

M. Michel SOUTIF
M. Gabriel CAU

Présidents M. Louis NEEL
Vice-Présidents MM. Lucien BONNETAIN
Jean BENOIT

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	ASCARELLI Gianni	Physique
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BRUGEL Lucien	Energétique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
M.	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABBEE Pierre	C.E.R.M.O.
	CABOT	Mathématiques appliquées
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BARGE Michel	Neuro-chirurgie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	DENIS Bernard	Cardiologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'I.N.P.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie, Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
SANTON Lucien	Mécanique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEUR ASSOCIE

M. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
----------------------	------------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BLOCH Daniel	Physique du solide et Cristallographie
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
MOREAU René	Mécanique
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
FOULARD Claude	Automatique
GUYOT Pierre	Chimie minérale
JOUBERT Jean Claude	Physique du solide
LACOUME Jean Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Physique atomique
LESPINARD Georges	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. LANDAU Ioan Doré	Automatique
---------------------	-------------

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M. ANCEAU François	Mathématiques appliquées
--------------------	--------------------------

Fait à St Martin d'Hères - JANVIER 1974

A mes parents

A Haïfa, ma femme

A Lara, ma fille

A mes amis

REMERCIEMENTS

=====

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique et au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique, pour m'avoir fait l'honneur de présider cette Commission d'Examen.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à Monsieur Bertaut, Directeur de Recherches au C. N. R. S. et Conseiller Scientifique au C. E. N. G., qui m'a accueilli dans ses laboratoires, m'a confié ce travail et m'a encouragé par la confiance qu'il m'a toujours accordée.

Mes remerciements vont à Monsieur J. Pâris, Maître de Conférence à l'Université de Lyon, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de Thèse.

Monsieur Costa, Ingénieur à l'O.N.E.R.A. à Paris, à bien voulu accepter de faire partie de la Commission d'Examen. L'étroite collaboration avec son équipe et les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui m'ont été d'un appui inestimable. Sa présence m'est très agréable et je l'en remercie vivement.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Maynard pour avoir bien voulu faire partie de mon jury de Thèse.

Je n'oublierai pas Monsieur Roubin, Maître-Assistant à l'Université de Lyon, qui a bien voulu me fournir les échantillons nécessaires. Sans sa collaboration, cette étude n'aurait pas été possible.

Madame Philippe, chimiste à l'Université de Lyon, a assumé avec compétence la tâche quotidienne de la préparation des composés. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

C'est Mademoiselle Sayetat, Maître-Assistante, qui m'a initié à la recherche. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance et de ma respectueuse gratitude.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur de Bergevin, Maître de Recherches au C. N. R. S., pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui.

Monsieur Mollard, Maître-Assistant, a bien voulu étudier les susceptibilités magnétiques de quelques échantillons ; je l'en remercie vivement.

J'associe dans une même amicale pensée tous mes camarades, techniciens et chercheurs, du Laboratoire des Rayons X au C. N. R. S. et du Laboratoire de Diffraction Neutronique au C. E. N. G. qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Je n'oublierai pas mes camarades étudiants libanais à Grenoble avec qui j'ai eu des relations plus que fraternelles ; qu'ils trouvent ici l'assurance de mon profond attachement.

Enfin, c'est Mademoiselle Chabre qui a assumé avec beaucoup de soin la dactylographie de cette thèse. Ses conseils m'ont été très utiles pour la présentation des textes ; je l'en remercie sincèrement.

PLAN

=====

INTRODUCTION	1
APPAREILLAGE	7
<u>CHAPITRE I</u> : PRÉPARATION ET MESURES MAGNÉTIQUES	
I - PRÉPARATION	17
I-1- PRÉPARATION DE CrN	
I-2- PRÉPARATION DE VN	
I-3- PRÉPARATION DE $Cr_{1-x}V_xN$	
II - MESURES MAGNÉTIQUES	19
II-1- SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DE CrN	
II-2- SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES DE $Cr_{1-x}V_xN$	
RÉFÉRENCES - CHAPITRE I	29
<u>CHAPITRE II</u> : ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE CrN	
I - INTRODUCTION	31
II - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	33
RÉFÉRENCES - CHAPITRE II	43

CHAPITRE III : ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Cr_{1-x}V_xN$

I	- STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE A L'AMBIANTE	45
	I-1- STRUCTURE DE VN	
	I-2- STRUCTURE DE $Cr_{1-x}V_xN$	
II	- STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE A BASSE TEMPÉRATURE	46
	II-1- STRUCTURE DE VN	
	II-2- STRUCTURE DE $Cr_{1-x}V_xN$	
III	- DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DE DÉFORMATION T_D	53
IV	- ÉTUDE DE LA DÉFORMATION A TEMPÉRATURE VARIABLE	54
	RÉFÉRENCES - CHAPITRE III	61

CHAPITRE IV : DILATATION THERMIQUE DE CrN

I	- GÉNÉRALITÉS	63
II	- DILATATION THERMIQUE DE CrN	68
	II-1- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	
	II-2- ÉTUDE DE LA DILATATION NÉGATIVE OBSERVÉE	
	RÉFÉRENCES - CHAPITRE IV	77

CHAPITRE V : DILATATION THERMIQUE DE $Cr_{1-x}V_xN$

I	- ÉTUDE DE VN	81
	I-1- GÉNÉRALITÉS	
	I-2- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	

III

II - ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES QUI SE DÉFORMENT À BASSE TEMPÉRATURE ($x \leq \frac{5}{16}$)	85
II-1- MÉTHODE DE TRAVAIL	
II-2- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	
II-2-A- DILATATION THERMIQUE DANS LA PHASE ORTHORHOMBIQUE	
II-2-B- DILATATION THERMIQUE DANS LA PHASE CUBIQUE	

III - ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES QUI NE SE DÉFORMENT PAS À BASSE TEMPÉRATURE ($x \geq \frac{6}{16}$)	97
--	----

RÉFÉRENCES - CHAPITRE V	101
-------------------------	-----

CHAPITRE VI : STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE CrN

I - STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES CORPS CUBIQUES À FACES CENTRÉES	103
---	-----

II - ÉTUDE DE CrN PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS	113
II-1- STRUCTURE MAGNÉTIQUE À BASSE TEMPÉRATURE	
II-2- STRUCTURE MAGNÉTIQUE À 200 K	
II-3- ÉTUDE À TEMPÉRATURE VARIABLE	

III - CALCUL DU DÉPLACEMENT ATOMIQUE	122
--------------------------------------	-----

RÉFÉRENCES - CHAPITRE VI	129
--------------------------	-----

CHAPITRE VII : ÉTUDE DE LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE CrN PAR LA THÉORIE DE GROUPES ET LE CALCUL DE L'ANISOTROPIE DIPOLAIRE

I - GÉNÉRALITÉS	131
-----------------	-----

II - ÉTUDE PAR LA THÉORIE DE GROUPE	134
II-1- CONSTRUCTION DU GROUPE G_K	
II-2- REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES	
II-3- VECTEURS DE BASE	
II-4- ÉNERGIE DIPOLAIRE	
II-5- INVARIANTS ANISOTROPES	
RÉFÉRENCES - CHAPITRE VII	145
 <u>CHAPITRE VIII : STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES</u> SOLUTIONS SOLIDES $Cr_{1-x}V_xN$	
I - ÉTUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE	147
II - ÉTUDE À BASSE TEMPÉRATURE	149
III - ÉTUDE À TEMPÉRATURE VARIABLE	155
RÉFÉRENCES - CHAPITRE VIII	159
 <u>CHAPITRE IX : ÉTUDE DE LA TRANSITION DE PREMIER</u> ORDRE OBSERVÉE DANS CrN	
I - RAPPEL THERMODYNAMIQUE	161
I-1- TRANSITION DE PREMIER ORDRE	
I-2- TRANSITION DE DEUXIÈME ORDRE	
II - ÉTUDE DE LA TRANSITION OBSERVÉE DANS CrN	163
II-1- DONNÉES EXPÉRIMENTALES	
II-2- ASPECT PHYSIQUE DU MODÈLE	
II-3- MODÈLE PROPREMENT DIT	
II-3-A- CALCUL DE LA VARIATION DE T_N AVEC LA PRESSION	
II-3-B- DÉTERMINATION DE β ET T_0	
II-3-C- INTERPRÉTATION DE LA TRANSITION	

II-3-D- CALCUL DE LA CHALEUR LATENTE
DE LA TRANSFORMATION
II-3-E- SIGNIFICATION PHYSIQUE DU
PARAMÈTRE A

RÉFÉRENCES - CHAPITRE IX	177
<u>CHAPITRE X</u> : ANALYSE DES TRANSITIONS OBSERVÉES DANS LES COMPOSÉS $Cr_{1-x}V_xN$	
I - SITUATION EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSION PRÉLIMINAIRE	179
II - ASPECT PHYSIQUE DU MODÈLE	184
III - ÉTUDE DES TRANSITIONS OBSERVÉES III-1- ASPECT MAGNÉTIQUE III-2- ASPECT CRISTALLOGRAPHIQUE	185
IV - CALCUL DU MOMENT MAGNÉTIQUE MOYEN MESURABLE AUX NEUTRONS IV-1- CALCUL DE L'INTÉGRALE I IV-2- CALCUL NUMÉRIQUE	190
V - DISCUSSION DU MODÈLE	195
RÉFÉRENCES - CHAPITRE X	199
CONCLUSION	201
LEGENDE DES FIGURES	205

I N T R O D U C T I O N

=====

Les éléments de la première série des métaux de transition se combinent avec l'azote pour former maints composés interstitiels ⁽¹⁾⁽²⁾ de formules MN(ScN, TiN...), M_3N_2 (Mn₃N₂...), M_2N (Cr₂N, Mn₂N...), M_3N (Co₃N, Fe₃N...)... ou M_4N (Mn₄N, Fe₄N...). Les structures cristallographiques et les propriétés physiques dépendent à la fois de la nature de l'élément M et de la concentration en azote.

Les composés MN (M = Sc, Ti, V, Cr) possèdent, à la température ambiante, la structure cubique à faces centrées. Le paramètre de la maille décroît entre ScN et VN et subit une augmentation entre VN et CrN.

Cette interruption de la décroissance du paramètre de la maille est accompagnée, d'autre part, d'un changement radical dans les propriétés électriques et magnétiques des nitrures. En effet, le nitrure de chrome CrN est un semi-conducteur (ou isolant ⁽³⁾) qui s'ordonne magnétiquement à basse température tandis que ScN, TiN et VN sont des paramagnétiques métalliques.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, il nous a paru intéressant d'étudier, avec plus de détails, les propriétés cristallographiques et magnétiques du nitrure de chrome CrN, du nitrure de vanadium VN (le nitrure paramagnétique le plus proche, dans la série, de CrN) et de leurs solutions solides. La disparition du caractère métallique lors du passage de VN à CrN nous laisse supposer l'existence d'une concentration en vanadium critique x_c pour laquelle il y a une transition métal-isolant.

