, le moment moyen de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du feuillet. Les moments sur les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sont significatifs à la surface (environ  $2.10 \mu_{\text{B}}$ ) et sous la surface (environ  $2.00 \mu_{\text{B}}$ ) par rapport à leurs valeurs dans le massif (environ  $1.80 \mu_{\text{B}}$ ). Ces tendances ne sont pas beaucoup affectées par la relaxation de surface comme le montre le tableau IV.1 et la Fig. IV.5.

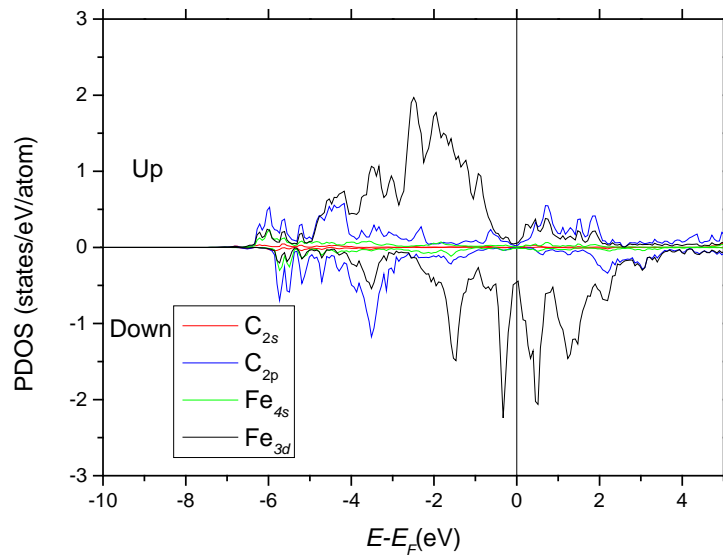
La surface avec la terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$  n'expose que les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et par conséquent leurs moments augmentent en surface et en sous-surface, tandis que les ions  $\text{Fe}^{\text{I}}$  sont moins affectés par la présence de la surface car leur environnement immédiat est moins perturbé par rapport à l'environnement éloigné.



**Figure IV. 2 :** Densité d'états partielle de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C massif, où la contribution Fe<sup>I</sup> est omise afin de faciliter la comparaison avec celle de la surface. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.



**Figure IV. 3 :** PDOS de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C au centre du feuillet avec la terminaison Fe<sub>2</sub>C (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.



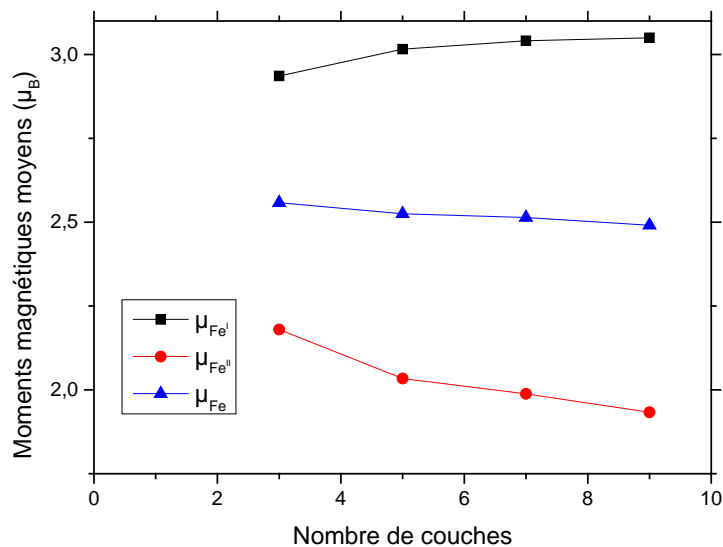
**Figure IV. 4 :** PDOS de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C à la surface du feuillet avec la terminaison Fe<sub>2</sub>C (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.

Sur la figure IV.6, on trace les moments magnétiques pour les deux types de fer (Fe<sup>I</sup> et Fe<sup>II</sup>) et pour le Fe qui est pris comme étant la moyenne entre celui de Fe<sup>I</sup> et Fe<sup>II</sup> en fonction du nombre de couches. Comme on peut le voir sur cette figure, les moments magnétiques moyens augmentent avec l'augmentation du nombre de couches pour le Fe<sup>I</sup> et nous avons l'inverse pour le Fe<sup>II</sup>. Ceci est également obtenu pour d'autres matériaux déjà étudiés [12,13]. Ces moments magnétiques ont des valeurs plus élevées que ceux en volume en raison de la coordination atomique réduite à la surface et la même tendance est observée dans les références [14,15].

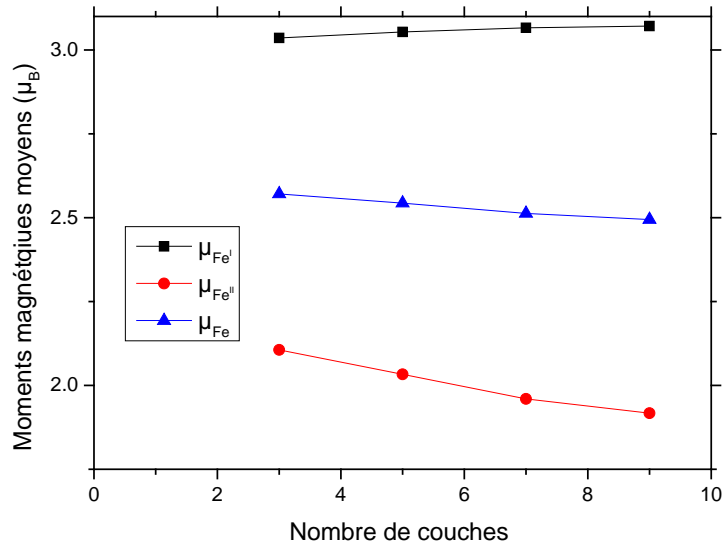
La figure IV.7 montre la variation des distances intercouches après relaxation pour des feuillets à 3, 5, 7 et 9 couches. Ici, le signe positif ou négatif du déplacement signifie qu'il est vers l'intérieur depuis la surface ou vers l'extérieur depuis la surface. La distance intercouche  $d_{ij}$  est définie comme étant la distance moyenne entre les atomes métalliques dans les couches voisines. Par conséquent,  $d_{ij}$  est calculée comme la distance moyenne pour les deux atomes de Fe dans les couches  $i$  et  $j$ , par exemple  $d_{12} = z(\text{Fe}2)_1 - \frac{1}{2}[z(\text{Fe}1)_2 + z(\text{Fe}2)_2]$  pour le feuillet de

terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$  [2]. Les distances intercouches  $d_{12}$  et  $d_{23}$  pour les feuillets à 7 couches diminuent de -6,52% (en pourcentage de la constante de réseau théorique  $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$ ) et augmentent de 0,98%, respectivement. Les valeurs pour les surfaces à 9 couches sont de -7,11% et -0,50%, respectivement. Ces valeurs négatives signifient que la couche de surface et la troisième couche des surfaces à 7 couches ou des surfaces à 9 couches se déplacent vers la deuxième couche.

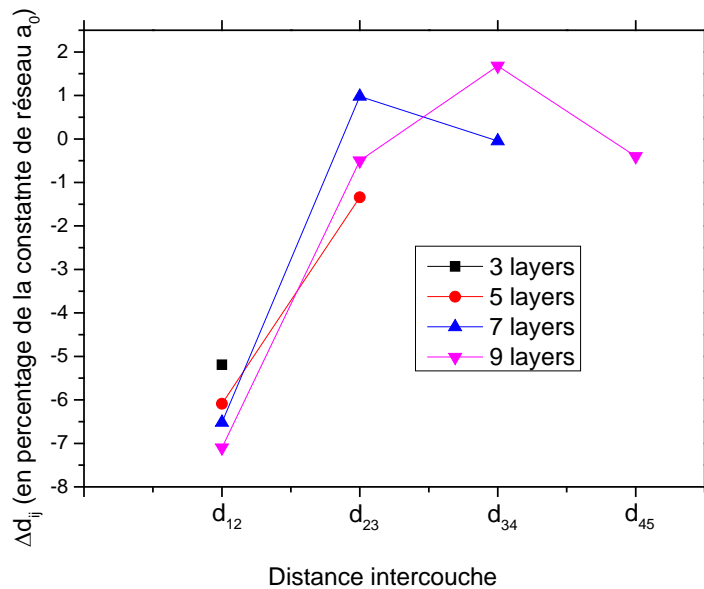
Pour le moment magnétique en fonction du nombre de couches pour le feuillet  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  de terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$  avec relaxation, la distance intercouche augmente et elle est inférieure à  $\frac{1}{2}a_0$ . Pour cette raison, le moment magnétique moyen augmente avec le nombre de couches. Dans le cas du feuillet sans relaxation, la distance intercouche est constante et égale à  $\frac{1}{2}a_0$ . Par exemple, pour le feuillet à 3 couches, nous avons 2 surfaces extérieures dont les liaisons sont pendantes du coup leurs moments magnétiques sont plus élevés et une surface au centre. La surface du centre contient des liaisons liantes dont le moment magnétique est moins élevé que celui des deux surfaces externes. Le moment magnétique est proche du moment à la surface qui est plus élevé.



**Figure IV. 5 :** Moment magnétique moyen en fonction du nombre de couches du feuillet  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  avec la terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$  avec relaxation.



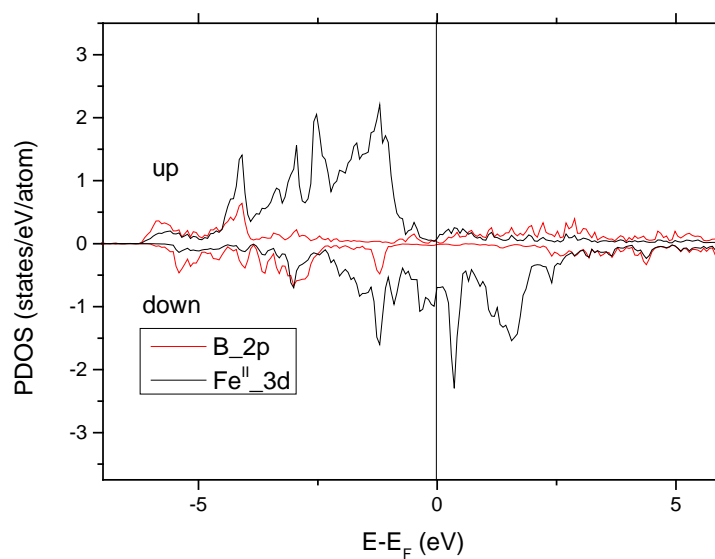
**Figure IV. 6 :** Moment magnétique moyen en fonction du nombre de couches du feuillet  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C avec la terminaison Fe<sub>2</sub>C sans relaxation.



