

Effets chimiques et magnétovolumiques compétitifs dans les nitrures d'insertion

Samir F. Matar*

Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, UPR 9048 CNRS, université Bordeaux-1, 33608 Pessac cedex, France

Reçu le 11 mars 2002 ; accepté le 27 août 2002

Abstract – Competitive chemical and magnetovolume effects in insertion nitrides. An analysis of the chemical and magnetovolume effects due to nitrogen insertion is carried out in order to establish trends for the Fe–N system. Computations are based on the density functional theory and use is made of the augmented spherical wave method. Taking the Fe₄N nitride as a representative member, the chemical bonding study shows that nitrogen selectively contracts covalent bond with one of the two iron sublattices, with the consequence of lowering the magnetic moment. The magnetovolume effects are examined for a comparative study of the volume-dependent magnetic moments within Fe₄N as with respect to γ -Fe, in its two magnetic states 'high-moment–large volume' and 'low moment–low volume'. The insertion of nitrogen 'prepares' the volume in such a manner in the nitride that the two states are simultaneously present at the two Fe crystal sites. The trends for an increase of the Fe atomic volume within the series Fe₈N, Fe₄N, Fe₃N, Fe₂N should favour the enhancement of the magnetisation; this is, however, hindered by the Fe–N chemical bond, involving an increasing number of Fe sites leading to a lowering of the moments. **To cite this article:** S.F. Matar, C. R. Chimie 5 (2002) 539–546 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

iron nitrides / ferromagnetism / density functional theory (DFT) / local spin density approximation (LSDA) / chemical bonding / magnetovolume effects

Résumé – Une analyse des effets chimique et magnétovolumique de l'azote est menée afin d'établir des tendances pour le système fer–azote, permettant d'expliquer la diminution de l'aimantation lorsque le taux d'azote augmente. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW). En prenant le nitrure Fe₄N comme exemple représentatif, l'étude des propriétés de liaison chimique montre que l'azote contracte sélectivement une liaison covalente avec un des sous-réseaux de fer, ce qui a pour conséquence la diminution du moment porté. Les effets magnétovolumiques sont examinés en rapprochant les propriétés de Fe₄N de celles de Fe- γ dans ses deux états magnétiques « moment fort–volume fort » et « moment faible–volume faible ». L'insertion d'azote « prépare » le volume, de telle manière que dans Fe₄N les deux états sont présents en même temps, ce qui permet une explication des propriétés magnétiques des deux sites de fer. La tendance d'une augmentation du volume atomique du fer dans la série Fe₈N, Fe₄N, Fe₃N, Fe₂N devrait être en faveur d'une augmentation de l'aimantation ; ceci est néanmoins compensé par la liaison chimique Fe–N, qui implique un nombre croissant de sous-réseaux du fer, résultant en une diminution progressive des moments. **Pour citer cet article :** S.F. Matar, C. R. Chimie 5 (2002) 539–546 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

nitrides de fer / ferromagnétisme / théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) / approximation de la densité de spin locale (LSDA) / liaison chimique / effets magnétovolumiques

1. Introduction

Les nitrures de fer ont suscité beaucoup d'intérêt depuis les premiers travaux de K.H. Jack [1], du fait de

leurs applications dans les domaines de l'enregistrement magnétique de haute densité [2] et, sur le plan des procédés thermo-chimiques, de l'amélioration de la dureté des métaux ferreux [3]. Sur le plan de l'approche théorique,

* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : matar@icmcb.u-bordeaux.fr (S.F. Matar).

les possibilités quant à une détermination précise des structures électroniques et magnétiques, au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4], ont suscité un examen approfondi de ce système, visant à donner une description quantitative des amplitudes des moments magnétiques portés par les atomes de fer appartenant aux différents sites du réseau cristallin, en relation avec la proximité de l'azote [5–7].

Au sein du système fer–azote, les nitrures Fe_8N , Fe_4N et Fe_3N s'ordonnent de manière ferromagnétique [8]. Avec l'augmentation du taux d'azote dans la série, l'aimantation baisse et, à plus forte concentration d'azote, on observe l'absence d'ordre magnétique : Fe_2N est paramagnétique [9]. Leurs structures cristallines peuvent être considérées comme résultant de l'insertion d'azote dans le réseau métallique du fer, respectivement dans ses variétés cubique centré (Fe- α), cubique à faces centrées (Fe- γ), hexagonal compact (Fe- ϵ) et orthorhombique (Fe- δ). En effet, Fe_8N (ou Fe_{16}N_2 - α'') se forme comme une structure intermédiaire entre la martensite azotée α' -(structure dérivée du Fe- α) et le nitrure, plus riche en azote Fe_4N (structure dérivée du Fe- γ). Sachant que seul Fe- α est ordonné ferromagnétiquement à l'ambiante, il faut conclure que l'ordre magnétique et les amplitudes des moments atomiques portés sont le résultat de l'insertion de l'azote, qui a pour conséquence la redis-

tribution des atomes de fer en trois (Fe_8N), deux (Fe_4N) et un (Fe_3N) sous-réseaux. Nous nous proposons dans cette note d'en étudier le double rôle chimique et magnéto-volumique pour un des nitrures, Fe_4N , et d'en dégager des tendances pour la série Fe_8N , Fe_4N et Fe_3N .