Pour la réalisation de ces études, nous nous sommes servis, en plus des mesures de susceptibilités magnétiques, de deux techniques essentielles :

- La diffraction de neutrons, à basse température et à température variable ;

- La diffraction de rayons X à des températures comprises entre 5 K et 350 K.

Dans ce mémoire, nous ferons un très bref rappel sur la deuxième technique. La première se trouve décrite dans de nombreux écrits dont nous citons, à titre d'exemple, l'ouvrage de Bacon ⁽⁴⁾ sur la diffraction de neutrons.

L'exposé de nos résultats sera fait selon le plan suivant :

Dans le *Chapitre I*, nous décrirons les méthodes de préparation de nos échantillons et nous donnerons les principaux résultats des mesures de susceptibilités magnétiques.

Dans les *Chapitres II et III*, nous étudierons la déformation cristallographique de CrN ainsi que le comportement cristallographique des solutions solides à température variable.

Les *Chapitres IV et V* seront consacrés à l'étude de la dilatation thermique de CrN, de VN et de leurs solutions solides.

Dans les *Chapitres VI et VII*, nous décrirons la structure magnétique de CrN obtenue par diffraction de neutrons et nous la justifierons par des considérations de symétrie (théorie des groupes de Bertaut) et d'énergie dipolaire.

Le *Chapitre VIII* sera consacré à l'étude des structures magnétiques des solutions solides qui présentent, à basse tempéra-

ture, un ordre magnétique à longue distance.

Dans le *Chapitre IX*, nous proposerons une généralisation du modèle magnétoélastique de Bean et Rodbell ⁽⁵⁾ capable de justifier le caractère de premier ordre de la transition observé dans CrN.

Et, dans le *Chapitre X*, nous ferons une synthèse des résultats expérimentaux concernant les solutions solides et nous proposerons une justification basée sur le modèle semi-microscopique de Kachi et Asano ⁽⁶⁾.

R E F E R E N C E S

=====

I N T R O D U C T I O N

=====

- (1) L. E. TOTH
Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press (1971)
- (2) H. J. GOLDSCHMIDT
Interstitial Alloys, Butterworths (London) (1967)
- (3) P. LACOUR-GAYET, F. DUCASTELLE et P. COSTA
J. de Physique, Paris, 34, 1001 (1973)
- (4) G. E. BACON
Neutron Diffraction, Calendron Press (1962)
- (5) C. P. BEAN et D. S. RODBELL
Phys. Rev., 126, 104 (1962)
- (6) S. KACHI et H. ASANO
J. Phys. Soc. Jap., 27, 536 (1969)

A P P A R E I L L A G E

=====

D I F F R A C T O M E T R I E D E R A Y O N S X

=====

A B A S S E T E M P E R A T U R E

=====

I - APPAREILLAGE

Pour réaliser nos études de diffraction de rayons X à basse température nous nous sommes servis d'un diffractomètre mis au point par Mademoiselle Sayetat ^{(1) (2) (3)}.

Ce diffractomètre est formé essentiellement de deux montages : un montage cristallographique et un montage cryogénique.

I - 1 - MONTAGE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le montage de diffraction de rayons X que nous avons utilisé est un montage classique Seeman-Bohlin avec monochromateur (figure A). L'échantillon, sous forme de poudre, est placé dans un cryostat (figure B) centré sur un goniomètre Berthold à axe de rotation vertical (figure C). La liaison entre le cryostat et le goniomètre est conçue de telle sorte que le cryostat reste solidaire du mouvement du goniomètre et que l'échantillon puisse tourner autour d'un axe vertical confondu avec celui du goniomètre.

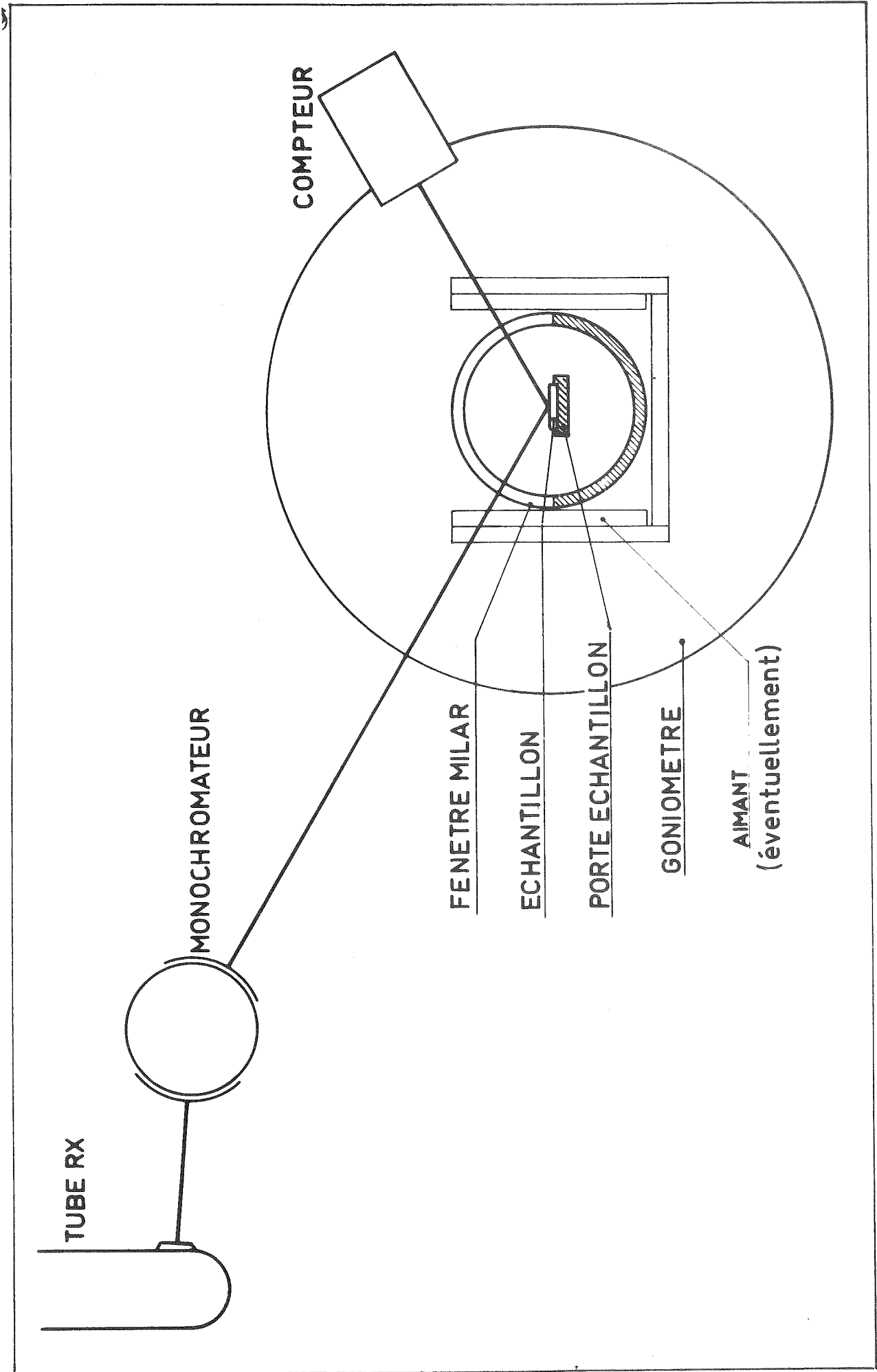
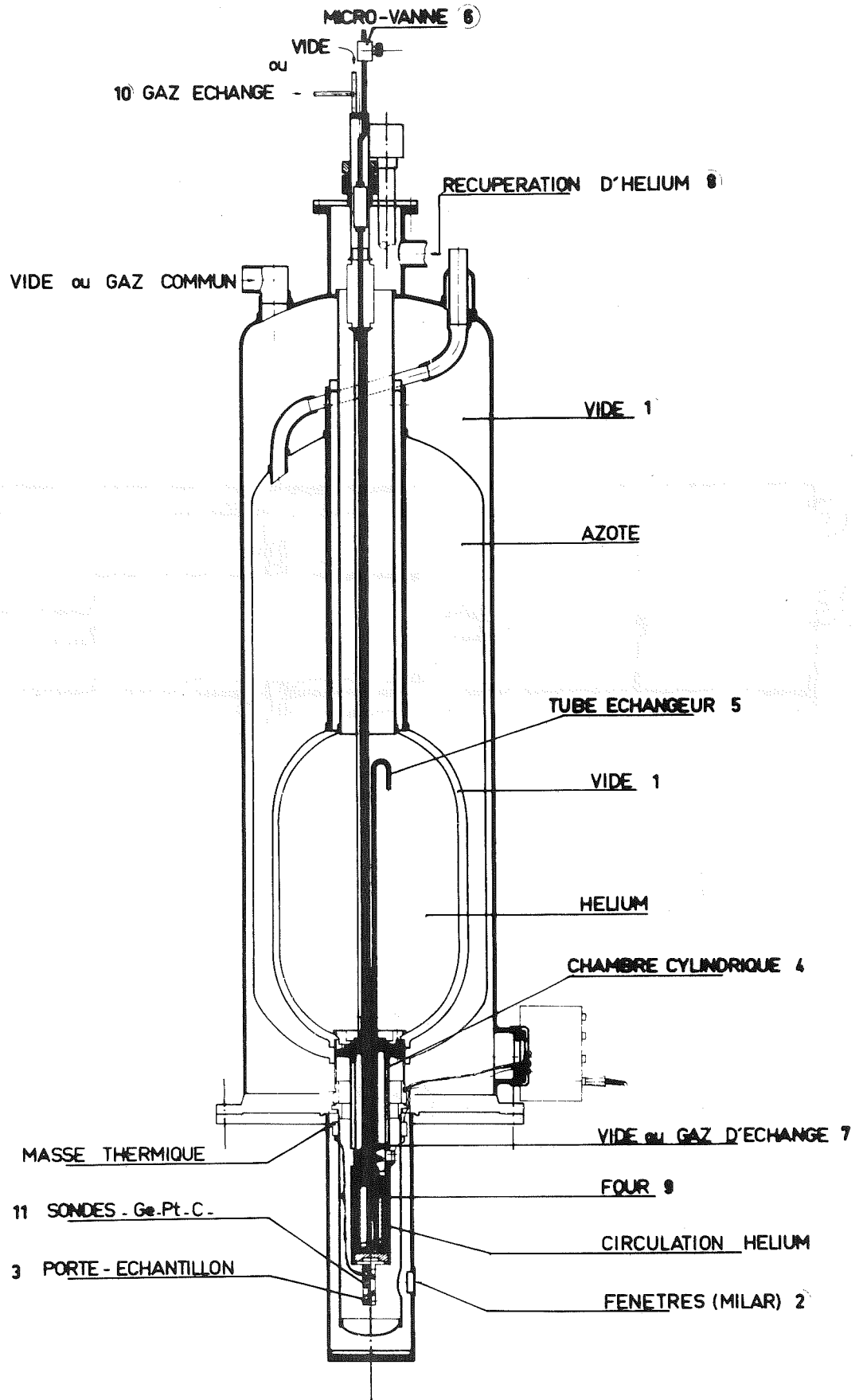