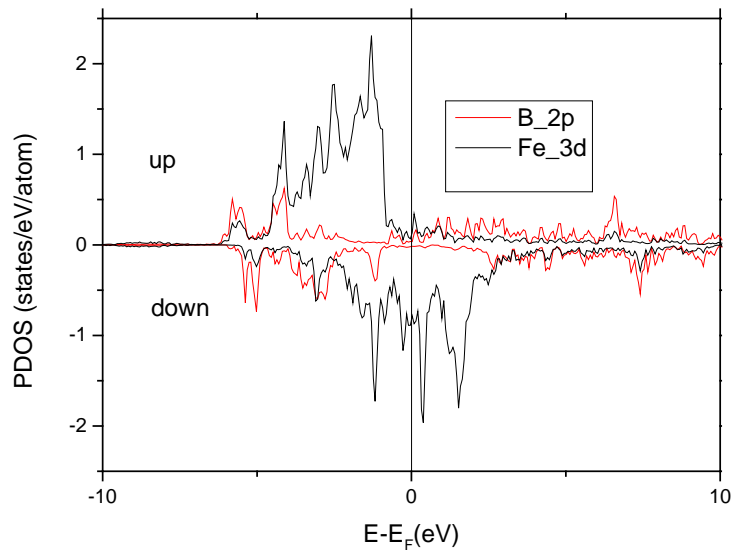
**Figure IV. 7 :** La variation des distances intercouches après relaxation pour des feuillets à 3 couches, 5 couches, 7 couches et 9 couches, respectivement. ( $\Delta d_{ij}$  est en pourcentage de la constante de réseau théorique  $a_0=3.81 \text{ \AA}$ )

### IV.5. Propriétés électroniques et magnétiques des surfaces $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B (001) et $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (001)

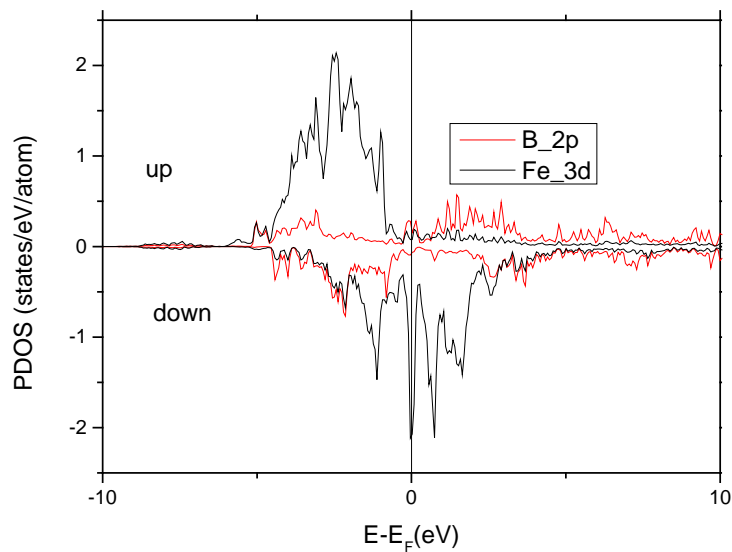
A présent nous allons discuter et comparer les résultats établis pour les surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (001) [2] où la méthode FLAPW (full-potential linearized augmented plane-wave method) qui est implémentée dans le code de calcul WIEN2K a été utilisée. Nous avons refait les calculs pour les surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (001) et comme cela nous avons pu calculer les énergies de surface. Nos résultats sur les surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B (001) qui sont obtenus en utilisant le code SIESTA est présentée.



**Figure IV. 8 :** Densité d'états partielle de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B massif, où la contribution Fe<sup>I</sup> est omise afin de faciliter la comparaison avec celle de la surface. La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.



**Figure IV. 9** : PDOS de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B au centre du feuillet avec la terminaison Fe<sub>2</sub>B (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.



**Figure IV. 10** : PDOS de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B à la surface du feuillet avec la terminaison Fe<sub>2</sub>B (9 couches). La ligne verticale à zéro correspond au niveau de Fermi, pris comme énergie de référence.

Sur les figures IV. 8, IV.9 et IV.10, nous avons tracé les PDOS du composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B massif, à l'intérieur du feuillet et à la surface du feuillet de 9 couches avec la

terminaison  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Nous pouvons remarquer que les PDOS du massif et à l'intérieur du feuillet sont presque les mêmes et s'il ya de petites différences elles sont dues à l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin. On peut aussi remarqué que les états du spin up majoritaire sont tous rempli. Pour le spin down le niveau de Fermi est au milieu des spin minoritaires. Pour la PDOS de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{B}$  à la surface du feuillet à 9 couches avec la terminaison  $\text{Fe}_2\text{B}$ , on remarque la présence d'un pic situé juste au niveau de Fermi.

Pour l'étude de la stabilité de surfaces, on a trouvé que la surface de terminaison  $\text{Fe}_2\text{C}$  est la plus stable énergétiquement pour le composé  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$ . Pour les composés  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{B}$  et  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  on a trouvé les énergies de clivage et de relaxation des deux terminaisons comme suit:

Pour le composé  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{B}$

En utilisant un feuillet à dix couches ( $N = 5$ ), nous avons trouvé que l'énergie de clivage est de:  $E_{\text{cliv.}} = 2.422$  eV. Les énergies de relaxation des deux terminaisons sont:  $E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2\text{B}) = -0.739$  eV et  $E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2) = -0.387$ eV. En utilisant cette méthode, nous avons trouvé que les énergies de surface sont  $\gamma(\text{Fe}_2\text{B}) = 0.694$  J/m<sup>2</sup> et  $\gamma(\text{Fe}_2) = 0.839$  J/m<sup>2</sup>. L'énergie de surface de la terminaison  $\text{Fe}_2\text{B}$  est inférieure de 0.145 J/m<sup>2</sup> à celle de la terminaison  $\text{Fe}_2$ , ce qui signifie que la terminaison  $\text{Fe}_2\text{B}$  est la plus stable énergétiquement.

Pour le composé  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$

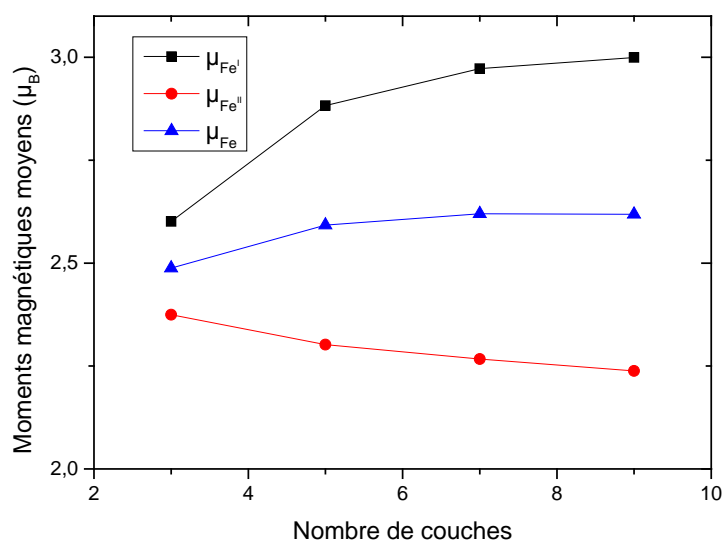
En utilisant un feuillet à dix couches ( $N = 5$ ), nous avons trouvé que l'énergie de clivage est de:  $E_{\text{cliv.}} = 2.094$  eV. Les énergies de relaxation des deux terminaisons sont:  $E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2\text{N}) = -0.185$  eV et  $E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2) = -0.105$  eV. En utilisant cette méthode, nous avons trouvé que les énergies de surface sont  $\gamma(\text{Fe}_2\text{N}) = 0.797$  J/m<sup>2</sup> et  $\gamma(\text{Fe}_2) = 0.830$  J/m<sup>2</sup>. L'énergie de surface de la terminaison  $\text{Fe}_2\text{N}$  est inférieure de 0.033 J/m<sup>2</sup> à celle de la terminaison  $\text{Fe}_2$ , ce qui signifie que la terminaison  $\text{Fe}_2\text{N}$  est la plus stable et nos résultats sont en bon accord avec celui trouvé par Shi et al [2] . Dans la référence [2] ils ont utilisé une autre méthode pour trouver la stabilité de surface. Ils ont abouti à la même conclusion que la notre.

	FeI(up)	FeI(dn)	FeI(tot)	$\mu$ (FeI)	FeII(up)	FeII(dn)	FeII(tot)	$\mu$ (FeII)	B(up)	B(dn)	B(tot)	$\mu$ (B)
S	--	--	--	--	5.20	2.80	8	2.4	1.28	1.73	3.01	-0.45
S-1	5.43	2.49	7.92	2.94	5.15	2.89	8.04	2.26	--	--	--	--
S-2	--	--	--	--	5.04	2.93	7.97	2.11	1.40	1.74	3.14	-0.34
S-3	5.49	2.43	7.92	3.06	5.11	2.87	7.98	2.24	--	--	--	--
S-4	--	--	--	--	5.06	2.92	7.98	2.14	1.40	1.75	3.15	-0.35

**Tableau IV. 2 :** Moments magnétiques de Fe<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup> et B pour les plans de surface S, de subsurface S-1 et des couches inférieures S-2, S-3 et S-4 du feuillet à neuf couches avec la terminaison Fe<sub>2</sub>B.