2. Structure cristalline de Fe_4N

Les études antérieures menées sur Fe_4N en tant que pigment pour l'enregistrement magnétique [2] étaient suscitées par une aimantation à saturation élevée ($\sigma_s^{300\text{K}} \approx 180 \text{ uem g}^{-1}$), voisine de celle de Fe- α ($\sigma_s^{300\text{K}} \approx 190 \text{ uem g}^{-1}$), associée toutefois à une plus grande inertie chimique. Sa structure cristalline est dérivée de la perovskite cubique, de formulation générale ABX_3 (A, B = métal, X = anion). En fait, la Fig. 1 représente le composé comme une antiperovskite, dans la mesure où les sites X sont occupés par un des deux sous-réseaux de fer, donnant : $\text{Fe}^{\text{I}}\text{NFe}^{\text{II}}_3$. Fe^{I} , au sommet du cube porte un moment de $\sim 3 \mu_B$; Fe^{II} , aux centres des faces, a un moment réduit de $\sim 2 \mu_B$; l'ordre est ferromagnétique, avec $T_C \approx 700 \text{ K}$ [10].

La structure peut être également visualisée comme l'arrangement cubique à faces centrées du fer (variété γ),

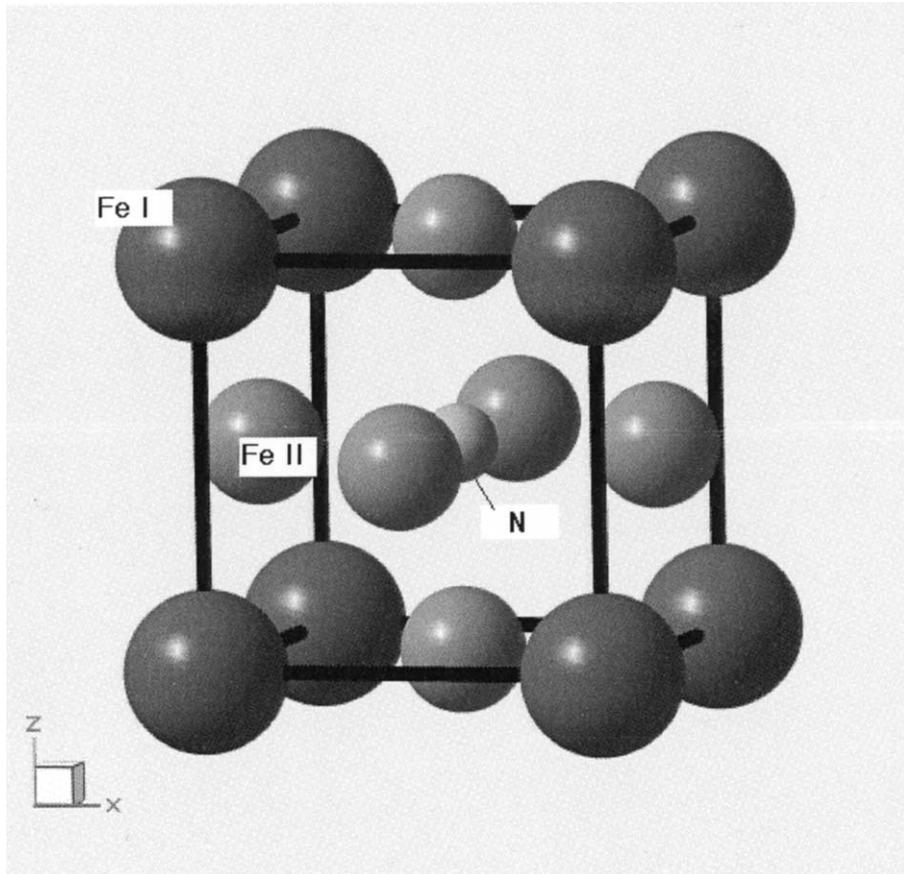


Fig. 1. Représentation de la structure de Fe_4N . Par ordre de tailles de sphères décroissantes : Fe I, Fe II, N.

Fig. 1. Representation of the crystal structure of Fe_4N . By decreasing order of size of sphere: Fe I, Fe II, N.

avec l'azote inséré au centre du cube. L'insertion d'azote provoque une forte augmentation du paramètre de maille $a = 7,1777$ bohr (1 bohr = 0,529 Å) comparativement au paramètre de Fe- γ ($a = 6,5217$ bohr). Compte tenu des distances fer–azote, les atomes de fer au sommet (Fe^I) sont à $a\sqrt{3}/2$, avec 12 Fe^{II} proches voisins à $a\sqrt{2}$, comme dans Fe- γ ; ceux des centres des faces, Fe^{II}, ont, en plus des 12 Fe^I proches voisins, deux atomes d'azote à $a/2$.