Figure A



CRYOSTAT à température variable, pour RAYONS X

Figure B

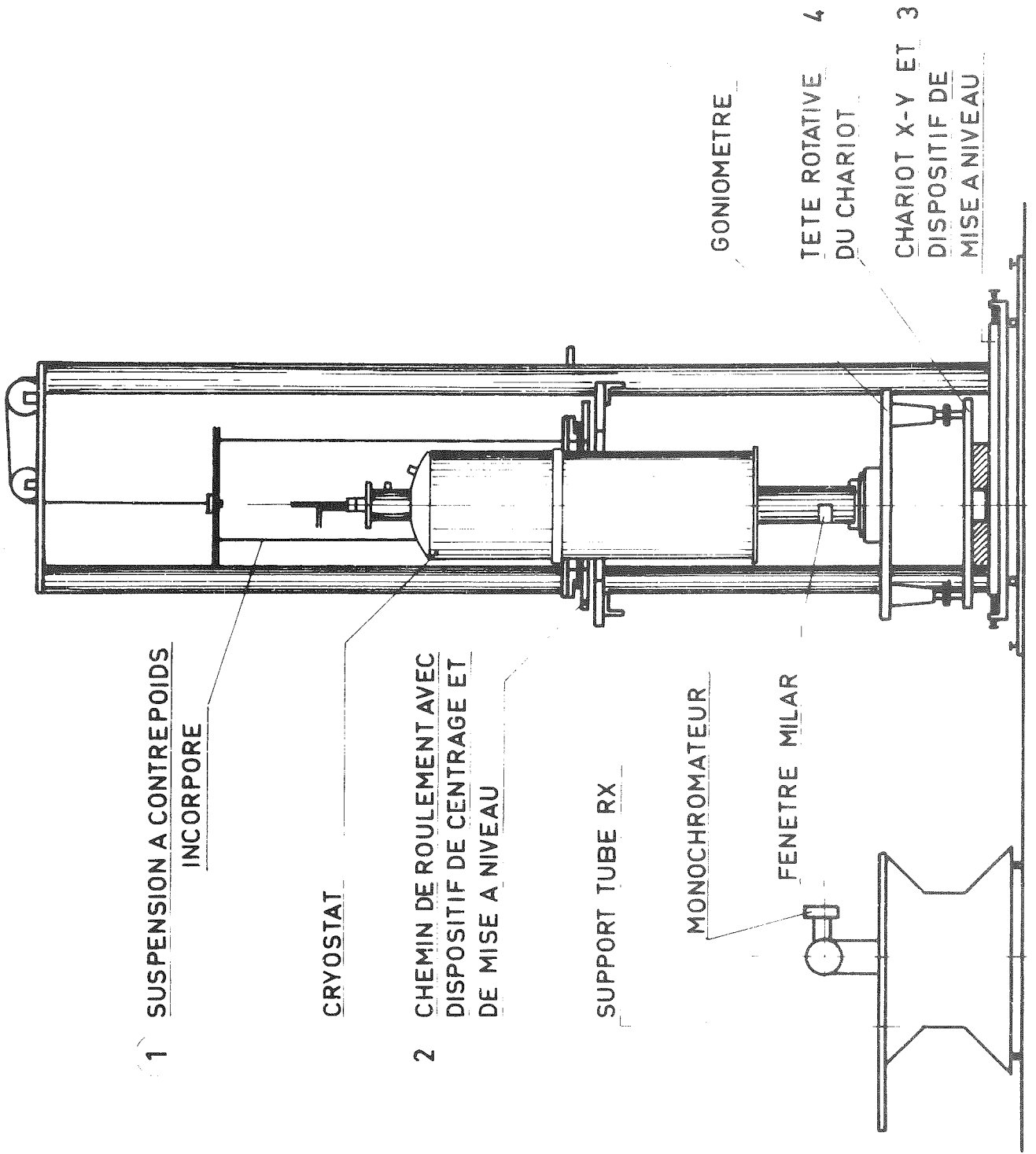


Figure C

La détection des rayons X se fait à l'aide d'un compteur semi-proportionnel lié au goniomètre de telle sorte qu'il tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ .

La radiation souvent utilisée est celle K_{α_1} du chrome, mais d'autres radiations (fer, cobalt, cuivre...) peuvent également être employées.

Le changement de la radiation nécessite un certain nombre de réglages optiques qu'on peut effectuer grâce à la possibilité de déplacer (ou tourner) l'ensemble goniomètre - cryostat par rapport au tube de rayons X gardé fixe.

I - 2 - MONTAGE CRYOGENIQUE

Le montage cryogénique est formé d'un cryostat et d'un système de régulation et de mesure des températures.

I - 2 - a - Le cryostat (figure B)

Il est en acier inoxydable ; il comprend :

- une enceinte interne pour l'hélium (ou tout autre liquide cryogénique) ;

- une enceinte externe pour l'azote servant à pré-refroidir le cryostat avant l'introduction de l'hélium liquide dans l'enceinte interne. Elle est isolée de la première enceinte et de l'extérieur par un vide obtenu à l'aide d'un système de pompage ;

- une queue munie d'une fenêtre transparente aux rayons X de 10 mm de hauteur et dont l'ouverture dépasse légèrement les 180 degrés pour permettre une exploration angulaire maximum : $3 < \theta < 87$.

Le porte-échantillon est refroidi par les frigories transmises par la petite chambre cylindrique qui le lie au réservoir d'hélium et par un tube échangeur qui prend naissance au-dessus du réservoir d'hélium.

Le chauffage de l'échantillon se fait à l'aide d'un four de 7 watts bobiné autour de la partie inférieure de la chambre cylindrique qui lie le porte-échantillon à l'enceinte de l'hélium.

I - 2 - b - Régulation et mesure de température

L'intensité du courant envoyé dans le four est inférieure à 250 mA ; elle est réglée à l'aide d'un dispositif électronique mis au point par M. Bongiraud. La température stable est obtenue lorsque le nombre de calories apportées par le four compense les frigories transmises à l'échantillon.

La mesure de la température se fait par une méthode potentiométrique et la dérive éventuelle de la température est enregistrée, pendant la durée de l'expérience.

La température réelle de l'échantillon (et plus spécialement de la partie de l'échantillon qui participe à la diffraction de rayons X) est difficile à estimer : elle dépend de la conductibilité thermique de l'échantillon, du liquide cryogénique contenu dans l'enceinte intérieure, de la gamme de températures à laquelle on travaille et d'autres conditions expérimentales. Toutefois, les écarts observés ne dépassent pas (pour $T < 200$ K) le demi degré.

II - MODE OPERATOIRE

Le montage cryogénique que nous venons de décrire nous permet d'obtenir plusieurs zones de températures selon la nature

du liquide cryogénique contenu dans l'enceinte interne :

2,6 K - 5 K	hélium liquide pompé
4,8 K - 85 K	hélium liquide
80 K - 300 K	azote liquide
293 K - 350 K	aucun liquide cryogénique n'est introduit dans les deux enceintes.

Afin d'obtenir les meilleures précisions sur les mesures des paramètres de la maille cristallographique, il est nécessaire d'éliminer ou de limiter les principales causes d'erreur.

Ainsi, un balayage continu, et dans le même sens, des deux raies de diffraction de rayons X symétriques par rapport au faisceau incident permet ⁽⁴⁾ d'éliminer les erreurs dues :

- à une mauvaise définition de l'origine des angles de diffraction (le zéro du goniomètre) ;

- au jeu du goniomètre ;

- au décalage du centre de gravité des raies causé par le balayage continu et par l'inertie du système d'enregistrement.

Afin de connaître les positions angulaires des raies de diffraction de rayons X nous avons repéré les milieux des largeurs à mi-hauteur des maximum de ces raies. Cette méthode s'est révélée précise et largement suffisante dans les études des variations relatives des paramètres de la maille cristallographique en fonction de la température.

R E F E R E N C E S

=====

A P P A R E I L L A G E

=====

- (1) F. SAYETAT
2e Colloque International sur les Méthodes Analytiques
par Rayonnements, Toulouse, p. 15 (1971)
- (2) F. SAYETAT
Thèse d'Etat, Grenoble (1974)
- (3) F. SAYETAT
J. of Applied Physics, (à paraître)
- (4) P. BLUM et A. DURIF
Acta Cryst., 9, 829 (1956)

CHAPITRE I

=====

PREPARATION ET MESURES MAGNETIQUES

=====

I - PREPARATION

Tous les nitrures ont été préparés par réaction gaz-solide en utilisant le mélange gazeux H_2-Ni_3 comme agent de nitruration (1).

I - 1 - PREPARATION DE CrN

Le nitrure de chrome est habituellement obtenu par nitruration, entre 800 et 1000°C, du chlorure de chloropentamine chrome III $[Cr(Ni_3)_5Cl]Cl_2$ dont la préparation est déjà décrite dans la référence (2). Les échantillons que nous avons étudiés ont été préparés par deux méthodes différentes (3)(4) :

- La première méthode consiste à nitrurer le sulfure de chrome Cr_5S_6 à 810°C.

- La deuxième est la nitruration de l'oxalate de chrome à 800°C.

Les teneurs en chrome des deux échantillons respectivement préparés par ces deux méthodes sont de 78,16 % et 78,14 %. Elles sont, toutes les deux, voisines de celle de CrN théorique : 78,78 %.

L'azote n'a pas été dosé par la méthode d'attaque H-F , qui donne en général de bons résultats, car elle ne s'applique pas au nitrure de chrome. Par contre, des traces d'oxygène (0,36 % en poids) ont été observées et dosées ⁽⁴⁾ suivant deux techniques : fusion sous vide et analyse par activation ($^{16}\text{O}(\text{n}, \text{p})^{16}\text{N}$).

D'autre part, l'échantillon préparé par la première méthode contient ⁽⁵⁾ une impureté qui est du Cr_5S_6 dont la quantité est voisine de 1 % et qui, tout en restant sans influence sur les résultats de diffraction de rayons X et de neutrons, a perturbé la susceptibilité magnétique, comme on le verra plus loin.

Signalons enfin que d'autres méthodes de préparation de CrN ont été utilisées par Costa et al. ⁽⁶⁾ et Browne ⁽⁷⁾ et ses collaborateurs.

I - 2 - PREPARATION DU NITRURE DE VANADIUM

Le nitrure de vanadium est obtenu par nitruration du métavanadate d'ammonium à 1000°C suivant la méthode décrite par Roubin et Pâris ⁽³⁾.

I - 3 - PREPARATION DES NITRURES MIXTES $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$

Dans ce cas les composés de départ utilisés sont les hydroxydes coprécipités selon une technique décrite par Thibaudon, Roubin et Pâris ⁽⁸⁾.