La distribution électronique pour les deux types de fer Fe<sup>I</sup> et Fe<sup>II</sup> ainsi que le bore est représentée dans le tableau IV.2. Comme on peut le voir dans ce tableau, le Fe<sup>II</sup> gagne 0.04 e, le Fe<sup>I</sup> perd 0.08 e et le bore gagne 0.15 e.

Comme on peut voir sur la figure IV.11 le moment magnétique pour Fe<sup>I</sup> augmente avec le nombre couches, pour Fe<sup>II</sup> il diminue avec le nombre de couches et pour Fe il augmente avec le nombre de couches et ceci est identique avec les résultats trouvés pour le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C.



**Figure IV. 11 :** Moment magnétique moyen en fonction du nombre de couches du feuillet  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B avec la terminaison Fe<sub>2</sub>B avec relaxation.

## IV.6. Conclusion

La structure de la phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C a été étudiée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour le composé massif, les moments magnétiques pour Fe<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup> et C sont respectivement de 3.10  $\mu_B$ , 1.77  $\mu_B$  et -0.16  $\mu_B$ , ce qui correspond bien aux travaux antérieurs. La stabilité de surface montre que la terminaison Fe<sub>2</sub>C est la plus stable qui en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs et le résultat expérimental récent [7] qui a été effectué juste après la publication de nos résultats. Nous avons étudié la stabilité de surface et nous avons abouti au résultat que la terminaison la plus stable énergétiquement est Fe<sub>2</sub>B pour le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B et pour le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N nous avons trouvé que la terminaison la plus stable énergétiquement est Fe<sub>2</sub>N en bon accord avec les résultats publiés par Shi [2]. D'après l'analyse de la population, un petit transfert de charge se produit de Fe<sup>I</sup> (-0.2e) et C (-0.1e) à Fe<sup>II</sup> (+0.1e). Nous avons présenté les moments magnétiques moyens pour Fe<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup> et Fe en fonction nombre de couches pour le feuillet avec la terminaison Fe<sub>2</sub>C sans relaxation et avec relaxation. Nous avons obtenu que le moment moyen de Fe<sup>I</sup> ne varie que légèrement et reste de l'ordre de la valeur du massif. Pour Fe<sup>II</sup>, le moment magnétique moyen diminue avec l'augmentation de l'épaisseur observée pour le matériau massif. Avec la relaxation, ces tendances ne sont pas beaucoup affectées.

## IV.7. Références bibliographiques

- [1] C. Deng, C. Huo, L. Bao, X. Shi, Y. Li, H.J. J. Wang, Structure and stability of Fe<sub>4</sub>C bulk and surfaces: A density functional theory study, Chem. Phys. Lett. 48, 83 (2007).
- [2] Y. Shi, Y. Du, G. Chen, Ab initio study of structural and magnetic properties of cubic Fe<sub>4</sub>N(001) surfaces, Sol. Stat. Comm. 152, 1581 (2012).
- [3] Q. Yue, Y. Wan, Z. Sun, X. Wu, Y. Yuan, P. Du, MoP is a novel, noble-metal-free catalyst for enhanced photocatalytic hydrogen production from water under visible light, J. Mater. Chem. A 3, 16941 (2015).
- [4] W.C. Chiou, E.A. Carter, Structure and stability of Fe<sub>3</sub>C-cementite surfaces from first principles, Surf. Sci. 530, 87 (2003).

- [5] X. Tian, T. Wang, L. Fan, Y. Wang, H. Lu, Y. Mu, A DFT based method for calculating the surface energies of asymmetric MoP facets, *Appl. Surf. Sci.* 427, 357 (2018).
- [6] R.I. Eglitis, Ab initio hybrid DFT calculations of BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> and PbZrO<sub>3</sub> (111) surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 358, 556 (2015).
- [7] Richard Gubo, Pengju Ren, Daniel Garcia Rodriguez, Xin Yu, Tianfu Zhang, Xiaodong Wen, Yong Yang, Yong-Wang Li, J.W. Niemantsverdriet, and C.J. Weststrate, Atomistic Understanding of the Formation, Structure, and Decomposition of an Fe<sub>4</sub>C Iron Carbide Phase on a Copper Substrate, *J. Phys. Chem. C* 127, 12811 (2023).
- [8] L. Zheng, X. Liu, Y. Meng, Y. Zhou, W. Guo, Q. Peng, Y. Yang, H. Jiao, Y.-W. Li, X.-D. Wen, How far away are iron carbide clusters from the bulk? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 32944 (2016).
- [9] M. Sifkovits, H. Smolinski, S. Hellwig, W. Weber, Interplay of chemical bonding and magnetism in Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>N and ζ-Fe<sub>2</sub>N, *J. Magn. Magn. Mater.* 204, 191 (1999).
- [10] D. Bresteau, C. Drag, C. Blondel, Isotope shift of the electron affinity of carbon measured by photodetachment microscopy, *Phys. Rev. A.* 93, 013414 (2016).
- [11] S.G Bratsch, J.J Lagowski, Predicted stabilities of monatomic anions in water and ammonia at 298.15 K, *Polyhedron.* 5, 1763 (1986).
- [12] Z. Q. Lv, Y. Gao, S. H. Sun, M. G. QV, Z. H. Wang, Z. P. Shi, W. T. Fu, Electronic, magnetic and elastic properties of γ-Fe<sub>4</sub>X (X=B/C/N) from density functional theory calculations, *J. Magn. Magn. Mater.* 333, 39 (2013).
- [13] A. V. dos Santos, C. A. S. Pérez, Ab initio investigation of the substitution effects of 2p elements on the electronic structure of γ-Fe<sub>4</sub>X (X=B, C, N and O) in the ground state, *J. Mater. Res.* 31, 202 (2016).
- [14] A. Postnikov, J. Ferrer, L. Fernandez-Seivane, M. Richter, D. Fritsch, S. Sil, Magnetic properties of small Pt-capped Fe, Co and Ni clusters: A density functional theory study, *Phys. Rev. B* 82, 054418 (2010).
- [15] G. Rahman, I. G. Kim, L. H. Cho, B. Bialek, J. I. Lee, Magnetic properties of Anti-Perovskite Tetracobalt-Nitride Surfaces: a First-Principles Study, *J. Kor. Phys. Soc.* 54, 145 (2009).

**CONCLUSION**

**GENERALE**

# CONCLUSION

## GENERALE

---

Les propriétés électroniques et magnétiques du carbure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C ont été étudiées en utilisant les codes de calcul SIESTA et SPR-KKR sous forme de massif et sous forme de surfaces. Les moments magnétiques de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C ont été déterminés pour le matériau massif comme suit: 3.10  $\mu_B$ , 1.77  $\mu_B$  et -0.16  $\mu_B$  pour Fe<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup> et C respectivement et qui sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs. Le paramètre de maille a été calculé et il est de 3.81 Å qui est en bon accord avec les calculs théoriques déjà publiés. Le module de compressibilité a été calculé et il est de 141.2 GPa et sa dérivée est de 5. En utilisant le code de calcul SPR-KKR nous avons calculé les constantes d'échange magnétiques et en représentant ces constantes en fonction de la distance  $r$  nous avons déduit qu'ils suivent un motif de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). Dans le champ moyen correspondant, des températures de Curie sont également calculées et elles sont de 801K pour le composé pur  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C et cette température de Curie est de 699 K pour le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> et de 331 K pour celui de  $\gamma'$ -(Fe<sub>0.95</sub>)<sub>4</sub>C. Pour le composé Fe<sub>3</sub>C hexagonal nous avons déterminé que le fer contribue avec un moment magnétique de 2.15  $\mu_B$  par site.

Pour les surfaces nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001). Nous avons construit des feuillets de 3, 5, 7 et 9 couches. Nous avons étudié la stabilité des feuillets. Dans nos calculs nous avons choisi la taille de sorte à ce que le dernier plan atomique correspondant bien à une surface avec les terminaisons Fe<sub>2</sub>C et Fe<sub>2</sub>. Nous avons conclu que le feuillet avec la terminaison Fe<sub>2</sub>C est plus stable avec une énergie de surface inférieure de 0.099 J/m<sup>2</sup> à celle de la terminaison Fe<sub>2</sub> qui est en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs et avec les résultats expérimentaux récemment publiés. C'est pour cette raison que nous avons étudié uniquement les propriétés électroniques et magnétiques des surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001) avec 9 couches de terminaison Fe<sub>2</sub>C.

Concernant les propriétés électroniques nous avons comparé les densités d'état partielles (PDOS) du composé massif  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C et celles des surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001) avec 9 couches de terminaison Fe<sub>2</sub>C à l'intérieur du feuillet et à sa surface. En conclusion la PDOS du massif est identique à celle à l'intérieur du feuillet et elle présente des différences par rapport à celle à la surface du feuillet. En effet, du fait des liaisons rompues les orbitales aux lobes s'étendant hors de la surface, à savoir  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , sont plus affectés que les autres orbitales, ce qui les amène à changer d'énergie, à lever la quasi-dégénérescence présente dans le massif. D'après l'analyse de la population, un petit transfert de charge se produit de Fe<sup>I</sup> (-0.2e) et C (-0.1e) à Fe<sup>II</sup> (+0.1e). Pour le borure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B, le Fe<sup>II</sup> gagne 0.04 e, le Fe<sup>I</sup> perd 0.08 e et le bore gagne 0.15 e trouvés par analyse de population. Le moment magnétique augmente en fonction du nombre de couches. Les calculs de la stabilité de surface montrent que les surfaces les plus stables énergétiquement sont les surfaces avec les terminaisons Fe<sub>2</sub>B et Fe<sub>2</sub>N pour les composés  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

En perspective nous pouvons dire que nous pouvons approfondir les calculs pour mieux explorer les propriétés électroniques et magnétiques de cette phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C en surfaces déposées sur différents substrats comme le cuivre ou le rhodium. Voir aussi l'effet du dopage sur les différentes propriétés de ce composé et explorer ses éventuelles applications dans le domaine de la spintronique. Vu que ce composé a été réalisé expérimentalement nous proposons une autre méthode qui est l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et ceci sur un substrat de rhodium qui se cristallise dans la structure CFC avec un paramètre de maille de 3.80 Å et d'explorer les différentes propriétés par les différentes techniques d'analyse de surface.