3. Méthode de calcul

Pour l'examen de la structure électronique et magnétique, il a été fait usage d'une méthode de calculs auto-cohérents, au sein de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), c'est-à-dire la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW) [11]. Outre l'utilisation qu'elle fait de l'approximation de la densité électronique locale de spin (LSDA) [12], la méthode ASW est basée sur l'approximation de la sphère atomique (ASA). L'ASA stipule que chaque atome est entouré d'une sphère où une moyenne sphérique est effectuée pour la densité et le potentiel; en outre, le volume occupé par les sphères doit être égal au volume de la maille. Il en résulte un problème de représentation de l'espace interstitiel pour les structures dites ouvertes comme la fluorine, le rutile ainsi que la perovskite. Afin d'éviter un recouvrement trop important des sphères atomiques, rendant le sens physique des résultats peu probant, des sphères vides (ES : *empty sphere*) sont introduites dans l'espace vide, afin d'y représenter la densité électronique. Les ES sont des pseudo-atomes sans états de cœur et dont les charges proviennent des atomes avoisinants; de plus, les sphères vides permettent la prise en compte des effets de covalence au sein du réseau. Dans la structure du nitrure de fer Fe₄N, des sphères vides ont été introduites aux milieux des arêtes : (1/2,0,0), etc. Outre l'obtention et la discussion des densités d'états (DOS), les propriétés de liaison chimique seront détaillées sur la base des populations de recouvrement (COOP = *Crystal Orbital Overlap Population*), calculées au sein de la méthode ASW [13]. Selon le signe des COOP, positives, négatives ou nulles, les liaisons seront liantes, anti-liantes ou non liantes.

4. Effet chimique de l'introduction de l'azote

Afin de démontrer cet effet, deux calculs ont été effectués au paramètre expérimental. Le premier correspond au nitrure Fe₄N (Fe^INFe^{II}₃); le second, pour un réseau simulant l'absence d'azote, Fe^IESFe^{II}₃, formulation dans laquelle la sphère vide (ES) au site de

l'azote en (1/2,1/2,1/2) ne joue pas le même rôle que celles introduites en (1/2,0,0), etc. Notons qu'un calcul de Fe^IESFe^{II}₃ au paramètre de Fe- γ ($a = 6,5217$ bohr) donne un moment magnétique très faible, donc sans éclatement d'échange pour les DOS, ce qui empêche d'établir les comparaisons permettant de souligner le rôle de l'azote. Laissant l'étude magnétique détaillée pour la section suivante, nous examinons ici les caractéristiques de transfert de charges, de densités d'états et de liaison chimique.

Dans le cadre de ces calculs, basés sur l'approximation de la sphère atomique, le transfert de charges entre les différents constituants est fonction du choix des rayons des sphères atomiques, qui n'est pas unique. Dans le cadre de nos calculs, qui minimisent le recouvrement entre les sphères atomiques et vides, le transfert s'effectue essentiellement depuis les sphères atomiques Fe^{II} vers l'azote et les sphères vides, alors que seul un faible transfert est observé depuis les atomes Fe^I vers l'azote. De tels résultats peuvent s'expliquer par les distances respectives et montrent que le site Fe^I est moins engagé dans la liaison chimique avec l'azote.

4.1. Densités d'états (DOS)

Pour les deux populations de spins, majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow), les densités d'états pour chaque site, tenant compte de sa multiplicité par unité formulaire (u.f.), c'est-à-dire 1 Fe^I, 3 Fe^{II} et 1 N, sont présentées sur la Fig. 2; le zéro des énergies sur l'axe des x est pris au niveau de Fermi E_F . Quoique pris en compte dans les états de valence pour lesquels les calculs sont entrepris explicitement, les états N(2s) se trouvant à des énergies beaucoup plus basses que la fenêtre énergétique (–8, 8 eV) ne sont pas reportés. Les sphères vides présentant peu de contribution aux DOS ne sont pas représentées sur la Fig. 2. Du point de vue de l'aspect général, le moment magnétique est dû à un déplacement énergétique entre les états des deux populations de spins – éclatement d'échange –, plus important pour Fe^I que pour Fe^{II}. Les états N(2p) ne sont pas affectés par le *shift* énergétique; ils prédominent au bas de la bande de valence entre –8 et –6 eV, où ils se mélangent principalement avec les états de Fe^{II}, contrairement aux états de Fe^I, qui présentent une moindre hybridation avec l'azote. Ceci est en accord avec une liaison Fe^{II}–N, plus forte compte tenu des distances interatomiques détaillées plus haut. Les deux sites métalliques présentent des DOS très différentes, hormis les intensités: pour les populations (\uparrow), celles de Fe^I tombent à un minimum avant E_F , signalant un comportement de ferromagnétique fort au sens d'une sous bande pleine, alors qu'une densité d'états finie et relativement élevée est observée pour Fe^{II} à E_F . Ces états, dont la nature est détaillée au