Les hydroxydes coprécipités, lavés et séchés sont ensuite nitrurés à la température de 1000°C . La teneur en oxygène de ces différents composés nitrurés, obtenus à partir de composés oxygénés, est sensiblement constante lorsque x varie et l'analyse par activation a permis d'évaluer cette teneur à environ 0,5 % en poids.

II - MESURES MAGNETIQUES

II - 1 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE CrN

Les mesures de susceptibilité magnétique de nos deux échantillons ont été faites par P. Mollard ⁽⁵⁾⁽⁹⁾. Elles mettent en évidence la présence d'une transition antiferromagnétique - paramagnétique à $T_N = 285$ K, déjà signalée par Corliss et al. ⁽¹⁰⁾. Nous reproduisons dans la figure (1) la courbe de susceptibilité magnétique $\chi(T)$ de l'échantillon préparé par la première méthode car il nous a paru posséder une transition magnétique plus brusque (286-288) que celle de l'échantillon préparé par la deuxième méthode.

La susceptibilité magnétique $\chi(T)$ suit, entre 300 et 900 K, comme le montre la figure (2), une loi de Curie-Weiss ⁽⁹⁾ :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}$$

où T , θ et C sont respectivement la température, la température paramagnétique asymptotique, et la constante de Curie relative à une mole, avec :

$$\theta = - 2600 \qquad C = 2,10$$

Le moment effectif correspondant à C expérimental est égal à $4,09 \mu_B$, valeur proche de $3,87 \mu_B$ correspondant à Cr^{3+} pour un moment orbital bloqué.

D'autre part, nous remarquons que sur la figure (1), la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ décroît avec la température dans la région antiferromagnétique ($T < T_N$). Ceci s'explique par la présence de l'impureté Cr_5S_6 qui possède ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾ une température de Curie $T_C = 305$ K et une température T_α correspondant à la transition antiferromagnétique - ferrimagnétique voisine de 158 K.

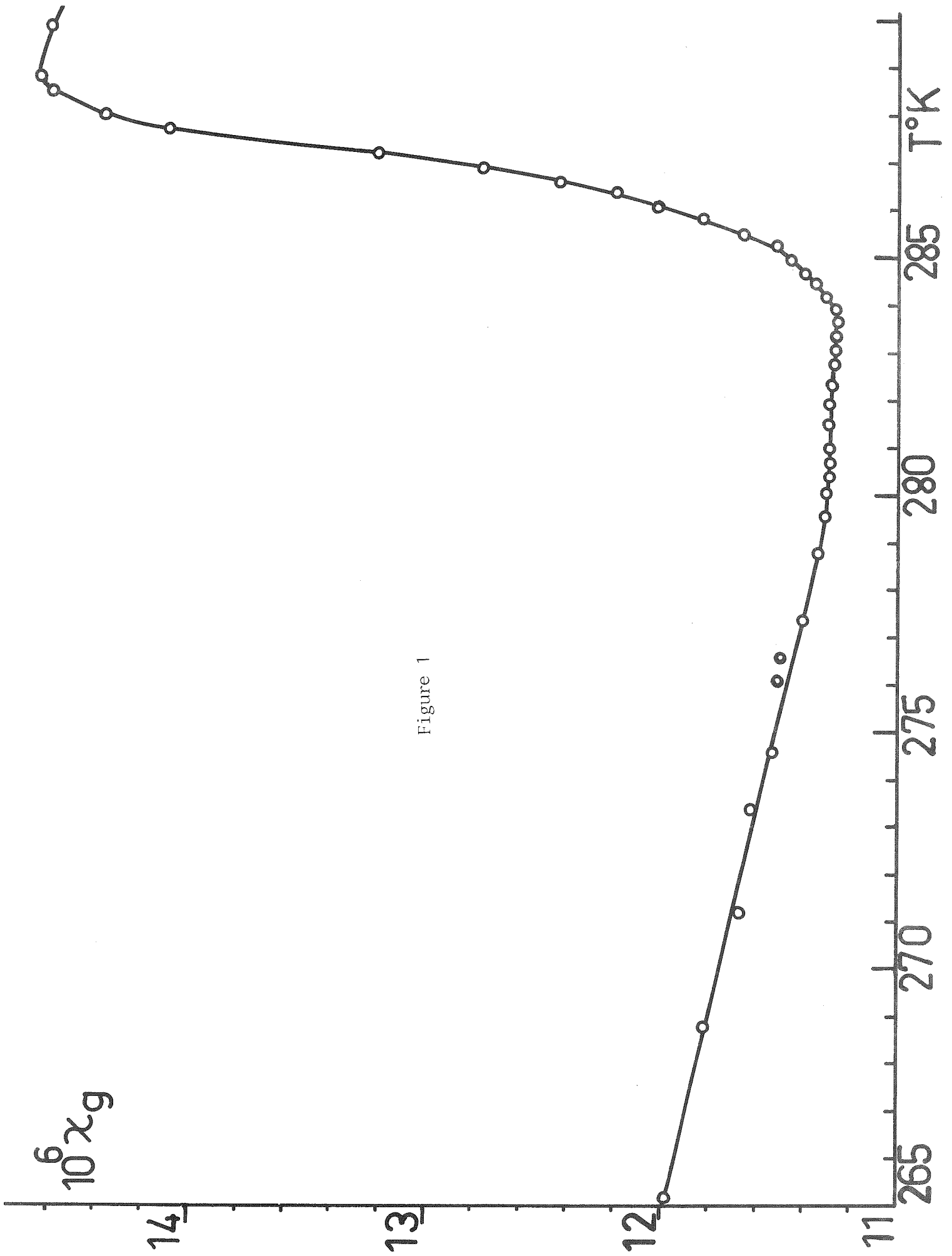


Figure 1

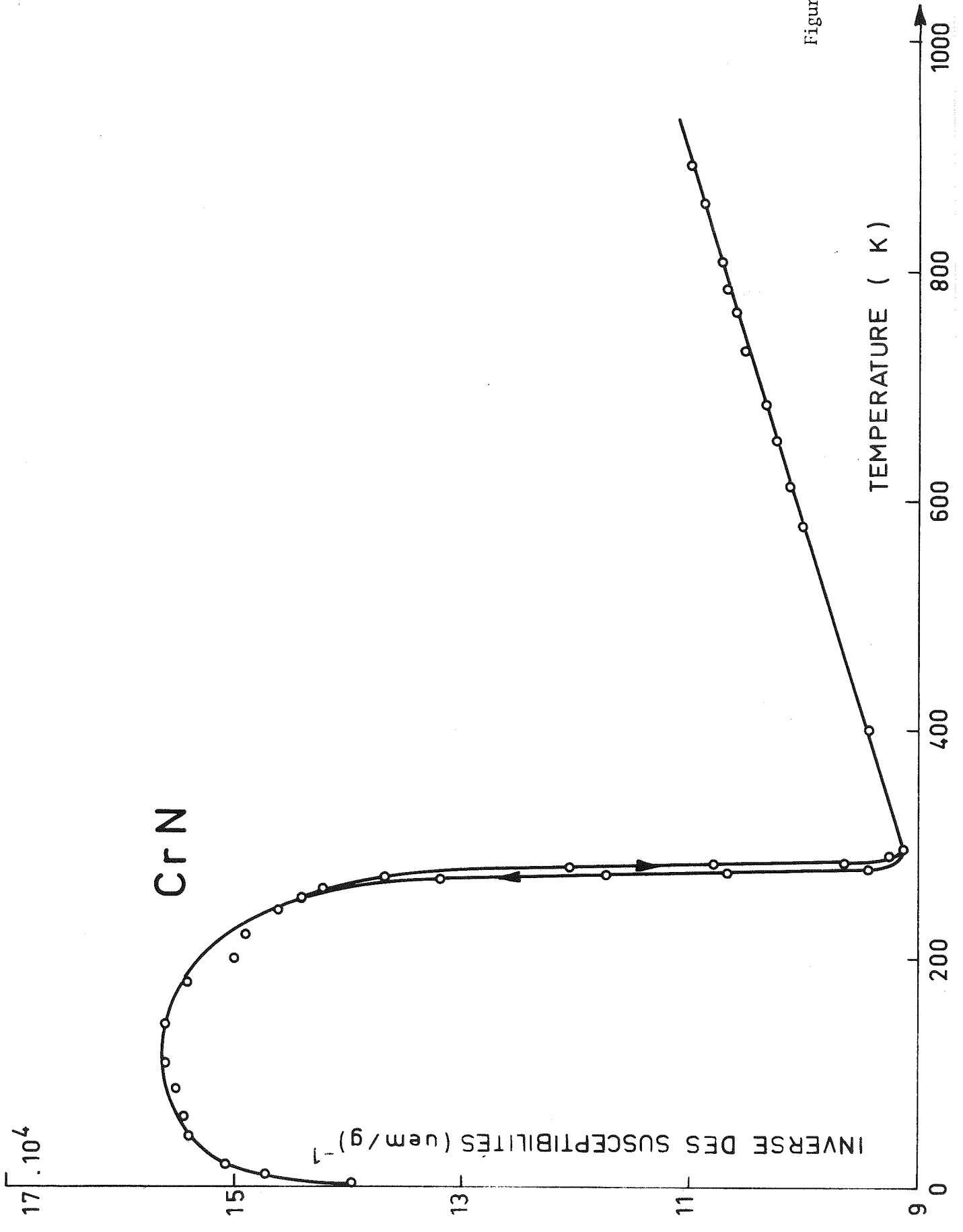


Figure 2

Notons que cette décroissance n'a pas été observée dans le cas de l'échantillon préparé par la deuxième méthode.

Un phénomène de retard ou hystérésis thermique a été observé sur les courbes de susceptibilités magnétiques ⁽⁷⁾(9).

Dans une étude détaillée de la susceptibilité magnétique, J.D. Browne et al. ⁽⁷⁾ ont pu montrer que la température, à laquelle se fait la préparation de CrN, influe sur la valeur de χ à une température donnée ainsi que sur la valeur de la température de Néel. Or, dans la même référence ⁽⁷⁾ il apparaît que la concentration x , dans les composés CrN_x, varie avec la température de préparation T_p. Ceci laisse à supposer que la variation de T_N avec T_p est liée directement à la variation de x . Ces résultats, joints à ceux de P. Mollard ⁽¹⁴⁾ qui a mesuré la susceptibilité de plusieurs oxynitrides de chrome, laissent prévoir que le composé étudié par Corliss et al. ⁽¹⁰⁾ était plutôt un oxynitride de chrome CrN_{1-ε}O_ε qu'un nitride de chrome stoechiométrique puisque la température de Néel correspondante se situe vers 0°C environ.

II - 2 - SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES DES Cr_{1-x}V_xN

Le nitride de vanadium est un corps supraconducteur ⁽¹⁵⁾(16) avec une température critique de 8,2 K. Il ne présente aucune transition magnétique jusqu'aux très basses températures. La susceptibilité magnétique, au-dessus de 10 K, est indépendante de la température et elle vaut 13.10^{-5} u.e.m./mole ⁽¹⁷⁾.