## Research article

# Electronic structure and magnetic properties of bulk and (001) surfaces of $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C from first principles

Boudjemaa Aouchenni<sup>a</sup>, Hand Zenia<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> Département de Technologie, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, route Targua Ouzemmour 06000 Bejaia, Algeria<sup>b</sup> Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 15000 Tizi-ouzou, Algeria

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C  
 Magnetism  
 Surfaces  
 First principles

## ABSTRACT

We report first principles investigation of the electronic structure and magnetic properties of bulk  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C and its (001) surfaces within density functional theory. The bulk equilibrium lattice parameter ( $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$ ) and bulk modulus ( $B_0 = 141.2 \text{ GPa}$ ) were determined by first relaxing the cell volume while keeping the atoms located at their ideal positions. The corresponding magnetic moments were found to be  $3.10 \mu_B$  and  $1.77 \mu_B$  on the two inequivalent iron sites. The magnetic exchange parameters between the magnetic spin moments were computed as functions of inter-atomic distances up to four times the lattice parameter, from which the mean-field estimates of the Curie temperature were obtained. Effects of disorder, due in one case to substitution of carbon atoms by nitrogen atoms, and in another to a small concentration of vacancies on the iron sites, on the Curie temperature were also investigated within the coherent potential approximation. We found that disorder has a dramatic effect on the transition temperature, especially in the second case. The electronic structure and magnetic profile of the  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001) surface with Fe<sub>2</sub>C termination was studied in the supercell geometry. Substantial surface relaxations were found to occur, but they do not induce significant changes in the magnetic moments when compared to those of the unrelaxed surface. No notable charge transfers were found either in the bulk or at the surface.

## 1. Introduction

Owing to the unique physical and chemical properties, like excellent catalytic activity, extreme hardness and brittleness, high melting points, electrical conductivity, and low light transmission, iron carbides [1] and nitrides [2] have attracted considerable attention. The main effect of carbon insertion in the iron matrix, on the microscopic scale, is structural in that it leads to increased iron inter-atomic distances as well as a possible change of the crystal symmetry. On the macroscopic scale the changes are mechanical and magnetic, as seen in the increased mechanical as well as magnetic hardness of iron carbides in comparison to pure iron [3]. The enhanced mechanical properties are behind the widespread use of steel, and the improved magnetic properties hold promises for use in magnets, magnetic storage, and biomedical applications in the form of nanoparticles [3–7].

Pure iron crystallizes in different structures such as body-centered (bcc) and face-centered cubic (fcc) depending on external parameters such as temperature and pressure. At ambient pressure and temperature iron crystallizes in the bcc structure and has a ferromagnetic ground state. At elevated temperature the non-magnetic fcc structure, known as  $\gamma$ -Fe, becomes stable. The fcc structure, however, can be stabilized at

ambient pressure and temperature when thin iron films are deposited on a suitable substrate, such as copper [8]. Moreover, iron can be made to crystallize in the fcc structure by mixing it with light elements such as carbon or nitrogen. According to the empirical Hägg's rule, regarding insertion of non-metallic elements into a transition metal host, the structure formed depends on the ratio of the radius of nonmetal atom to the radius of the metal atom [9]. When this is less than 0.59, the transition metal retains its structure where the sufficiently large interstitial sites can easily accommodate the dopant atoms. When the ratio is greater than 0.59, the metallic structure distorts to accommodate the larger non-metallic atoms. In the case of carbon insertion for instance and given the atomic radius of carbon  $r_C = 0.77 \text{ \AA}$  and that of iron  $r_{Fe} = 1.24 \text{ \AA}$  [3], the resulting ratio is 0.62. Nitrogen on the other hand and thanks to its small atomic radius  $r_N = 0.71 \text{ \AA}$  can fit in the octahedral interstitial sites without distorting the fcc crystal structure of  $\gamma$ -Fe [3]. This suggests that if a cubic structure Fe<sub>4</sub>C were to be thermodynamically stable, it would have a lattice parameter slightly greater than that of the similar system  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Although  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (austenite) phase is thought to occur in carbon-rich regions of steel, the exact crystal structure and thermodynamic stability of this and similar

\* Corresponding author.

E-mail address: [hand.zenia@ummt.dz](mailto:hand.zenia@ummt.dz) (H. Zenia).<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169741>

Received 4 October 2021; Received in revised form 19 July 2022; Accepted 20 July 2022

Available online 1 August 2022

0304-8853/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

phases is still subject to debate in the scientific community [7,10]. It is, however, well established that the most stable carbide of iron is the  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementite) phase which crystallizes in orthorhombic structure.

The first to report a cubic structure for  $\text{Fe}_4\text{C}$  were Pinsker and Kaverin [11] who inferred it from X-ray diffraction pattern measurements. The structure was described as consisting of C atoms sitting at the cube corners, and the Fe atoms occupying alternating tetrahedral sites inside the cube with a lattice parameter of  $a = 3.878 \text{ \AA}$ . Later on a  $\text{Fe}_4\text{C}$  structure similar to  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  was proposed to describe the C ordering in the C-rich regions of aged Fe–C martensite [12–14]. The magnetic moments on the two inequivalent Fe sites were reported in [12] to be of  $2 \mu_B$  and  $3 \mu_B$ . More recently and in contrast to earlier experimental works Göhring et al. [15] found a positive enthalpy of formation for  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  meaning that it is thermodynamically unstable. This thermodynamic instability of bulk  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  notwithstanding, recent advances in fabrication techniques allow synthesis of nanomaterials with stable unconventional phases not found in their bulk counterparts [4], as is the case with the  $\text{Fe}_4\text{C}$  nanoparticles identified experimentally by Shevchenko et al. [16].

On the theoretical side a number of first principles studies were reported that focused mainly on the equilibrium structure and magnetic ground state of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  [17–21]. As a result of the large mismatch in the atomic radii of iron and the lighter elements, carbon and nitrogen for instance, these will occupy preferably interstitial sites of the fcc structure, of which there are two types: four tetrahedral sites and four octahedral sites. Accordingly, Deng et al. [17] sought to find out the relative stability of two structures:  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{oct}$  (same as  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  studied in this work) where the carbon atom occupies an octahedral site and  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{tet}$  where it occupies a tetrahedral site. Their first principles calculations indicated that  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{oct}$  is more stable than  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{tet}$  with a cohesive energy difference of 0.52 eV. It is argued that given the larger volume of the octahedral site in  $\gamma\text{-Fe}$  insertion of carbon leads to less expansion of  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{oct}$  than of  $\text{Fe}_4\text{C}/\text{tet}$ , and therefore to a greater elastic energy in the latter structure. A similar result was arrived at earlier by Wei et al. [7] where the cohesive energy difference was found to be 0.6 eV. More recently, addressing the controversy surrounding the existence of a cubic  $\text{Fe}_4\text{C}$  phase similar to  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ , Leineweber et al. [21] investigated the structures of  $\text{Fe}_4\text{C}$  which they compared to  $\text{Fe}_4\text{N}$ , concluding that all investigated interstitial  $\text{Fe}_4\text{C}$  superstructures are metastable with respect to  $\alpha\text{-Fe}$  and cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$ . This means that under normal conditions one obtains phase separation of  $\alpha\text{-Fe}$  (bcc) and  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Interestingly, they also find that although  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  is the most favorable metastable superstructure in the Fe–N systems, the corresponding  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  structure is less favorable in the Fe–C system; arguing that due to Bain strain the structure becomes distorted into the direction of a bcc arrangement of the iron atoms. This distortion, in line with the Hägg's rule mentioned above, is caused by the larger atomic radius of carbon when compared to that of nitrogen. As for the theoretical lattice constants and magnetic moments Deng et al. [17] report a lattice parameter of  $a = 3.74 \text{ \AA}$  and magnetic moments of  $3.12 \mu_B$  and  $1.74 \mu_B$  for the two inequivalent iron sites. These trends were similar to those found in earlier *ab initio* calculations [7,18–20]. And to our knowledge the only surface stability calculations were those of Deng et al. [17] who concluded that the most stable surface of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$ , among the low Miller index surfaces, is the (100) surface with  $\text{Fe}_2\text{C}$  termination. We note, however, that the formula used in [17] to compute the surface energy is incorrect when the slab does not have the same stoichiometry as the bulk. We will address this point below when we discuss our own surface energy calculations. We note also that the electronic and magnetic properties of the surfaces were not discussed in detail in Ref. [17]. And to our best knowledge no experimental work concerning these surfaces has been reported in the literature.

In this work we investigate bulk as well as surface electronic structure and magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  within density functional theory. The bulk equilibrium lattice parameter, bulk modulus, and magnetic moments were calculated first. We then proceed to compute

magnetic exchange coupling parameters and a mean-field estimate of the Curie temperature of the ideal structure, and compare these results to those reported for the similar compound  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  [22]. Given that defects are ubiquitous, especially in samples of macroscopic sizes, we have also considered the effect of point defects, in the form of vacancies and chemical substitution, mainly on the magnetic ordering temperature of the bulk systems. Indeed, besides structural changes, defects can have direct effect on magnetic properties, such exchange, anisotropy, and coercivity. In macromagnetism point and extended defects act as pinning centers for domain walls leading to increased magnetic hardness. Moreover, these defects induce changes in the microscopic magnetic properties altering the magnitude of the magnetic moments as well as both the magnitude and the sign of the exchange coupling parameters. In the latter case a system can switch between a ferromagnetic order and an antiferromagnetic order upon introduction of vacancies or substitutional disorder. We conclude our investigations by looking at the  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  (001) surfaces. These will be representative of surfaces that can be obtained experimentally by deposition on a suitable substrate, and also of the surfaces of nanoparticles where the surface to volume ratio and surface magnetic anisotropy are, respectively, highly desirable in catalysis and magnetic-storage applications.