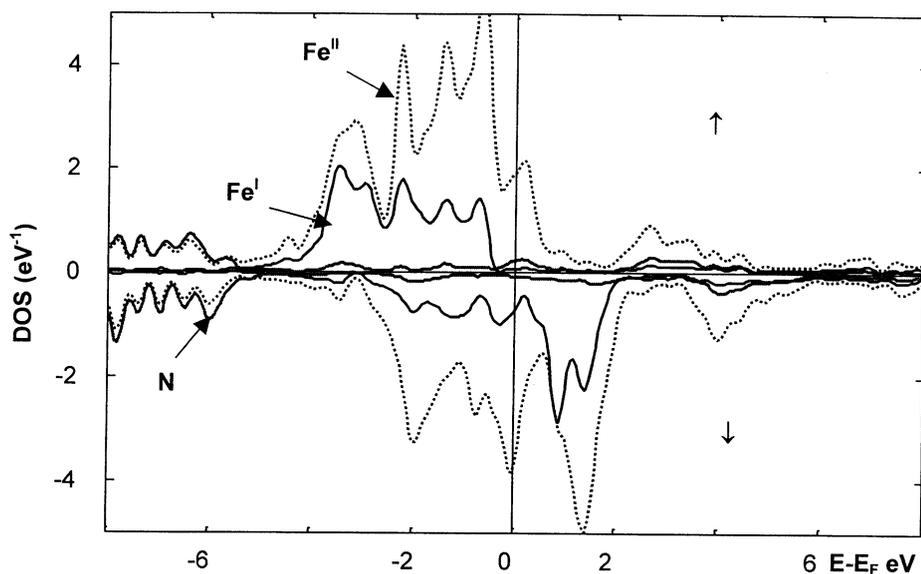


Fig. 2. Densités d'états spin polarisées de Fe_4N .

Fig. 2. Spin polarized density of states for Fe_4N .

paragraphe suivant décrivant la liaison chimique, sont responsables du comportement de ferromagnétique faible du nitrure et sont absents dans le système $\text{Fe}^{\text{I}}\text{ESFe}^{\text{II}}_3$ (cf. § 4.3). Pour les deux populations de spins, les DOS de Fe^{II} sont étendues sur une fenêtre énergétique plus importante que celles de Fe^{I} ; ceci est en rapport avec une localisation plus importante, donc un moment plus élevé de ce dernier par rapport au moment de Fe^{II} . Ces observations, liées à la présence de l'azote, pourront être explicitées davantage par l'examen de la liaison chimique.

4.2. Propriétés de liaison chimique (COOP)

Les interactions entre les sites métalliques et entre les atomes de fer et d'azote sont explicitées par les COOP partielles représentées sur la Fig. 3, permettant d'attribuer un caractère liant (+) ou antiliant (-) à une liaison. Ces COOP sont montrées pour les populations de spins majoritaires (\uparrow); pour l'autre direction de spin, elles sont semblables, avec un déplacement vers les énergies plus élevées, comme pour les DOS. Pour permettre des comparaisons entre les différentes

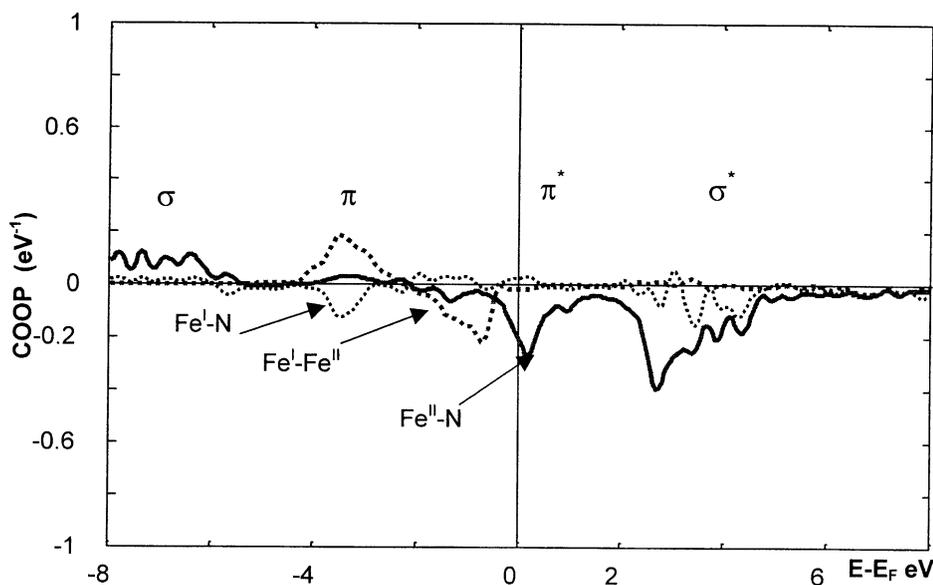


Fig. 3. COOP partielles pour les populations (\uparrow) pour les différentes interactions dans Fe_4N .

Fig. 3. Spin up (\uparrow) partial COOP for Fe_4N .

amplitudes, seule la contribution d'un unique atome de chaque espèce est prise en compte.

Malgré la symétrie ponctuelle D_{4h} du site Fe^{II} , plus basse que O_h du site Fe^{I} , nous considérons l'éclatement des orbitales d en t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) pour faciliter la discussion.