Afin d'étudier le comportement magnétique des solutions solides Cr_{1-x}V_xN, nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique pour les composés relatifs à $x = \frac{1}{16}$ et $x = \frac{1}{8}$ (en collaboration avec P. Costa et Ducastelle de l'O.N.E.R.A. à Paris) et $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{1}{2}$ (en collaboration avec P. Mollard du Laboratoire de Magnétisme à Grenoble). Les résultats sont portés sur les figures (3)(4)(5) et (6).

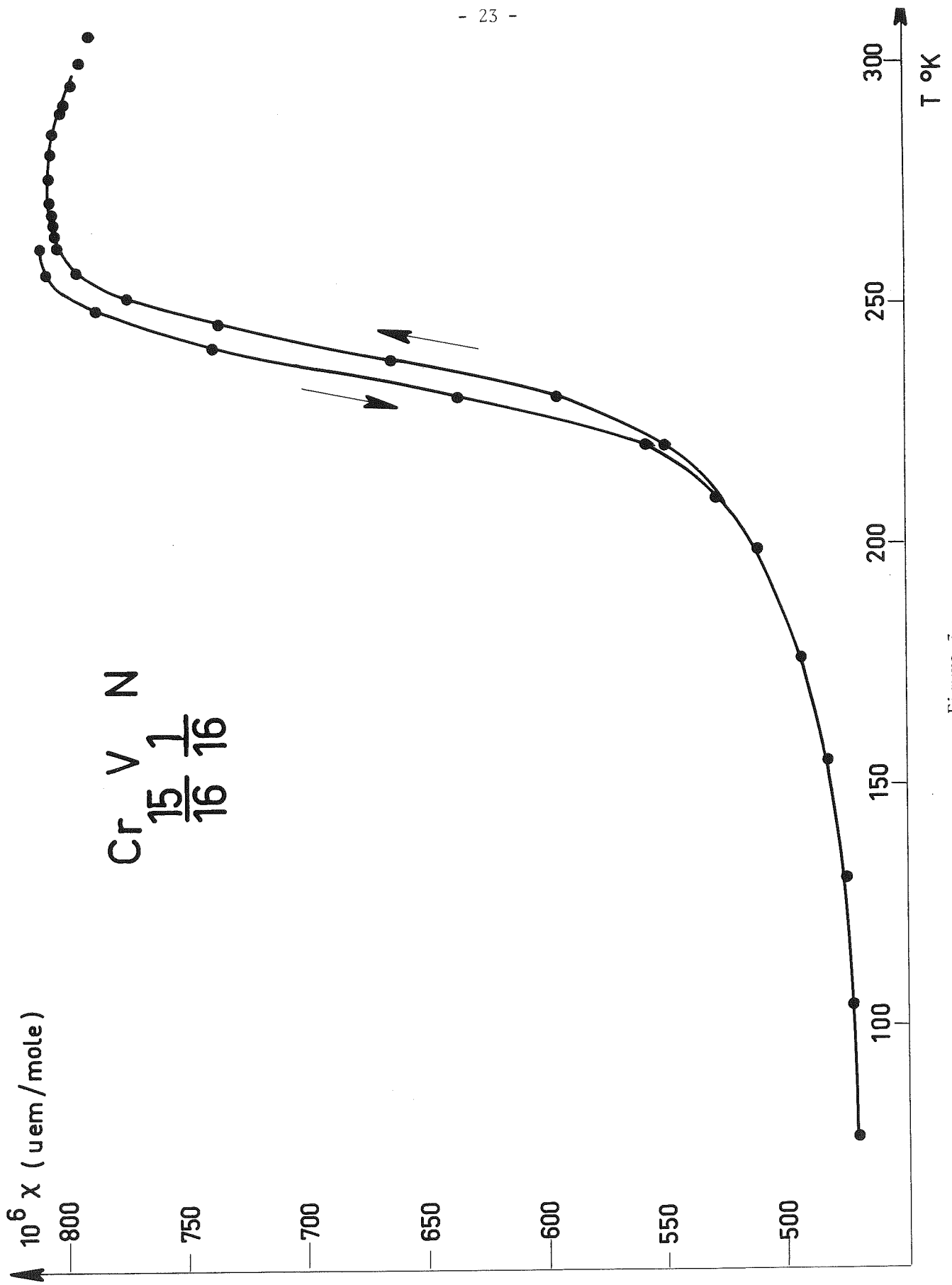


Figure 3

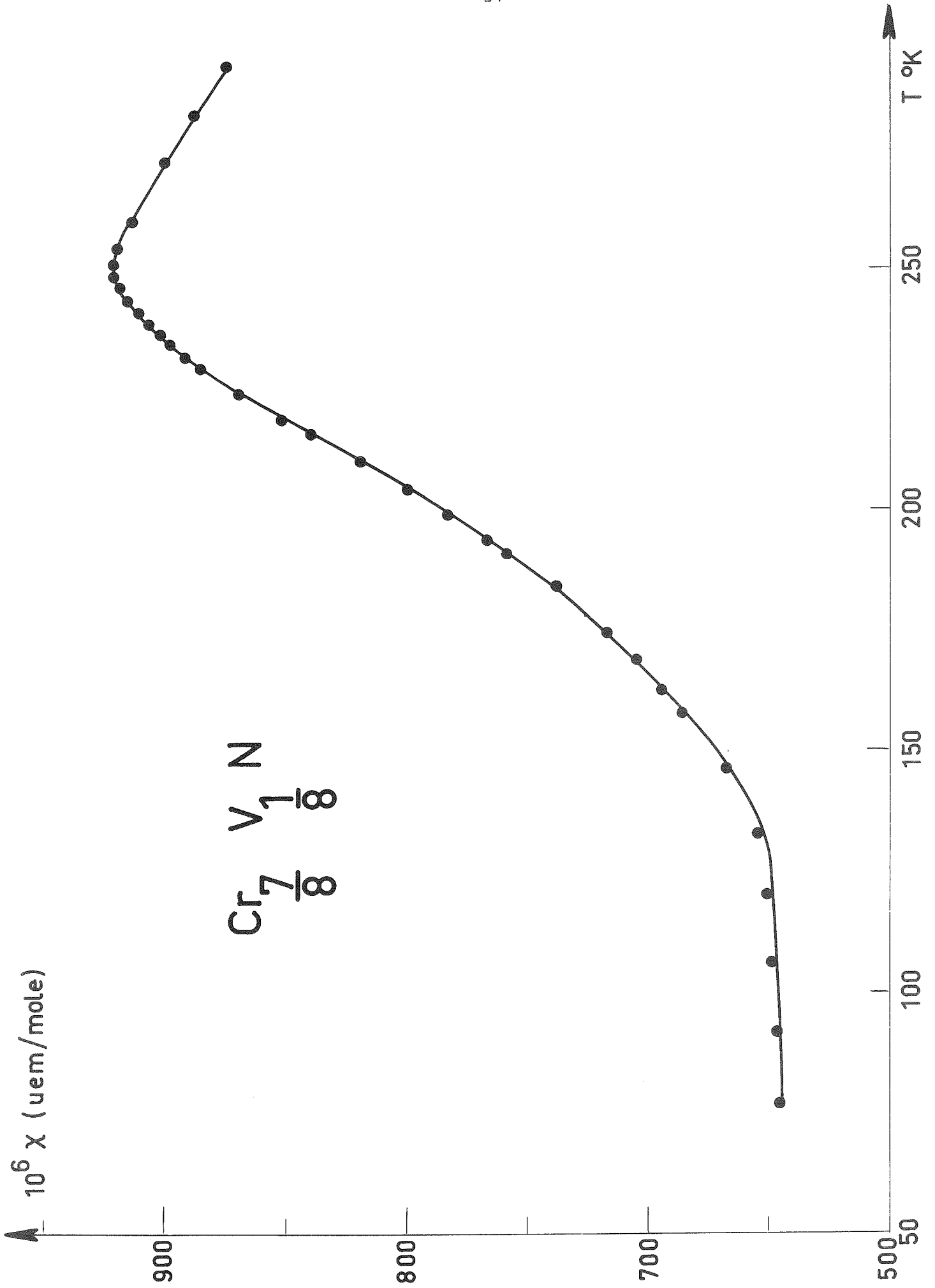


Figure 4

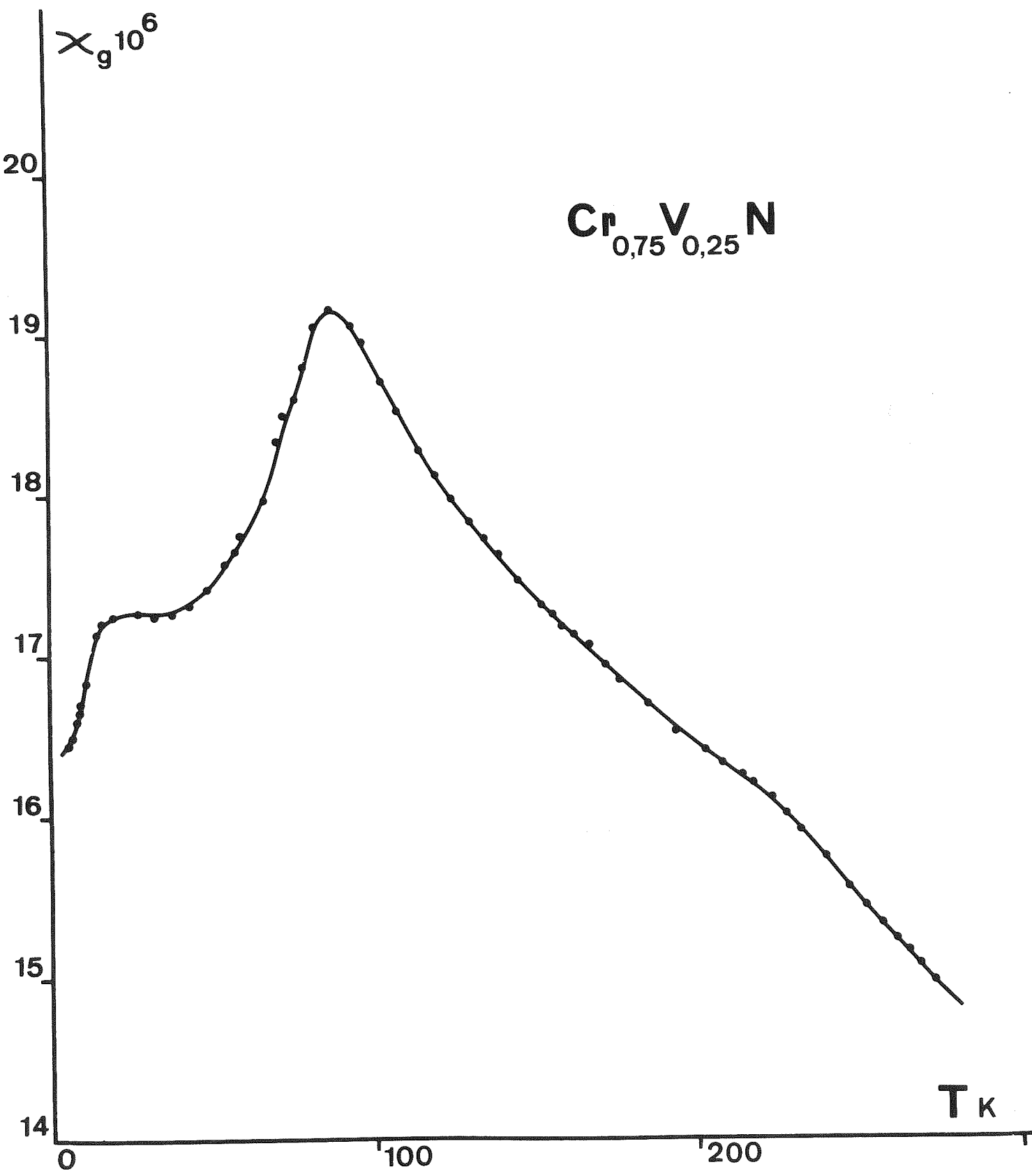
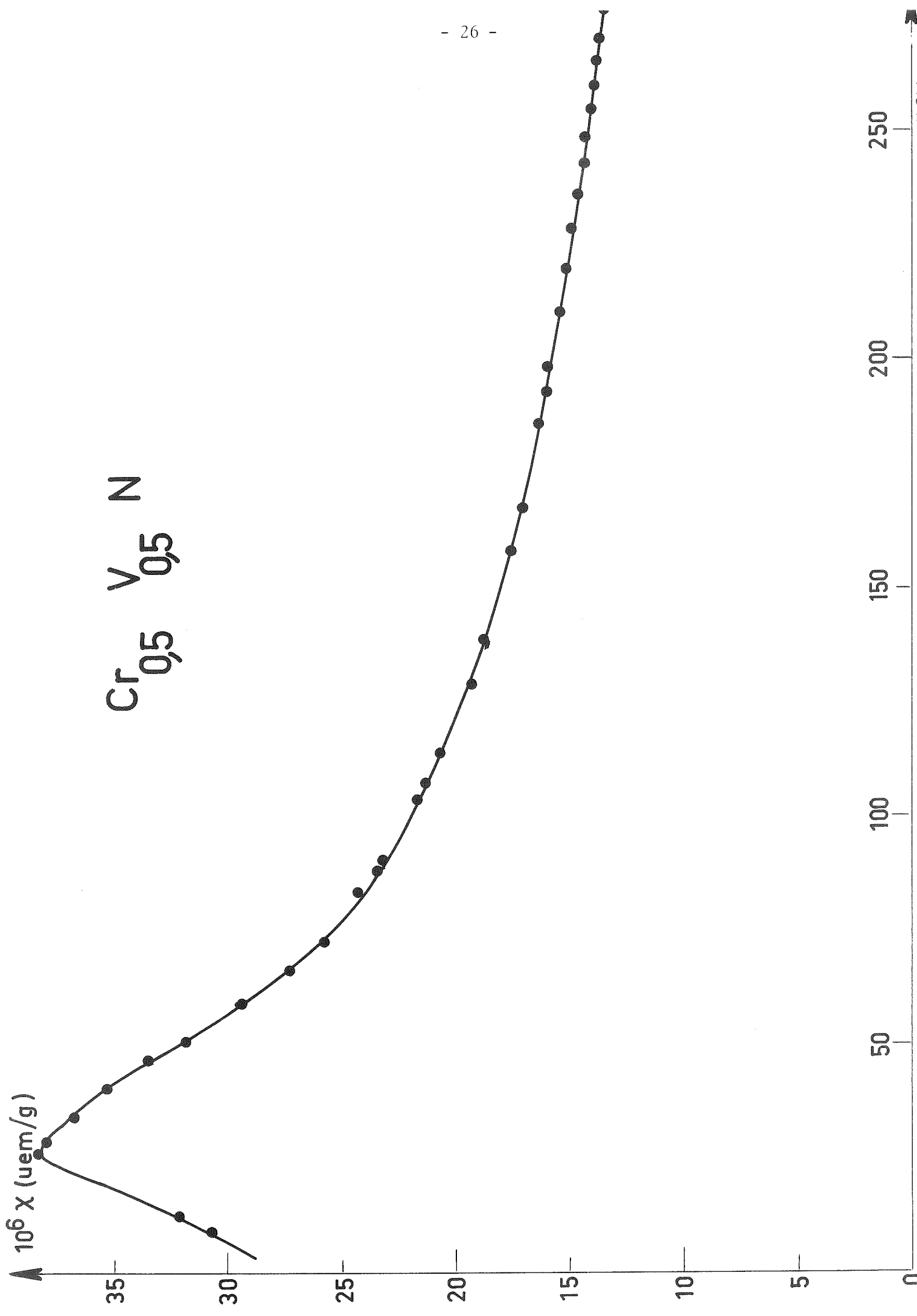


Figure 5



Remarquons que la discontinuité que présentait la susceptibilité magnétique de CrN pur (figures (1) et (2)) disparaît dans les solutions solides. En effet les courbes $\chi(T)$ (figures (3) (4) (5) et (6)) présentent des anomalies caractéristiques des transitions qui s'étalent sur un grand intervalle de températures. Les courbes correspondant à $x = \frac{1}{16}$ et $x = \frac{1}{8}$ (figures (3) et (4)) présentent des anomalies qui commencent, respectivement, vers 274 K et 256 K. Nous reviendrons plus loin sur l'étalement de ces transitions.

La susceptibilité magnétique de $\text{Cr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{N}$ (figure (5)) présente (18) deux anomalies bien marquées vers 85 K et 30 K et une très légère anomalie vers 226 ± 1 K. Quant à la susceptibilité magnétique de $\text{Cr}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ (figure (6)), elle met en évidence une anomalie, également bien marquée, située vers 25 K. Nous reviendrons, lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux sur les éventuelles significations physiques de ces différentes anomalies et nous montrerons, en particulier, que :

- la transition magnétique de $\text{Cr}_{0,75}\text{V}_{0,25}$ commence vers 225 K ;
- $\text{Cr}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ ne présente aucun ordre magnétique à longue distance.

Le phénomène d'hystérésis thermique observé dans le cas de CrN fût également mis en évidence dans le cas des composés qui présentent un ordre magnétique à basses températures. La figure (3) montre le retard thermique observé dans le cas du composé $\text{Cr}_{\frac{15}{16}}\text{V}_{\frac{1}{16}}\text{N}$.

EN RESUME

Dans ce chapitre :

- Nous avons décrit les méthodes de préparation des nitrures de chrome et de vanadium ainsi que de leurs solutions solides.