## 2. Calculation methods

All calculations in this work were carried out using the SIESTA *ab initio* density functional theory code [23]. We used the spin-polarized Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) version [24] of the Generalized Gradient Approximation (GGA) to the electronic exchange and correlation functional. We employed the Trouiller–Martins parameterization [25], where core electrons are described by norm-conserving pseudopotentials. The pseudopotentials were generated from the valence configurations corresponding to  $4s^1 4p^0 3d^7$  for Fe, and  $2s^2 2p^2$  for C. The electronic wave functions were expanded in numerical pseudo-atomic double-zeta polarized basis sets (DZP). A mesh cut-off of 537.31 Ry for real space discretization and an  $12 \times 12 \times 12$  Monkhorst–Pack grid [26] for Brillouin zone sampling were used for the bulk, and a  $12 \times 12 \times 1$  grid for the surface calculations. Methfessel–Paxton smearing with an electronic temperature of 600 K was used for acceleration of convergence. Geometry optimizations were performed using the conjugate gradient method with the convergence criterion for the energy set to  $10^{-6}$  eV and for the forces to  $0.01 \text{ eV/\AA}$ .

The exchange coupling parameters were calculated within the spin-polarized scalar relativistic KKR formalism as implemented in the SPR-KKR code [27]. The effects of disorder were also studied using the same package where the coherent potential approximation (CPA) is implemented. The angular momentum cutoff was set to  $l_{max} = 3$ , a grid of 500 points in the irreducible wedge of the Brillouin zone was used, and 52 points were used for energy contour integration along an arc in the complex energy plane.

## 3. Bulk properties

### 3.1. Equilibrium structure and magnetic ground state

The crystalline structure of  $\gamma\text{-Fe}_4\text{C}$  is the perovskite structure with space group  $Pm\bar{3}m$  where the transition metal atoms occupy the Wyckoff  $1a$  and  $3c$  positions, and carbon occupies the Wyckoff  $1b$  position as shown in Fig. 1. We call  $\text{Fe}^I$  the iron atoms at the corners of the cube and  $\text{Fe}^{II}$  those located at the face center.

All subsequent calculations were performed for the ferromagnetic phase given that previous calculations have shown that carbon enhances significantly the ferromagnetic phase when compared to the non magnetic or the antiferromagnetic phases [7]. We used two methods for the calculation of the lattice parameters at equilibrium: by fitting the energy versus volume with the Birch–Murnaghan equation of state [28,29], as well as through relaxing the geometry by means of the

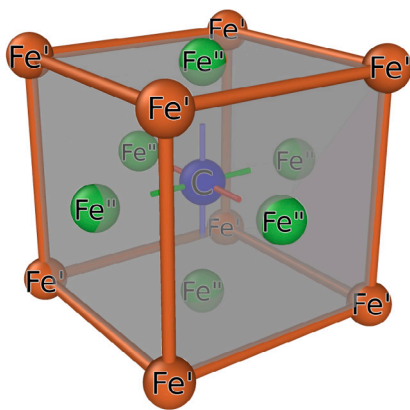


Fig. 1. Unit cell of the crystal structure of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. Fe<sup>I</sup> and Fe<sup>II</sup> occupy the Wyckoff's 1a and 3c positions, respectively, and C occupies position 1b.

conjugate gradient algorithm. Both methods yield the identical value of  $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$  for the ground-state equilibrium lattice parameter. This calculated lattice parameter compares favorably with earlier theoretical works where values of  $a_0 = 3.77 \text{ \AA}$ [18] and of  $a_0 = 3.75 \text{ \AA}$ [30] were reported.

From the Birch–Murnaghan equation of state [28,29] we obtained a bulk modulus of  $B_0 = 141.2 \text{ GPa}$  and its derivative  $B'_0 = 5$ , all at the equilibrium volume of  $V_0 = 55.31 \text{ \AA}^3$  and zero pressure. This value is less than the previously reported theoretical values of  $B_0 = 199 \text{ GPa}$ [18],  $B_0 = 217 \text{ GPa}$ [20], and  $B_0 = 226.4$ [30]. In the absence of experimental data it is not possible to conclude as to the quality of the four sets of calculated values. It is well known, however, that the local density approximation (LDA), used in [18] and in [20], gives systematically higher binding energies and subsequently inaccurate bulk moduli, than the GGA used in our calculations [31]. Moreover, the Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) method, used in [18], is not a reliable method to study structural properties given that varying the muffin-tin radii has unpredictable effects on the calculated energies, since these radii are not variational parameters. As for Ref. [30] where the same exchange–correlation functional (PBE) as ours was used, there may be two reasons for the disagreement: (a) the slight difference in our respective calculated lattice parameters as reported above, and (b) use of different methods to compute the bulk modulus itself. While we have used the Birch–Murnaghan fit of the total energy as a function of the volume to extract the bulk modulus, the Voigt method and the Reuss method, where the bulk modulus is obtained from the elastic constants, were used in Ref. [30] to that effect. We note also that our results are similar to the values of  $B_0 = 142 \text{ GPa}$  and its derivative  $B'_0 = 4.6$  reported for Fe<sub>3</sub>C [32] where, similarly to our calculation, the Birch–Murnaghan equation of state was used.

The site- and orbital-projected densities of states of the ferromagnetic ground state of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C are displayed in Fig. 2. As noted earlier, insertion of carbon leads to increasing the lattice parameter and equivalently the inter-atomic distances. This reduces the bandwidth of the Fe<sup>I</sup>  $d$  orbital, leading to an increased exchange splitting as can be seen in the projected density of state of Fig. 2. The effect is less dramatic for the Fe<sup>II</sup>  $d$  orbital, even though the  $d$  orbital degeneracies are lifted partially. When compared to pure fcc iron, the iron  $d$  density of states in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C are narrower in presence of carbon. The resulting magnetic moments are  $3.10 \mu_B$ ,  $1.77 \mu_B$ , and  $-0.16 \mu_B$  for Fe<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup>, and C, respectively. The magnetic moments calculated are in good agreement with earlier results given in [18,30]. In comparison a calculation for pure  $\gamma$ -Fe at the lattice parameter of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C ( $a_0 = 3.81 \text{ \AA}$ ) yields a ferromagnetic solution with a magnetic moment of  $2.79 \mu_B$  per atom.

The electronic structure and magnetism in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C is similar to that of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N discussed in Matar et al. [33]. Indeed, magnetism in both

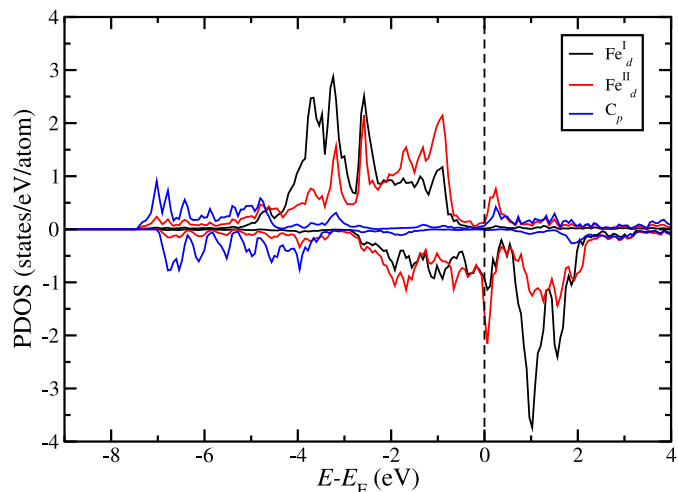


Fig. 2. Partial density of states (PDOS) of bulk  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. The vertical line at zero corresponds to the Fermi level, taken as the reference for energy. Only the relevant Fe  $d$  and C  $p$  orbitals are shown.

systems stems primarily from the exchange splitting, of the ion  $d_{\uparrow}$  and  $d_{\downarrow}$  orbitals, already present in the free atom where Hund's rules hold. Lowering of symmetry in the solid is responsible for further splitting of the  $t_{2g}$  and  $e_g$  orbitals as seen in fcc iron where all the sites are equivalent. Presence of carbon will have two effects on mainly the neighboring Fe<sup>II</sup> ions where a transfer of spectral weight occurs, and through covalent bonding between C and Fe<sup>II</sup> leads to a decrease of the magnetic moment on the latter in comparison to that of Fe<sup>I</sup> which is located farther from and therefore less affected by C. Magnetism in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C as well as in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N cannot be accounted for by the Stoner model where the bands are shifted rigidly by exchange splitting and the magnetic instability is related to an enhanced density of states at the Fermi level. Instead, a shift in the bands along with transfer of spectral weight across the Fermi level takes place leading to covalent magnetism as first discussed by Williams et al. [34]

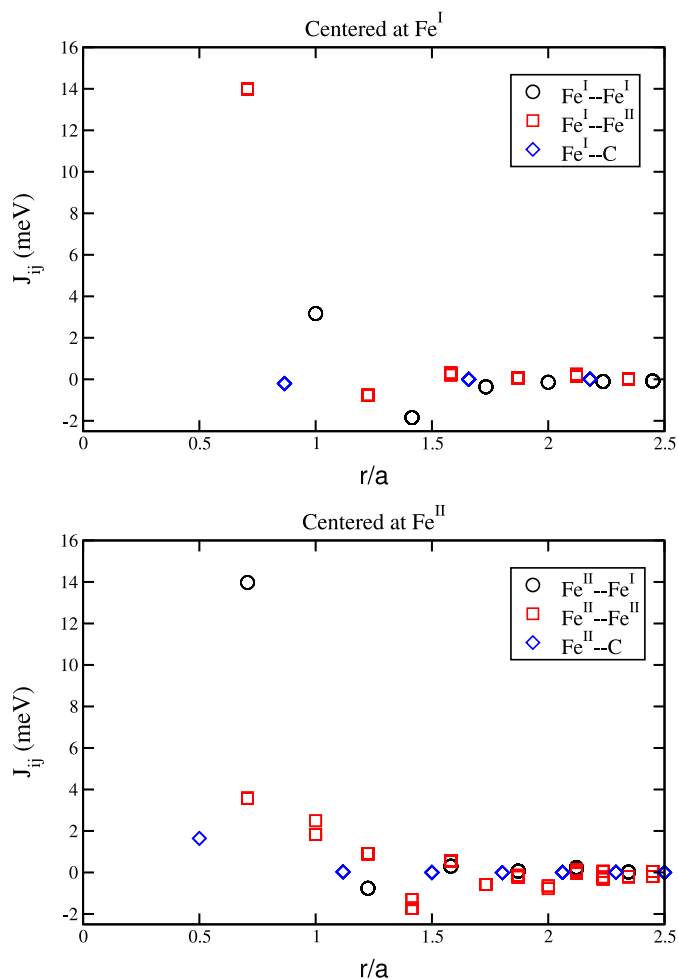
Next we examine the magnetic interactions between the localized iron spin moments and the effects of disorder on the magnetic moments and the exchange couplings themselves. The disorder, in the present work, is due to non-integer occupations of the atomic sites which represents vacancies that occur at random sites, but also substitutional effects where sites are randomly occupied by two different chemical species.