L'interaction fer–azote a un caractère covalent impliquant un électron 3d dans une orbitale e_g (soit d_{z^2}) de Fe^{II} et un des trois électrons 2p de l'azote (soit p_z), formant une liaison σ ayant un caractère liant prédominant entre -8 et -6 eV. Dans le reste de la bande de valence, son caractère, tout en restant liant, diminue en intensité, car les états d du fer sont impliqués dans la liaison métallique $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{II}}$. Compte tenu de la liaison plus longue entre le sommet du cube et le site de l'azote à $a\sqrt{3}/2$, cette liaison est nettement moins importante pour $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{N}$, comme le montre le tracé en pointillés par rapport au tracé en traits pleins entre -8 et -6 eV. Les orbitales $\text{Fe}^{\text{II}}-t_{2g}$ participent principalement à la liaison métallique entre les deux sous-réseaux de fer, $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{II}}$, qui est pour moitié liante et pour moitié anti-liante en dessous de E_F , indiquant que la stabilité du système ne peut être due à cette interaction. La liaison chimique Fe–Fe dans $\text{Fe}-\gamma$ ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}_3$) ajoutée au tracé, montre un comportement similaire. Les orbitales t_{2g} sont non liantes par rapport à la liaison Fe–N, sauf pour la faible liaison π , qui a lieu, par exemple, entre $\text{N}-p_x$ et $\text{Fe}-d_{xz}$. Les états correspondant à π^* se trouvent au-dessus des DOS des états Fe–d au voisinage du niveau de Fermi. Grâce à l'azote (il faut tenir compte des trois liaisons fer–azote dans l'octaèdre « $\text{N}-\text{Fe}^{\text{II}}_6$ »), la majeure partie de la bande de valence reste liante, malgré la présence de liaisons π^* près du niveau de Fermi.

On retrouve la même nature de liaison fer–azote dans les autres nitrures Fe_8N et Fe_3N , qui comprennent respectivement trois et un sous-réseau(x) Fe : les états π^* identifiés à E_F dans Fe_4N se retrouvent alors respectivement en dessous et au-dessus de E_F . Avec des états σ^* et π^* dans la bande (vide) de conduction, Fe_3N serait le nitrure ferromagnétique le plus stable, contrairement à Fe_8N . Ces observations permettent de suggérer une tendance à l'augmentation de « l'ionicité » de la liaison globale dans la série. De fait, Fe_3N est facilement obtenu comme produit secondaire lors des essais de préparation des pigments Fe_4N lorsque les conditions de nitruration n'étaient pas suffisamment contrôlées (température, mélange NH_3-H_2 , durées...).

4.3. Le composé $\text{Fe}^{\text{I}}\text{ESFe}_3^{\text{II}}$

La Fig. 4a montre les DOS partielles aux sites du fer du composé $\text{Fe}^{\text{I}}\text{ESFe}_3^{\text{II}}$. Cette formulation correspond en réalité à $\text{Fe}-\gamma$, dans lequel les atomes de fer en $(0,0,0)$ et ceux en $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$... ont été rendus cristal-

lographiquement différents. Les DOS confirment les observations formulées ci-dessus sur le rôle de l'azote par trois aspects principaux :

- (i) l'absence d'états dans le domaine énergétique de l'azote, c'est-à-dire entre -8 et -6 eV ;
- (ii) l'aspect peu modulé des DOS de la sphère vide du site de l'azote (dans laquelle un faible transfert de charges s'opère), contrairement au cas des DOS de l'azote de la Fig. 2, provenant davantage d'une certaine délocalisation que d'un transfert de charge depuis les atomes de fer, essentiellement Fe^{II} ;
- (iii) l'allure des DOS des deux sites de fer, qui est la même, et le gap, signalant un comportement de ferromagnétique fort pour Fe^{I} ainsi que pour Fe^{II} , d'ailleurs devenus équivalents, comme dans le fer cubique à faces centrées.

Afin de montrer les aspects de liaison chimique au sein d'un réseau $\text{Fe}-\gamma$, nous montrons sur la Fig. 4b les DOS partielles et les COOP pour l'interaction entre deux atomes dans $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}_3^{\text{II}}$. L'aspect essentiel de la Fig. 4a est retrouvé et la liaison chimique $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ présente la même allure que celle des COOP obtenues pour le nitrure (Fig. 3). L'énergie des COOP(\uparrow) $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ dans le métal vis-à-vis du niveau de Fermi est plus basse que dans le nitrure, vis-à-vis du niveau de Fermi du nitrure, du fait de la covalence introduite par la liaison Fe–N. Notons enfin que, si la liaison $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ (\uparrow) est liante et anti-liante dans la bande de valence, défavorisant la stabilité du réseau métallique, elle est surtout liante dans la BV pour les COOP(\downarrow) $\text{Fe}^{\text{I}}-\text{Fe}^{\text{II}}$.

5. Effets magnétovolumiques

L'insertion d'azote a pour conséquence, outre la création de la liaison chimique fer–azote, l'augmentation du volume. Nous examinons cet effet par la variation volumique, d'une part, pour l'énergie électronique totale et, d'autre part, pour le moment magnétique porté par chaque sous-réseau.