- Nous avons exposé les résultats des mesures de susceptibilité magnétique et montré que Cr^{IV} s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 285 \text{ K}$ et que V^{IV} reste paramagnétique (de Pauli) à basses températures. Les courbes de susceptibilité magnétique des solutions solides présentent des anomalies dont l'origine (ou les origines) sera discutée ultérieurement.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E I

=====

- (1) M. ROUBIN
Thèse - Lyon (1967)
- (2) Inorganic Synthesis, Tome VI
Mc-Graw-Hill Book Company (1960)
- (3) M. ROUBIN et J. PÂRIS
C. R. Acad. Sc. Paris, 260, 3088 (1965)
- (4) M. ROUBIN
Communication personnelle
- (5) P. MOLLARD
Communication personnelle
- (6) Conférence Internationale de Magnétisme
Grenoble (1970)
- (7) J.D. BROWNE, P.R. LIDELL, R. STREET and T. MILLS
Physica Stat. Solidi (a), 1, 715 (1970)
- (8) THIBAUDON, R. ROUBIN, R.A. PÂRIS
J. Less. Com. Metals, 29, 171 (1972)
- (9) D. BLOCH, P. MOLLARD, et J. VOIRON
C. R. Acad. Sc. Paris, 269, 553 (1969)

- (10) L. M. CORLISS, N. ELLIOTT and J. HASTINGS
Phys. Rev., 117, 929 (1960)

- (11) K. ADACHI
J. Phys. Soc. Japan, 16, 2187 (1961)

- (12) K. DWIGHT, R.W. GERMANN, A. WOLD and N. MENYUK
J. Appl. Phys., suppl. 33, 1341 (1962)

- (13) M. YUZURI, Y. KANG and Y. COTO
J. Phys. Soc. Japan, 17, suppl. B1, 253 (1962)

- (14) P. MOLLARD
Résultats non publiés

- (15) G. F. HARDY et J. K. HULN
Phys. Rev., 93, 1004 (1954)

- (16) B. T. MAITIAS, T. H. GEBALLE et V. P. COMPTON
Rev. Mod. Phys., 35, 1 (1963)

- (17) P. LACOUR-GAYLT, F. DUCASTELLE et P. COSTA
J. de Phys. (Paris), 34, 1001 (1973)

- (18) M. NASR-EDDINE, L. F. BERTAUT, P. MOLLARD et J. CHAUSSY
Sol. State Comm., 13, 905 (1973)

CHAPITRE II

=====

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE CrN

=====

I - INTRODUCTION

La structure cristallographique du nitrure de chrome à haute température ($T > T_N$) est cubique à faces centrées, de type NaCl (figure (7)). Le groupe d'espace est Fm3m. Corliss, Elliott et Hastings ⁽¹⁾ l'ont étudié par diffraction de neutrons à la température ambiante, à celle de l'azote liquide et à celle de l'hélium liquide. Ils ont montré que la structure antiferromagnétique était de quatrième espèce (voir chapitre VI), ce qui laissait prévoir une déformation du réseau cristallin à des températures inférieures à T_N . Cette déformation a été mise en évidence et un groupe d'espace orthorhombique Pnma a été également proposé ⁽¹⁾.

Notre but était de préciser cette déformation cristalline, de voir si elle avait lieu à la même température que la transition magnétique et, enfin, d'étudier le mécanisme de cette transition. L'étude a été faite par diffraction de rayons X à des températures variables.