### 3.2. Magnetic exchange coupling and disorder effects

Having determined the equilibrium volume and the electronic structure as well as the magnetic profile of bulk  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C, we now proceed to compute the magnetic exchange couplings as defined by the classical Heisenberg Hamiltonian giving the magnetic energy as resulting from interactions between the individual magnetic moments:

$$H_{\text{heis.}} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j,$$

where  $J_{ij}$  is the exchange coupling between a spin at site  $i$  and a spin at site  $j$ , and  $\mathbf{e}_i$  and  $\mathbf{e}_j$  are the unit vectors pointing along the direction of the spins  $i$  and  $j$ , respectively. The exchange parameters  $J_{ij}$  were obtained using the SPR-KKR code [27] for a cluster (of atoms  $j$ ) of a radius six times the lattice parameter and centered around the atom ( $i$ ) of interest. The corresponding Curie temperatures ( $T_C$ ) were obtained in the mean-field approximation from the calculated exchange parameters. We note that the mean field approximation gives systematically higher Curie temperatures than would be obtained by



**Fig. 3.** Magnetic exchange coupling parameters  $J_{ij}$  as a function of inter-atomic distance in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C. The neighboring atomic shells are centered at Fe<sup>I</sup>(top) and at Fe<sup>II</sup>(bottom). On the horizontal axis  $r/a$  is the inter-atomic distance in units of the lattice parameter  $a$ .

the more accurate Monte Carlo simulations. As a rule of thumb, however, and in light of the results reported by Meinert [22] for the similar system  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, we can estimate the corrections to be of the order of 20% of the mean-field value. The calculated exchange parameters are shown in Fig. 3 where we can see clearly that the first neighbor Fe<sup>I</sup> – Fe<sup>II</sup> interaction is ferromagnetic and by far the largest of the all the other couplings. Another significant feature visible in Fig. 3 is the alternating sign of the exchange parameters with increasing distance. This follows an RKKY-like pattern reminiscent of magnetic interactions, between localized spins in heavy fermion compounds, mediated by conduction electrons whose Fermi wave vector determines the period of the oscillations. This is indeed to be expected given that we have in our system fairly localized magnetic moments in a sea of conduction electrons.

Disorder effects were studied within the CPA formalism where true random occupation of sites and the resulting broken translational symmetry are taken into account. This situation cannot be studied properly within the super-cell technique used with methods based on wave function expansions like the SIESTA code used in this work. This is the case for two reasons: (a) using a supercell means that we still have translational symmetry although an artificial one, and (b) one can simulate only a limited number of fractional concentrations, which in the case of vacancies for instance cannot correspond to any physically realistic system. Presence of chemical disorder and non-stoichiometry can be a result of controlled processes such as mixing

**Table 1**

Calculated magnetic moments  $m_{\text{Fe}^I}$ ,  $m_{\text{Fe}^II}$  and mean-field Curie temperature  $T_C$  at the given lattice parameter  $a$  in the KKR formalism. Mean-field results obtained in Ref. [22] are included between parentheses for  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. We used the equilibrium lattice parameter of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (3.81 Å) as an approximate parameter for the last two systems.

System	$a(\text{Å})$	$m_{\text{Fe}^I}(\mu_B)$	$m_{\text{Fe}^II}(\mu_B)$	$T_C(\text{K})$
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C	3.81	2.97	1.73	801
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	3.78	2.86(2.91)	2.25(2.21)	941(995)
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> C <sub>0.5</sub> N <sub>0.5</sub>	3.81	2.92	1.83	699
$\gamma' - (\text{Fe}_{0.95})_4\text{C}$	3.81	3.00	1.73	331

species at the outset of the fabrication process, thermal quenching, and ion irradiation, or uncontrolled processes such as deposition on rough substrates and aging due to ionic diffusion.

We report in Table 1 the calculated magnetic moments for four systems  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>, and  $\gamma' - (\text{Fe}_{0.95})_4\text{C}$  obtained using the SPR-KKR package [27]. The corresponding mean-field Curie temperatures are also displayed. We alert the reader that we used the equilibrium lattice parameter of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (3.81 Å) as an approximate lattice constant for  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> and  $\gamma' - (\text{Fe}_{0.95})_4\text{C}$  only for the sake of comparing the magnetic properties; a more accurate calculation would give slightly different lattice constants. It is interesting to note how disorder affects magnetic properties of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C studied in this work. Although the magnitude of the magnetic moments as well as the exchange parameters (not shown) are not affected much by the disorder, the effect on the Curie temperature is substantial. It may seem at first contrary to expectation that the exchange parameters remain approximately identical to their values in the ordered phase, whereas the Curie temperatures decrease substantially in the disordered phases. However, when we take into account the disorder, especially where Fe vacancies are present, that is the broken bonds between spins, we can see how this affects  $T_C$  even though the exchange parameters are unchanged. In this case a given Fe atom is surrounded on average by less Fe atoms than in the ideal case. The Curie temperature will indeed depend on the magnitude of the parameters, on the number of neighboring atoms, and equally importantly on the randomness of their distribution. We note also that even when disorder is limited to the non-magnetic site, occupied half the time by C and half by N in our case, the Curie temperature is still lower than in either the parent compounds,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

#### 4. Surfaces

To simulate the surfaces we use the supercell technique with successive slabs, made of a varying number of atomic mono-layers. The slabs are separated by a large enough vacuum to suppress the spurious interactions between a slab and its images generated through the artificially induced translational symmetry in the direction normal to the surfaces. We note that the two-dimensional translational symmetry holds in the atomic monolayers, and we use only one unit cell in the transverse directions. Because in bulk  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C there are two inequivalent atomic planes along the [001] direction, the resulting (001) surfaces can have two types of terminations as shown in Fig. 4: the outermost atomic plane can be either Fe<sub>2</sub> or Fe<sub>2</sub>C for a perfect surface.

##### 4.1. Surface stability and structural relaxation

One major consequence of surface creation is the disruption of the balance between atomic forces acting on atoms located on or near the surface. In general the surface atomic layer experiences more attraction from the layers below and moves inwards as a result. The distance between the surface and subsurface layers becomes thus shortened when compared to the inter-layer distance in the bulk environment. These geometric changes, along with hybridization, affect strongly the magnetic properties of the system in terms of the magnitude of the magnetic moments as well as the magnetic exchange coupling. In this

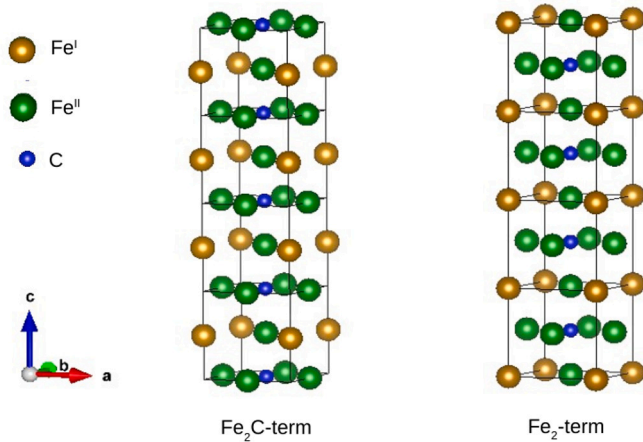


Fig. 4. A schematic representation of a nine-layer slab of the  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(100) surfaces. On the left the Fe<sub>2</sub>C termination and on the right the Fe<sub>2</sub> termination. The vacuum between successive slabs is not shown.

subsection we deal with the stability of the  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001) surface and its preferred termination.

As noted above the  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001) surface atomic layer is either of the Fe<sub>2</sub>C or the Fe<sub>2</sub> termination. Evidently, all kinds of reconstructions and atomic rearrangements are possible, making the real surface unlike any of these two terminations. When a surface is created, significant changes, structural and magnetic, take place in comparison to the bulk. Previous studies have considered the stability of such surfaces of low Miller indices, and concluded that the (001) surface is the most stable [17]. In this work we consider the (001) surface and we first look at the relative stability of the two surface terminations.

One way of defining the surface energy is

$$\gamma = (E_{\text{slab}} - n_{\text{Fe}}\mu_{\text{Fe}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}}) / (2A),$$

where  $E_{\text{slab}}$  is the total energy of the slab in its ground state;  $\mu_{\text{Fe}}$  and  $\mu_{\text{C}}$  are the chemical potentials of iron and carbon, respectively;  $n_{\text{Fe}}$  and  $n_{\text{C}}$  are, respectively, the numbers of iron and carbon atoms in the slab; and  $A$  is the surface area. A complication arises with fixing the values of the chemical potentials [35,36]. One way out of this difficulty is to use the chemical potential as a free albeit bounded parameter and compute the surface energy accordingly[35].

The simplest method gives

$$\gamma = (E_{\text{slab}}(N) - N E_{\text{bulk}}) / (2A).$$

However, this is useful only when the slab is stoichiometric, that is it has an integer number of formula units found in the bulk unit cell. In the present situation a stoichiometric slab must have both terminations and even if the calculation can be carried out, the resulting energy would be a kind of an average of the two respective surface energies. Workers such as Chiou and Carter [32] (Fe<sub>3</sub>C) and Deng et al. [17] (Fe<sub>4</sub>C) have used this formula, even when it is not valid as mentioned, albeit with a different meaning given to  $E_{\text{slab}}$ . In order to ensure an integer number of bulk unit cells their slabs may have any two terminations; and they then relax only few atomic layers near the surface and on one side only of the slab. It turns out therefore that what they compute is just the relaxation energy, which as we will see next is not the same as the surface energy.