5.1. Variation volumique de l'énergie totale

Autour de la valeur expérimentale de Fe_4N , c'est-à-dire dans la gamme $250-550 \text{ bohr}^3$, la variation de l'énergie avec le volume est obtenue en menant les calculs auto-cohérents avec les mêmes conditions de rapport de rayons des sphères dans l'ASA et d'intégration dans la zone de Brillouin, utilisant le même maillage du réseau réciproque en points \mathbf{k} pour différents couples (E_i, V_i) . À la convergence des calculs, on obtient une courbe $E_i = f(V_i)$, dont l'allure quadratique présente un minimum, permettant de retrouver l'énergie et le volume à l'équilibre, soit le couple (E_0, V_0) , d'une part, ainsi que le module de compressibilité B_0 ,

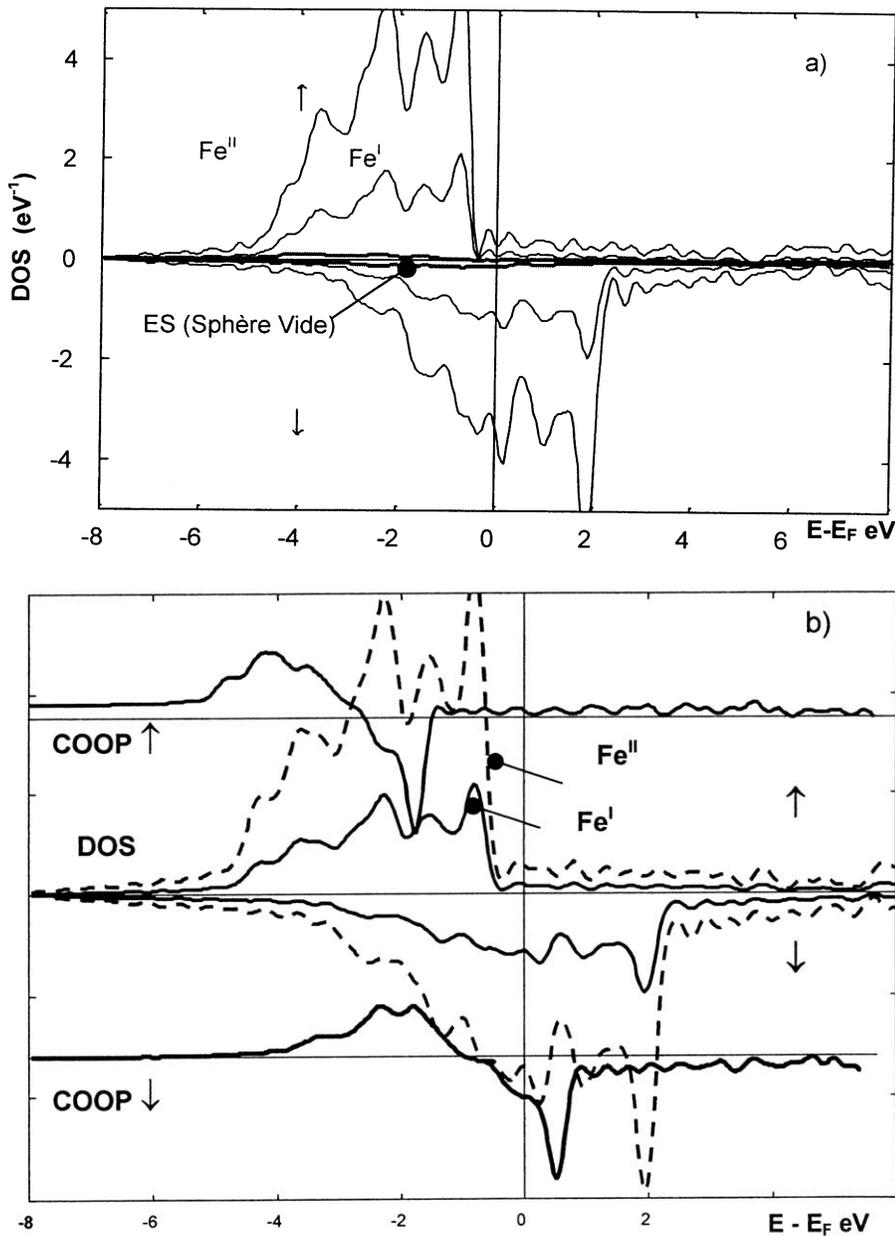


Fig. 4. **a.** Densités d'états spin polarisées de « Fe₄ES », la sphère vide ES remplaçant l'azote. **b.** Densités d'états et liaison chimique (Fe^I-Fe^{II}) spin-polarisées de Fe_γ (Fe^IFe₃^{II}) au paramètre de Fe₄N.