La radiation utilisée était celle du chrome :

$$\lambda K\alpha_1 = 2,28962 \overset{\circ}{\text{A}}$$

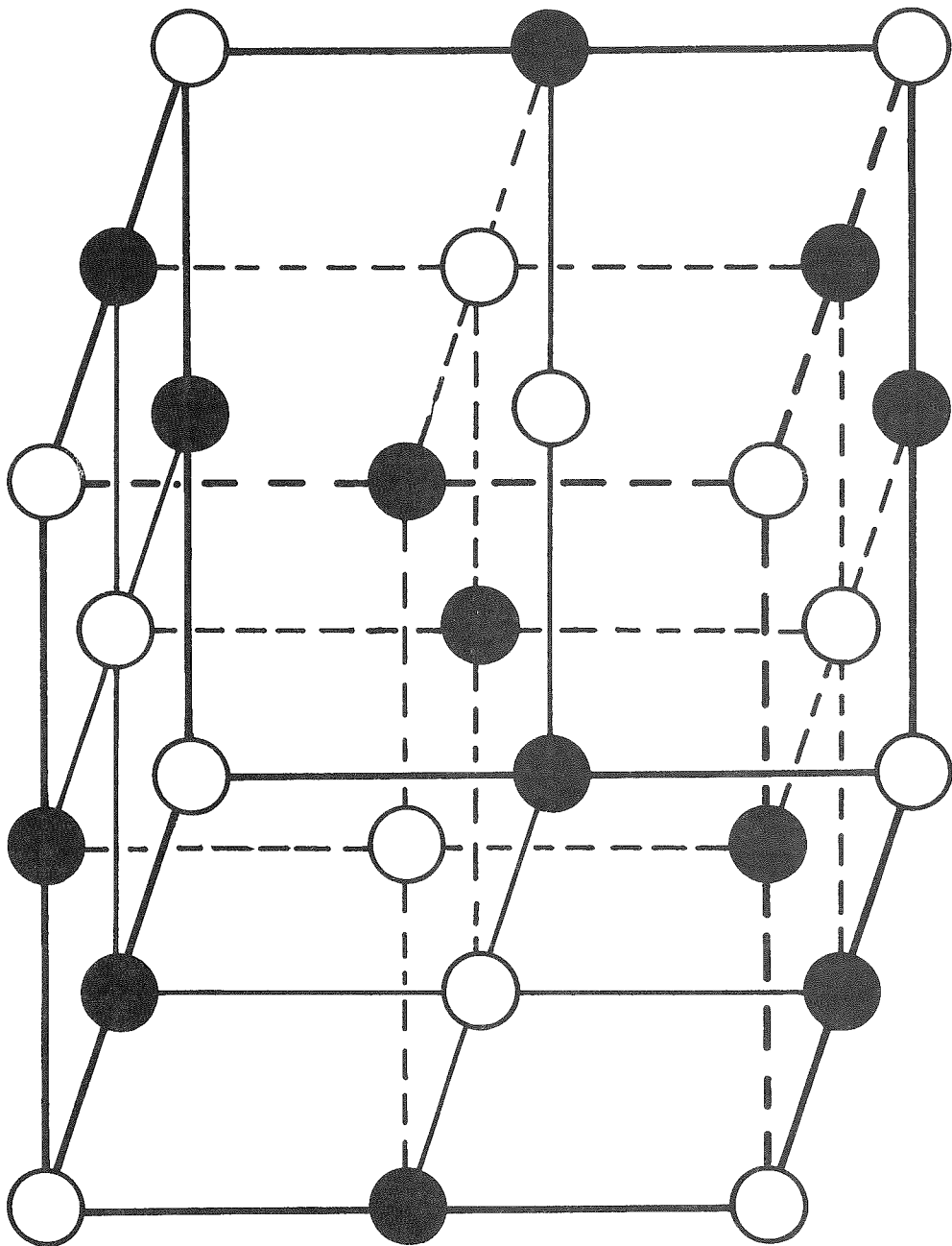


Figure 7

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A l'aide du diffractomètre de rayons X à basses températures décrit précédemment, nous avons réalisé, à chaque température, des diagrammes de diffraction de rayons X. Sur chacun de ces diagrammes nous avons pu identifier toutes les raies relatives au composé CrN, mesurer le fond continu et repérer les raies parasites provenant de la diffraction de rayons X par le porte-échantillon (raies d'or) ou, éventuellement, par des impuretés contenues dans l'échantillon.

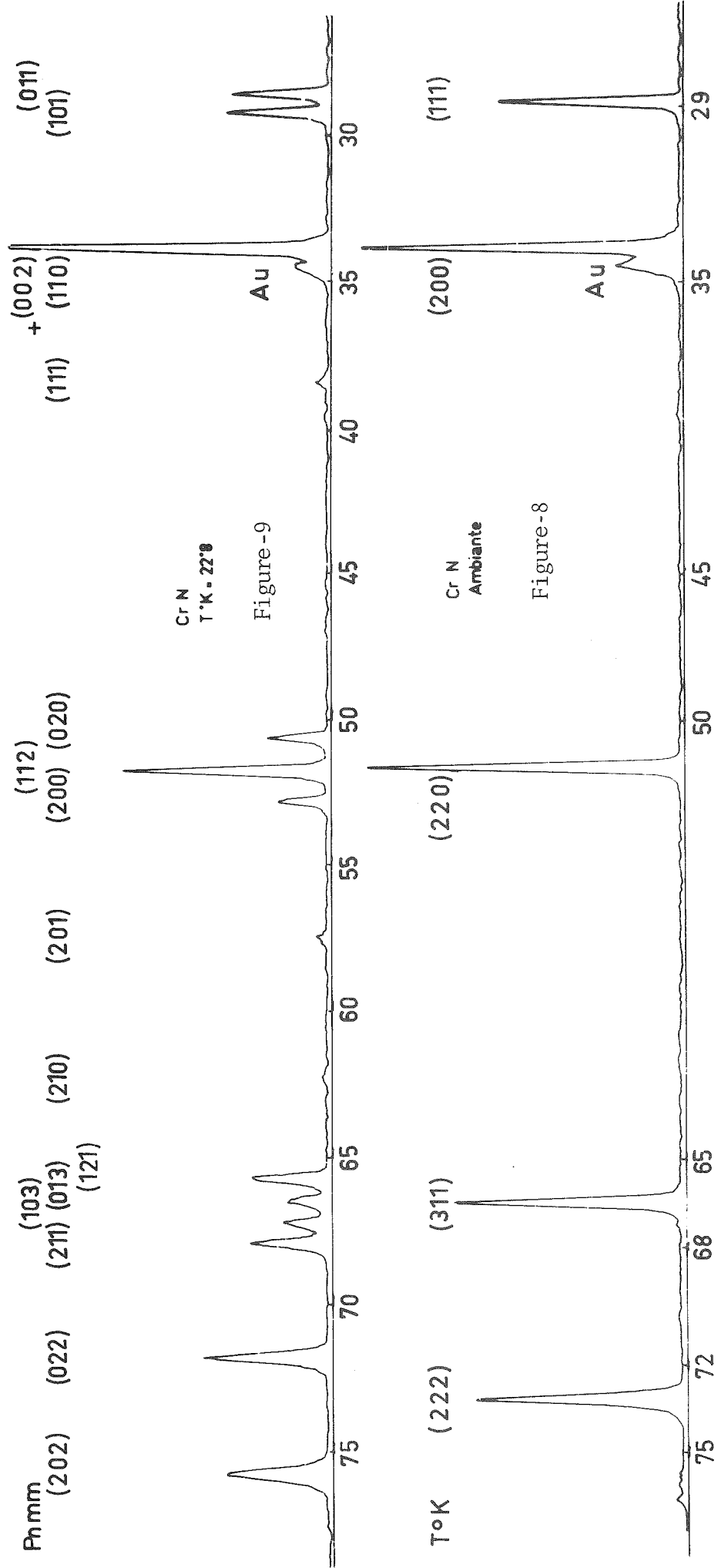
Toute l'étude a été faite à l'aide d'un échantillon préparé par la première méthode. L'impureté de Cr_5S_6 décelée par les mesures magnétiques n'a pas donné lieu à des raies de diffraction étant donné le faible pourcentage (1 %) qu'elle représente par rapport à la masse totale.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous avons effectué, à chaque température, deux enregistrements de part et d'autre du faisceau de rayons X incident, tout en conservant le même sens et la même vitesse de déplacement du compteur.

Le tableau 1 donne les positions angulaires moyennes des raies de diffraction à la température ambiante (figure (8)).

Tableau 1

h'k'l'	θ_m	$\sin^2\theta_m$
1 1 1	28,736	0,231144
2 0 0	33,673	0,323638
2 2 0	51,4395	0,611446
3 1 1	66,313	0,842438
2 2 2	72,985	0,914368



Ces raies s'indexent dans un système cubique à faces centrées de type NaCl. Le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ ⁽²⁾.

Un affinement de maille a été fait avec ces données expérimentales (tableau 1). Il a conduit à la valeur de la maille :

$$a' = 4,1480 \text{ \AA} \pm 0,0005$$

Les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à basses températures ($T < T_N$) mettent en évidence un dédoublement des raies de diffraction qui traduit une déformation du réseau cristallin.

Corliss, Elliott et Hastings ⁽¹⁾ ont montré que la direction du moment magnétique élémentaire est portée par l'axe [110]. Le fait que cet axe [110] soit un axe de symétrie d'ordre deux du système cubique nous a poussés à chercher une maille de symétrie moindre (que celle du système cubique) mais qui conserve l'axe binaire mentionné ci-dessus. La maille proposée par Corliss et al. ⁽¹⁾ était orthorhombique ; les côtés \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} se déduisent de la maille cubique (de côtés \vec{a}' , \vec{b}' et \vec{c}') par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \vec{a}' + \vec{b}' \\ \vec{b} &= \frac{\vec{b}' - \vec{a}'}{2} \\ \vec{c} &= \vec{c}' \end{aligned} \quad (\text{II-1})$$

De la relation (II-1), nous pouvons déduire des relations entre les indices (h' , k' , l') des raies du système cubique et les indices (h , k , l) des raies du système orthorhombique ; ces dernières sont déduites des premières par simple dédoublement :

$$\begin{aligned} h &= h' + k' \\ k &= \frac{k' - h'}{2} \\ l &= l' \end{aligned} \quad (\text{II-2})$$

Le tableau 2 donne les différentes raies du système cubique et celles du système orthorhombique obtenues d'après les relations (II-2).

Tableau 2

cubique	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
orthorhombique	0 1 1	0 0 2	0 2 0	2 2 1	0 2 2
	2 0 1	2 1 0	2 1 2	0 1 3	4 0 2
			4 0 0	2 0 3	
			4 1 1		

Le diagramme complet de diffraction de rayons X obtenu à la température de 22,8 K (figure (9)) montre l'existence, en plus des raies orthorhombiques mentionnées ci-dessus (tableau 2), de raies ne provenant pas des raies du système cubique par simple dédoublement, ce qui prouve que les atomes se sont déplacés.