Yet another physically more meaningful method, which is a variation on the previous one, of obtaining the surface energy consists in writing it as a sum of two contributions [37,38], namely the cleavage  $E_{\text{cleav.}}$  and the relaxation  $E_{\text{rel.}}$  energies:

$$\gamma = (E_{\text{cleav.}} + E_{\text{rel.}}) / A,$$

where  $A$  is the surface area. The cleavage energy, a positive contribution, is the difference of two total energies:

$$E_{\text{cleav.}} = E_{\text{unrel.}}(N) - N E_{\text{bulk}},$$

where  $E_{\text{unrel.}}(N)$  is the total energy of a slab of  $N$  unit cells without any surface relaxation of the atomic positions, and  $E_{\text{bulk}}$  is the energy of one unit cell in the bulk. We reiterate that for the slab to consist of an integer number ( $N$ ) of unit cells it must have the two different kinds terminations. The relaxation energy on the other hand, which is a negative quantity, is obtained by relaxing either side of the slab while maintaining the other unrelaxed if the slab has the two kinds of terminations. It can also be computed from the relaxation of a slab containing only one kind of termination. The relative stability in the case of the  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001) surface is then just the difference between the two relaxation energies, the cleavage energy being common to both terminations:

$$\gamma(\text{Fe}_2\text{C}) - \gamma(\text{Fe}_2) = (E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2\text{C}) - E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2)) / A.$$

Using a ten-layer slab ( $N = 5$ ) we found the cleavage energy to be  $E_{\text{cleav.}} = 2.158$  eV. The relaxation energies of the two terminations are  $E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2\text{C}) = -0.341$  eV and  $E_{\text{rel.}}(\text{Fe}_2) = -0.111$  eV. Using this method we found that the surface energies are  $\gamma(\text{Fe}_2\text{C}) = 2.01$  J/m<sup>2</sup> and  $\gamma(\text{Fe}_2) = 2.26$  J/m<sup>2</sup>. The surface energy of the Fe<sub>2</sub>C termination is 0.25 J/m<sup>2</sup> lower than that of the Fe<sub>2</sub> termination, meaning that the first is the more stable termination. In comparison, Deng et al. [17] find  $\gamma(\text{Fe}_2) = 2.385$  J/m<sup>2</sup> and  $\gamma(\text{Fe}_2\text{C}) = 2.223$  J/m<sup>2</sup>, that is a difference of 0.162 J/m<sup>2</sup>. Our results are also in line with those of Zheng et al. [5] who found that the carbon atoms migrate preferably to the surface in small Fe-C nanoparticles.

Our calculations yield a contraction, in comparison to the bulk inter-layer distances, of the distance between the surface and sub-surface planes of 5.19% for a 3-layer slab, increasing up to 7.11% for the 9-layer slab.

#### 4.2. Electronic and magnetic properties

In order to appreciate the changes brought about by the surface to the electronic structure of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C, we consider the distribution of the electronic energy levels at the surface in comparison the bulk. The surface partial density of states are shown in Fig. 5. Aside from the reduced bandwidth due to broken bonds at the surface we also observe splitting of the minority  $d$  orbitals near the Fermi level with the apparition of a two-peak structure straddling the Fermi level, where only one peak is present slightly above  $E_F$  in the bulk PDOS shown in Fig. 2. This is due to a further splitting of  $d_{z^2}$  from  $d_{x^2-y^2}$  of the  $e_g$  orbitals on the hand, and of  $d_{xy}$  from  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  of the  $t_{2g}$  group. Indeed, because of the broken bonds the orbitals with lobes extending out of the surface, namely  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , are affected more than the rest, leading to them shifting up in energy, lifting the near degeneracy present in the bulk. This leads, as a consequence, to a further transfer of spectral weight to above the Fermi level in the minority band, which is responsible of the observed increase of the magnetic moment on the surface Fe<sup>II</sup> ion. The computed magnetic moment of the Fe<sup>II</sup> ion, of 2.11  $\mu_B$ , at the surface is to be compared to its bulk value of 1.77  $\mu_B$ . The induced magnetic moment on the C ion also increases similarly from its bulk value of  $-0.18 \mu_B$  to  $-0.29 \mu_B$  at the surface. The calculated magnetic moments for a 9-layer slab with Fe<sub>2</sub>C termination are shown in

Table 2. We note also that in spite of the changes induced in the distribution of the energy levels at the surface which affect mostly the minority Fe<sup>II</sup> orbitals, no significant charge transfer is found to occur either within the surface between Fe<sup>II</sup> and C or between surface Fe<sup>II</sup> and the Fe ions in the subsurface layer.

One additional feature worth noticing is the very low DOS at the Fermi level in the majority spin bands of the surface layer. Given the possibility of disorder coming from site occupation in the C sub-lattice and also from atomic reconstructions at the surface the possibility of opening a gap in the majority spin bands leading to half-metallicity is very likely, at least for the surface layer.

**Table 2**

Magnetic moments on iron ( $\text{Fe}^{\text{I}}$  and  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) and carbon C atoms in the 9-layer slab with the  $\text{Fe}_2\text{C}$  surface termination. Here  $S-i$  stands for the  $i$ th atomic layer below the surface layer  $S$  layer, and  $C$  stands from the central layer.

Layer	$S$		$S-1$		$S-2$		$S-3$		$C$	
Atom	$\text{Fe}^{\text{II}}$	C	$\text{Fe}^{\text{I}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	C	$\text{Fe}^{\text{I}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	C
Moment( $\mu_B$ )	2.11	-0.29	3.01	2.02	1.77	-0.17	3.09	1.96	1.84	-0.18

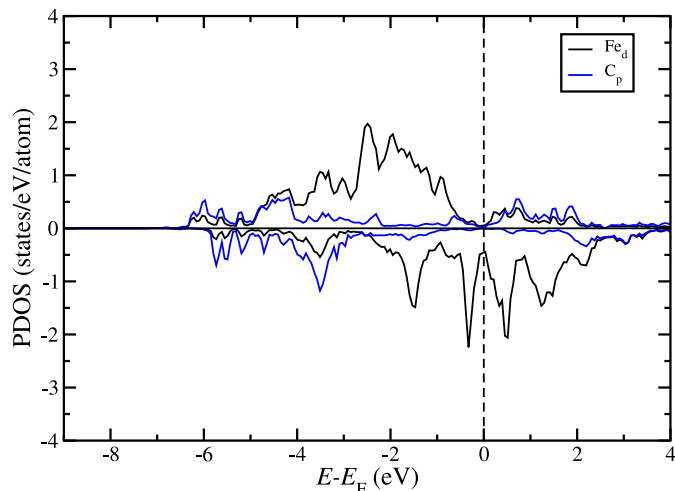


Fig. 5. Partial density of states at the (001) surface of  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  with  $\text{Fe}_2\text{C}$  termination. Shown are only the relevant Fe  $d$  and C  $p$  orbitals. The vertical line at zero energy stands for the Fermi level.

## 5. Conclusion

In summary, the electronic structure, magnetic profile, as well as magnetic exchange parameters of bulk  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  and  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}(001)$  surfaces have been investigated by means of density functional theory. The structural information obtained for the bulk compares favorably with earlier theoretical calculations for this system and related systems. We obtained a lattice constant of  $a_0 = 3.81\text{\AA}$  and a bulk modulus of  $B_0 = 141.2$  GPa. The calculated magnetic exchange parameters and corresponding Curie temperature for  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  are in good agreement with the values obtained for  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ . We have also considered the effects of disorder due to substitution of C atoms by N atoms on the C sub-lattice on the one hand, and to a small concentration of vacancies on the Fe sub-lattice on the other. We found that in both cases the Curie temperature decreases but the effect is much more marked in presence of vacant Fe sites. Surface energy calculations showed that for  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}(001)$  the  $\text{Fe}_2\text{C}$  termination is more stable than the  $\text{Fe}_2$  termination. Significant surface relaxation and enhanced magnetic moments were found to occur. Our study of the hypothetical  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  system is justified for two main reasons. First, recent advances in experimental techniques has made it easier to fabricate systems that are otherwise thermodynamically unstable under normal conditions of temperature and pressure. This means that  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  can be obtained, for instance, by deposition as an overlayer or as a sandwich on suitable substrates. Second, nanoparticles of  $\text{Fe}_4\text{C}$  can also be fabricated and their surface properties are expected to bear some resemblance to those of the  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{C}$  surface studied in this work.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Acknowledgments

We would like to thank the Reviewer for their time and commitment to review the manuscript. Their comments and suggestions have been of considerable help in improving the quality of the manuscript. B. Aouchenni would like to acknowledge funding from the Algerian Ministry of Higher Education under PNE scholarship program 2014–2016. He would also like to thank the University of Valencia for providing computing resources that made possible the completion of this work. All authors approved the version of the manuscript to be published.