Fig. 4. **a.** Spin polarized density of states for "Fe₄ES", the empty sphere replacing nitrogen. **b.** Spin polarized density of states and COOP (Fe^I-Fe^{II}) for Fe_γ (Fe^IFe₃^{II}) at the lattice parameter of Fe₄N.

d'autre part, au travers de son ajustement par une équation d'état de type Birch–Murnaghan [14], dont une forme simplifiée est : $E = E_0 + \beta V + \gamma V^2$. Dans cette expression, β et γ sont reliés respectivement au module de compressibilité et au volume à l'équilibre. Malgré un grand soin apporté au calcul de l'énergie $E(\mathbf{k})$ sur un maillage fin de la zone de Brillouin, la Fig. 5 montre que cette variation présente une déviation par rapport au comportement quadratique (voir l'insert dans la figure). En fait, cet aspect est en relation avec le comportement discontinu du moment au site du Fe^{II} observé sur la Fig. 6, comme il en sera discuté à la section suivante 5.2. Cette déviation par

rapport au comportement quadratique de la courbe $E(V)$ a rendu plus difficile la détermination de B_0 , dont la valeur moyennée sur l'ensemble des points du graphe donne $B_0 = 150$ GPa. Compte tenu de la difficulté de sa détermination, cette valeur présente un écart par rapport à l'expérience : $B_0(\text{exp.}) = 196$ GPa [15]. La valeur théorique du paramètre à l'équilibre est trouvée inférieure de 3% (indiquée par une ligne verticale sur la Fig. 6) à la valeur expérimentale. Un tel résultat est attendu dans le cadre de calculs dans la fonctionnelle LSDA, connue pour être « sur-liante », car basée sur une distribution d'un gaz homogène d'électrons (*jellium*).

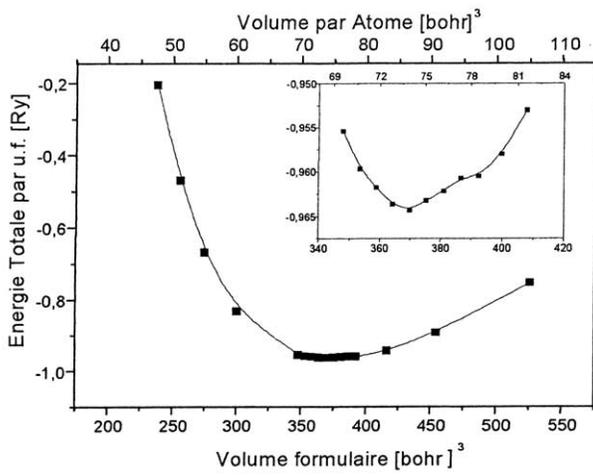


Fig. 5. Variation volumique de l'énergie totale dans Fe_4N (1 Ry = 13,6 eV). L'insert montre le comportement irrégulier autour du minimum d'énergie.

Fig. 5. Variation of the total energy with volume for Fe_4N (1 Ry = 13.6 eV). The insert shows the irregular behaviour around the minimum of energy.

5.2. Variation volumique du moment magnétique

La variation volumique du moment magnétique sur chaque site dans Fe_4N , pour des valeurs proches de l'équilibre, est représentée sur la Fig. 6. Partant de volumes très faibles ($\sim 40 \text{ bohr}^3 \text{ atome}^{-1}$), pour lesquels aucune polarisation de spins n'est observée, le moment au site Fe^I croît rapidement jusqu'à environ $2,85 \mu_B$ (proche de la limite sur la courbe Slater–Pauling pour le fer ferromagnétique fort [16]). En revanche, le moment du site Fe^{II} croît lentement, pour atteindre une valeur d'environ $1,6 \mu_B$ au volume à

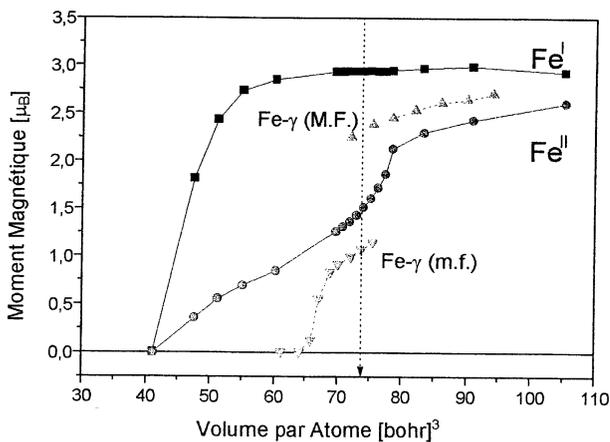


Fig. 6. Variation volumique du moment magnétique dans Fe_4N et $\text{Fe-}\gamma$.

Fig. 6. Variation of the magnetic moment with atomic volume for Fe_4N and $\gamma \text{ Fe}$.

l'équilibre. Un accroissement supplémentaire du volume montre qu'une transition du deuxième ordre vers un état à moment fort a lieu, accompagnée d'une variation irrégulière de l'énergie (cf. insert de la Fig. 5). La variation volumique, différente pour les moments des deux sites, est à rapprocher de celle dans $\text{Fe-}\gamma$ (courbes en tirets), qui montre une transition d'un état à moment faible vers un état à moment élevé, ressemblant davantage à une transition de premier ordre. Une telle comparaison rapproche d'une manière originale les comportements magnétiques des deux systèmes. Ce qui fait de Fe_4N un cas spécial dans ce contexte est le fait qu'il contient deux sites de fer, à rapprocher des deux états de $\text{Fe-}\gamma$ à différents volumes : alors que le fer au site Fe^I a un comportement à « moment élevé–volume élevé », celui au site Fe^{II} , assujéti à la pression chimique produite par deux atomes d'azote voisins (appartenant à deux mailles adjacentes), montre quant à lui un comportement « moment faible–volume faible ». Ce comportement reflète aussi les distances moyennes pour les plus proches voisins, exprimées plus haut.

6. Discussion

Nous venons de montrer que l'insertion d'azote peut avoir deux effets, chimique et volumique, sur les propriétés des nitrures d'insertion. Si l'on considère, dans la série des nitrures, le volume expérimental (en bohr^3) ramené à un atome de fer, on a : Fe_8N (87,54), Fe_4N (92,41), Fe_3N (92,75). L'expansion volumique est en effet observée. Ceci est d'autant plus visible si l'on inclut le fer sous ses deux variétés $\text{Fe-}\alpha$ (79,03) et $\text{Fe-}\gamma$ (69,31). Si c'est cet effet qui prédomine, on devrait observer une augmentation du moment magnétique avec l'accroissement du taux d'azote dans la série, conduisant à une augmentation de la pression magnétique, donc à l'exaltation de l'aimantation. Ceci est effectivement observé, mais seulement sur le plan local : le moment du site Fe^I approche $3 \mu_B$ dans Fe_4N (cf. Fig. 6), de même que dans Fe_8N pour l'atome de fer le plus éloigné de l'azote [5]. En considérant l'effet moyen, le contraire est observé pour les moments atomiques de fer à ces volumes : Fe_8N ($\sim 2,40 \mu_B$) [5] Fe_4N ($\sim 2,20 \mu_B$) [6], Fe_3N ($\sim 1,95 \mu_B$) [7] ; $\text{Fe-}\alpha$ ($2,22 \mu_B$). On devrait alors conclure que la liaison chimique Fe-N , impliquant l'appariement d'un spin de $\text{N}(2p)$ et d'un spin de $\text{Fe}(3d)$, comme cela a été illustré pour Fe_4N , s'impose comme l'effet majeur dans les nitrures.

Le fait que les trois nitrures considérés montrent respectivement trois, deux et un sous-réseaux de fer permet de visualiser, hors considérations structurales, un effet de ségrégation de plus en plus important des atomes de fer autour de l'azote, en allant des nitrures

dilués (Fe_8N) vers les nitrures concentrés (Fe_3N). On peut suggérer que l'utilisation de ces derniers (dans leur large domaine d'existence : $\text{Fe}_x\text{N}-\epsilon$) pour le durcissement en surface des pièces en alliages à base de fer [3] se justifie par la liaison covalente Fe–N, impliquant tous les atomes de fer ($d \approx 3,59$ bohr, soit $1,899 \text{ \AA}$), plus courte, d'une part, que la somme des rayons métalliques du fer, $1,274 \text{ \AA}$, et covalent de

l'azote, $0,702 \text{ \AA}$ [17], et, d'autre part, que la distance Fe–C dans la cémentite, soit $2,041 \text{ \AA}$.

Enfin, les relations structurales entre Fe_2N paramagnétique (groupe d'espace $Pbcn$) [9] et une variété orthorhombique du fer à haute température et haute pression (groupe d'espace $Pbcm$), récemment mise en évidence [18], sont des aspects qui suscitent une étude complémentaire dans ce même cadre.

Références

- [1] K.H. Jack, Proc. R. Soc. London A11 (1948) 34.
- [2] S. Matar, G. Demazeau, J. Phys France IV, 2, C3–17 (1992).
- [3] Référence site web industriel : <http://burlingtoneng.com/index.html>.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [5] S. Matar, Z. Phys. B 87 (1992) 91.
- [6] S. Matar, P. Mohn, G. Demazeau, B. Siberchicot, J. Phys. France 49 (1988) 1761.
- [7] S. Matar, B. Siberchicot, M. Pénicaut, G. Demazeau, J. Phys. I France 2 (1992) 1819.
- [8] K.H. Jack, J. Appl. Phys. 76 (1994) 6621.
- [9] D. Rechenbach, H. Jacobs, J. Alloy. Compd 235 (1996) 15.
- [10] B.C. Frazer, Phys. Rev. 112 (1958) 751.
- [11] A.R. Williams, J. Kübler, C.D. Gelatt Jr, Phys. Rev. B 191 (1979) 6094.
- [12] (a) U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629 ; (b) L. Hedin, B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4 (1971) 2064.
- [13] V. Eyert, Int. J. Quant. Chem. 77 (2000) 1007.
- [14] F. Birch, J. Geophys. Res. 83 (1978) 1257.
- [15] C.L. Yang, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, G. Michels, J.W. Otto, Y. Kong, D.S. Xue, J. Magn. Magn. Mater 151 (1995) L19.
- [16] J. Kübler, V. Eyert, in: K.H.J. Buschow (Ed.), Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics, VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
- [17] Référence site web académique : <http://www.iumsc.indiana.edu/radii.html>.
- [18] D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, D. Häusermann, Science 278 (1997) 831.