## References

- [1] M. Bahgat, Technology of iron carbide synthesis, *J. Mater. Sci. Technol.* 22 (3) (2006) 423–432.
- [2] J. Coey, P. Smith, Magnetic nitrides, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 405–424.
- [3] M. Coey, S.S. Parkin, *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*, Springer, 2021.
- [4] J. Liu, J. Huang, W. Niu, C. Tan, H. Zhang, Unconventional-phase crystalline materials constructed from multiscale building blocks, *Chem. Rev.* 121 (2021) 5830–5888.
- [5] L. Zheng, X. Liu, Y. Meng, Y. Zhou, W. Guo, Q. Peng, Y. Yang, H. Jiao, Y.-W. Li, X.-D. Wen, How far away are iron carbide clusters from the bulk? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 32944–32951.
- [6] W. Yang, S. Rehman, X. Chu, Y. Hou, S. Gao, Transition metal (Fe, Co and Ni) carbide and nitride nanomaterials: Structure, chemical synthesis and applications, *ChemNanoMat* 1 (6) (2015) 376–398.
- [7] B.Q. Wei, M. Shima, R. Pati, S.K. Nayak, D.J. Singh, R. Ma, Y. Li, Y. Bando, S. Nasu, P. Ajayan, Room-temperature ferromagnetism in doped face-centered cubic Fe nanoparticles, *Small* 06 (2006) 804–809.
- [8] W.A. Jesser, J.W. Mathews, Evidence for pseudomorphic growth of iron on copper, *Phil. Mag.* (1967) 1097–1106.
- [9] S.T. Oyama, *Introduction to the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996, pp. 1–27.
- [10] H. Okamoto, The C-Fe (carbon-iron) system, *J. Ph. Equilibria* 13 (1992) 543–565.
- [11] Z.G. Pinsker, S. Kaverin, Electron-diffraction of the structure of iron carbide  $\text{Fe}_4\text{C}$ , *Sov. Phys. Crystallogr.* 1 (1956) 48–53.
- [12] W. Choo, R. Kaplow, Mössbauer measurements on the aging of the iron-carbon martensite, *Act. Met.* 21 (1973) 725–732.
- [13] V. Izotov, L. Utevskiy, Structure of the martensite crystals of high-carbon steel, *Phys. Met. Metallogr.* 25 (1968) 86–96.
- [14] N. DeCristofaro, R. Kaplow, W.S. Owen, The kinetics of carbon clustering in martensite, *Metall. Mater. Trans. A* 9 (1978) 821–825.
- [15] H. Göhring, O. Fabrichnaya, A. Leineweber, E. Mittemeijer, Thermodynamics of the Fe-N and Fe-N-C systems: The Fe-N and Fe-N-C phase diagrams revisited, *Met. Mater. Trans. A47* (2016) 6173–6186.
- [16] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, C.B. Murray, S. O'Brien, Structural characterization of self-assembled multifunctional binary nanoparticle superlattices, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3620–3637.
- [17] C. Deng, C. Huo, L. Bao, X. Shi, Y. Li, H.J. J. Wang, Structure and stability of  $\text{Fe}_4\text{C}$  bulk and surfaces: A density functional theory study, *Chem. Phys. Lett.* 48 (2007) 83–87.
- [18] A.V.D. Santos, M.I. da Costa, C.A. Kuhnen, Electronic structure and magnetic properties of  $\text{Fe}_4\text{C}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 166 (1997) 223–230.
- [19] J.C. Krause, C. Paduani, M.I. daCosta Jr, Cluster calculations of the electronic structure of  $\text{Fe}_4\text{C}$ , *Hyper. Inter.* 108 (1997) 465–475.
- [20] E.L.P. y biancá, J. Desimoni, N.E. Christensen, Electronic structure of fcc- $\text{Fe}_n\text{X}$  ( $X=\text{C},\text{N}$ ;  $n=4,8$ ) alloys, *Phys. B* 354 (2004) 341–344.
- [21] A. Leineweber, T. Hickel, B. Azimi-Manavi, S.B. Maisel, Crystal structures of  $\text{Fe}_4\text{C}$  vs.  $\text{Fe}_4\text{N}$  analysed by DFT calculations: Fcc-based interstitial superstructures explored, *Act. Mater.* 140 (2017) 433–442.
- [22] M. Meinert, Exchange interactions and Curie temperatures of the tetrametal nitrides  $\text{Cr}_4\text{N}$ ,  $\text{Mn}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Co}_4\text{N}$ , and  $\text{Ni}_4\text{N}$ , *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 056006–056011.
- [23] P. Ordejon, E. Artacho, J.M. Soler, Self-consistent order-n density functional calculation for very larger systems, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 10441–10444.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.

- [25] N. Trouiller, J. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculation, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993–2005.
- [26] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [27] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications, *Rep. Progr. Phys.* 74 (2011) 096501.
- [28] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809–824.
- [29] F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244–247.
- [30] Z.Q. Lv, Y. Gao, S.H. Sun, M.G. QV, Z.H. Wang, Z.P. Shi, W.T. Fu, Electronic, magnetic and elastic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>X (X=B/C/N) from density functional theory calculations, *J. Magn. Magn. Mater.* 333 (2013) 39–45.
- [31] G.-X. Zhang, A.M. Reilly, A. Tkatchenko, M. Scheffler, Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids, *New J. Phys.* 20 (2018) 063020–063040.
- [32] W.C. Chiou, E.A. Carter, Structure and stability of Fe<sub>3</sub>C-cementite surfaces from first principles, *Surf. Sci.* 530 (2003) 87–100.
- [33] S. Matar, P. Mohn, G. Demazeau, B. Siberchicot, The calculated electronic and magnetic structures of Fe<sub>4</sub>N and Mn<sub>4</sub>N, *J. Phys. France* 49 (1988) 1761–1768.
- [34] A.R. Williams, R. Zeller, V.L. Moruzzi, D.C. Gelatt, J. Kubler, Covalent magnetism: An alternative to the stoner model, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2067–2069.
- [35] Y. Shi, Y. Du, G. Chen, Ab initio study of structural and magnetic properties of cubic Fe<sub>2</sub>N(001) surfaces, *Sol. Stat. Comm.* 152 (2012) 1581–1584.
- [36] Q. Yue, Y. Wan, Z. Sun, X. Wu, Y. Yuan, P. Du, MoP is a novel, noble-metal-free cocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen production from water under visible light, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 16941–16947.
- [37] X. Tian, T. Wang, L. Fan, Y. Wang, H. Lu, Y. Mu, A DFT based method for calculating the surface energies of asymmetric MoP facets, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 357–362.
- [38] R.I. Eglitis, Ab initio hybrid DFT calculations of BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> and PbZrO<sub>3</sub> (111) surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 556–562.

## Résumé

Les propriétés électroniques et magnétiques du carbure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé le code de calcul Siesta. Pour le massif nos résultats sont en bon accord avec ceux déjà publiés. Dans le cas des surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001), nous avons construit des feuillets à 3, 5, 7 et 9 couches. Nous avons étudié les feuillets à 9 couches avec les deux terminaisons qui sont Fe<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>C. Le calcul de l'énergie de surface nous a permis de conclure que le feuillet avec la terminaison Fe<sub>2</sub>C est le plus stable énergétiquement. La densité partielle d'état au centre du feuillet à 9 couches comparée à celle du massif montre qu'elles sont identiques tandis que celle à la surface du feuillet, elle présente des différences. L'analyse de la population montre qu'il y a un transfert de charge de Fe<sup>I</sup> (-0.2e) et C (-0.1e) à Fe<sup>II</sup> (+0.1e) pour les surfaces de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001). Le moment magnétique augmente avec le nombre de couches. Le calcul de stabilité montre que les surfaces les plus stables énergétiquement sont celles avec les terminaisons Fe<sub>2</sub>B et Fe<sub>2</sub>N pour les surfaces  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B(001) et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(001). Pour le borure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B, le Fe<sup>II</sup> gagne 0.04 e, le Fe<sup>I</sup> perd 0.08 e et le bore gagne 0.15 e trouvés par analyse de population.

**Mots Clés:** Carbure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C, Siesta,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

## Abstract

The electronic and magnetic properties of iron carbide  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C were studied using density functional theory (DFT). We used the Siesta computer code. For the bulk our results are in good agreement with those already published. In the case of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001) surfaces, we constructed 3, 5, 7 and 9 layers. We studied the 9 layer with the two terminations which are Fe<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>C. The surface energy calculation allowed us to conclude that the layer with the Fe<sub>2</sub>C termination is the most energetically stable. The partial density of states in the center of the 9 layer compared to that of the bulk shows that they are identical while that in the surface of the layer, it presents differences. Population analysis shows that there is a charge transfer from Fe<sup>I</sup> (-0.2e) and C (-0.1e) to Fe<sup>II</sup> (+0.1e) for  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C(001) surfaces. The magnetic moment increases with the number of layers. Stability calculations show that surfaces with Fe<sub>2</sub>B and Fe<sub>2</sub>N terminations are the most energetically stable for  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B(001) and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(001) surfaces. For iron boride  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B, Fe<sup>II</sup> gains 0.04 e, Fe<sup>I</sup> loses 0.08 e and boron gains 0.15 e found by population analysis.

**Keywords:** Iron carbide  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C, Siesta,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

## ملخص:

دُرست الخواص الإلكترونية والمغناطيسية لكربيد الحديد  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) استخدمنا رمز حساب Siesta بالنسبة للجزء الأكبر، تتفق نتائجنا بشكل جيد مع النتائج المنشورة بالفعل في حالة أسطح  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001)، قمنا ببناء صفائح من 3، 5، 7، و 9 طبقات. درسنا الصفائح ذات الـ 9 طبقات مع نهايتين هما Fe<sub>2</sub> و Fe<sub>2</sub>C ومن خلال حساب الطاقة السطحية، استنتجنا أن الصفيحة ذات الإنهاء Fe<sub>2</sub>C هي الأكثر استقرارًا من الناحية الحيوية. تُظهر PDOS في مركز الصفيحة المكونة من 9 طبقات مقارنةً بالجزء الأكبر أنها متطابقة، في حين أن PDOS على سطح الصفيحة يُظهر اختلافات. يُظهر التحليل السكاني وجود انتقال للشحنة من Fe<sup>I</sup> (-0.2e) و C (-0.1e) إلى Fe<sup>II</sup> (+0.1e) لـ  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C (001). يزداد العزم المغناطيسي مع زيادة عدد الطبقات. يُظهر حساب الثبات أن الأسطح الأكثر استقرارًا من الناحية الطاقية هي الأسطح ذات النهايات Fe<sub>2</sub>B و Fe<sub>2</sub>N للأسطح  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B (001) و  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (001). بالنسبة إلى بوريد الحديد  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B، يكتسب Fe<sup>II</sup> 0.04 e، ويفقد Fe<sup>I</sup> 0.08 e، ويكتسب البور 0.15 e والتي تم العثور عليها من خلال تحليل التعداد.

**الكلمات الرئيسية:**  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>C، سيبستا،  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>B،  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N، كربيد الحديد