Le groupe d'espace proposé par Corliss et al. ⁽¹⁾ était $Pnma$ ⁽³⁾, où le chrome et l'azote occupaient la position 4c.

$$4c : x, \frac{1}{4}, z ; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z} ; \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z ; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-z$$

$$\text{avec : } x \sim \frac{1}{8} \quad z \sim \frac{1}{4} \quad \text{pour Cr}$$

$$x \sim \frac{1}{8} \quad z \sim \frac{3}{4} \quad \text{pour N}$$

L'intensité d'une raie (h, k, l) de diffraction de rayons X est donné par :

$$I = LpF^2$$

où

L = facteur de Lorentz

p = multiplicité de la raie

F = facteur de structure

Dans le groupe Pnma et pour les raies telles que $h + 1 = 2n$, la valeur du facteur de structure est :

$$F=4[f_{Cr} \cos 2\pi(hx_{Cr} + \frac{k}{4}) \cos 2\pi lz_{Cr} + f_N \cos 2\pi(hx_N + \frac{k}{4}) \cos 2\pi lz_N] \quad (II-3)$$

Pour les raies caractérisées par $h + 1 = 2n + 1$, le facteur de structure prend la valeur :

$$F=4[f_{Cr} \sin 2\pi(hx_{Cr} + \frac{k}{4}) \sin 2\pi lz_{Cr} + f_N \sin 2\pi(hx_N + \frac{k}{4}) \sin 2\pi lz_N] \quad (II-4)$$

f_{Cr} et f_N étant respectivement les facteurs de diffusion atomique de chrome et de l'azote.

Dans ces deux expressions des facteurs de structure [(II-3) et (II-4)] nous voyons aisément que pour

$$z_{Cr} = \frac{1}{4} \quad \text{et} \quad z_N = \frac{3}{4}$$

toutes les raies dont l'indice h est impair possèdent des intensités nulles.

Notons que les déplacements des atomes de chrome et d'azote sont de même ordre de grandeur ⁽¹⁾. Appelons Δx et Δz les modules des déplacements respectifs de ces atomes suivant les deux axes des x (côté \vec{a}) et des z (côté \vec{c}).

A l'aide de ces notations et des expressions précédentes du facteur de structure, nous avons exprimé systématiquement les intensités de toutes les raies permises dans le groupe Pnma et nous avons tiré les conclusions suivantes :

- L'intensité d'une raie dont l'indice h est impair s'écrit sous la forme :

$$I(2n+1, k, 1) = A(\Delta z)^2$$

A étant une constante non nulle dépendant de la raie.

- les raies permises dont l'indice h est pair possèdent des intensités de la forme :

$$I(2n, k, l) = B + C(\Delta x)^2$$

B et C sont deux constantes positives ou nulles dépendant de la raie.

L'analyse approfondie des diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à des températures inférieures à T_N (figure (9), par exemple) nous a permis de tirer les remarques suivantes :

- Toutes les raies permises et dont les indices h sont pairs existent et, notamment, les deux raies (211) et (401). Les intensités de telles raies ne sont proportionnelles qu'aux déplacements quadratiques des atomes suivant l'axe des x ($B = 0$).

- Toutes les raies permises et dont les indices h sont impairs n'existent pas et notamment la raie (121).

Ces deux remarques permettent de conclure, sans aucune ambiguïté que :

$$\Delta x \neq 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta z = 0$$

D'ailleurs, la non existence des raies à h impair montre d'après les expressions (II-3) et (II-4) que $z_{Cr} = \frac{1}{4}$ et $z_N = \frac{3}{4}$ et, par suite, qu'aucun déplacement des atomes suivant le côté \vec{c} n'a lieu.

Cette présence exclusive des raies (hkl) à h pair nous a incités à proposer une nouvelle maille orthorhombique, deux fois plus petite que celle proposée par Corliss et al. ⁽¹⁾, et qui permet d'indexer toutes les raies des diagrammes de diffraction de rayons X à basses températures. Les côtés (figure (10)) sont \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} tels que :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \frac{\vec{a}' + \vec{b}'}{2} \\ \vec{b} &= \frac{\vec{b}' - \vec{a}'}{2} \\ \vec{c} &= \vec{c}' \end{aligned} \qquad \text{(II-5)}$$

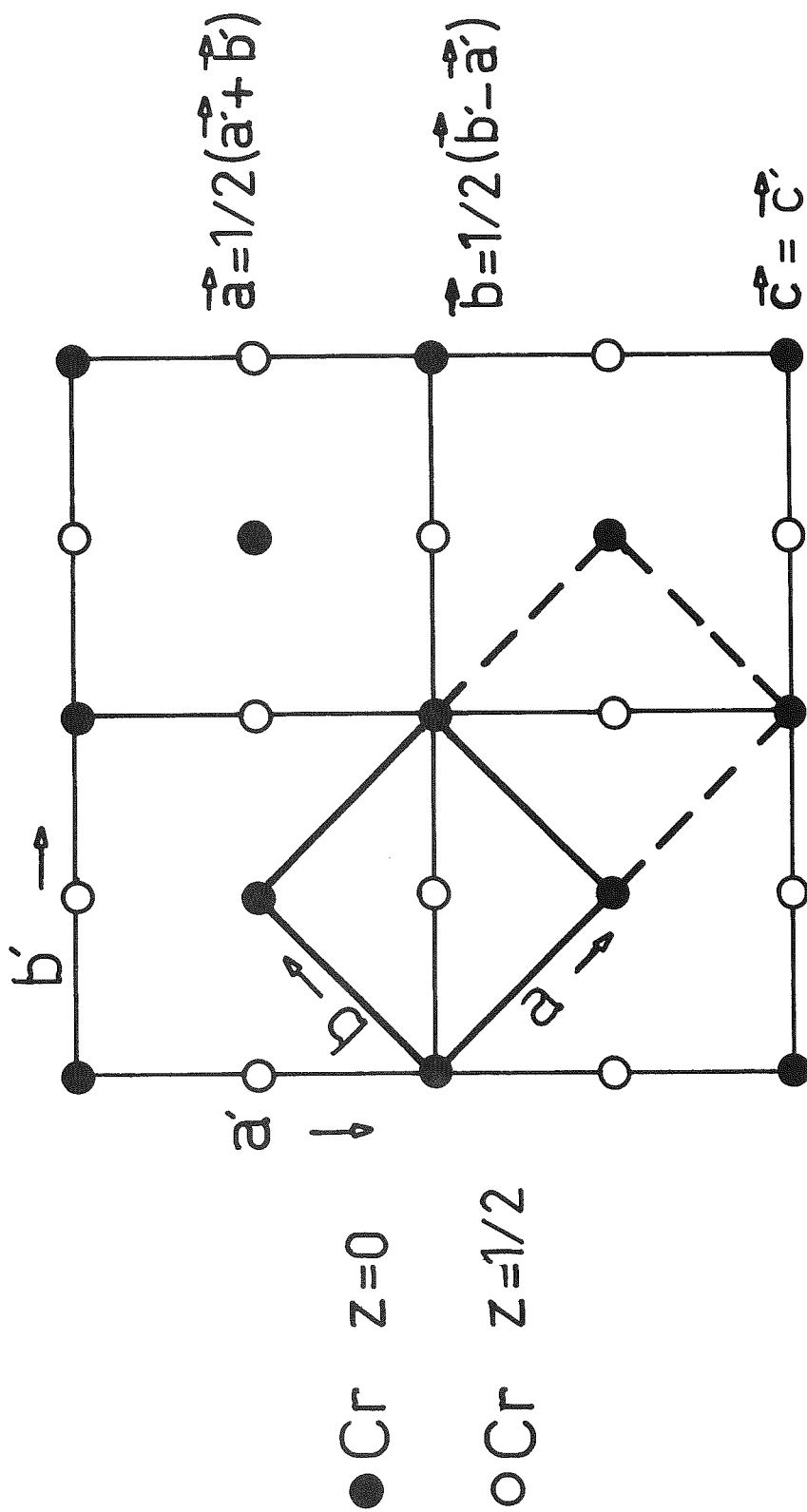


Figure 10

Ces relations (II-5) donnent, parallèlement aux relations (II-2), les relations (II-6) entre les indices des raies du système cubique et celles, dont l'existence provient uniquement du dédoublement des raies cubiques, du nouveau système orthorhombique :

$$\begin{aligned} h &= \frac{h' + k'}{2} \\ k &= \frac{k' - h'}{2} \\ l &= l' \end{aligned} \tag{II-6}$$

Nous donnons dans le tableau 3 les raies cubiques (h'k'l') et celles de la maille orthorhombique provenant du dédoublement des raies (h'k'l') :

Tableau 3

cubique	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2
orthorhombique	0 1 1	0 0 2	0 2 0	1 2 1	0 2 2
	1 0 1	1 1 0	1 1 2	0 1 3	2 0 2
			2 0 0	1 0 3	
				2 1 1	

Il est bien évident que d'autres raies [(111) par exemple] figurent sur les diagrammes de diffraction de rayons X à $T < T_N$. Leurs intensités sont proportionnelles à $(\Delta x)^2$ puisqu'elles sont dues aux déplacements atomiques.

Afin de justifier et de mieux comprendre ce déplacement atomique nous pouvons faire le raisonnement qualitatif suivant :

Lors de l'établissement de l'ordre magnétique à T_N , chacun des moments élémentaires portés par les atomes de chrome se

trouve en interaction (magnétique) avec l'ensemble des atomes de chrome (proches voisins et autres). Corliss et al. ⁽¹⁾ ont montré par diffraction neutronique, que le moment magnétique du chrome est porté par la direction [010] de la maille orthorhombique.

Ainsi, si nous nous plaçons dans l'hypothèse d'une structure magnétique de quatrième espèce, il est possible de faire les remarques suivantes :

- Les forces magnétiques qui s'appliquent sur un atome i (de spin \vec{S}_i) situé à $z = \frac{1}{2}$ (voir figure (31a)) par les 12 premiers voisins (6 spins parallèles à \vec{S}_i et 6 antiparallèles) ont une résultante nulle.

- Les forces magnétiques appliquées sur \vec{S}_i par les six seconds (4 parallèles et 2 antiparallèles) ont une résultante non nulle et portée par la direction [100] de la maille orthorhombique.

Tout déplacement, s'il existe, des atomes de chrome ne peut, donc, se faire que suivant le côté \vec{a} , ce qui est en parfait accord avec les résultats de diffraction de rayons X.

Les positions angulaires (obtenues avec deux enregistrements de part et d'autre du faisceau incident) des raies du système orthorhombique à la température de 22,8 K sont données dans le tableau 4.

Tableau 4

h k l	θ_m	$\sin^2 \theta_m$	h k l	θ_m	$\sin^2 \theta_m$
0 1 1	28,4815	0,227410	1 2 1	65,5785	0,829062
1 0 1	29,1195	0,236893	0 1 3	66,3665	0,839291
0 2 2	33,7535	0,308714	1 0 3	67,1125	0,848751
1 1 0	33,7535	0,308714	2 1 1	67,785	0,857053
0 2 0	50,507	0,595525	0 2 2	71,6555	0,900995
1 1 2	51,618	0,614418	2 0 2	75,6255	0,938577
2 0 0	52,689	0,632593			

Ces données (tableau 4) nous ont permis d'effectuer un affinement de maille et d'obtenir les paramètres suivants (à 22,8 K) :

$$\begin{aligned} a &= 2,8796 \text{ \AA} \\ b &= 2,9686 \text{ \AA} \\ c &= 4,1318 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le groupe d'espace que nous proposons ⁽⁴⁾ est Pnmm ⁽⁵⁾, où le chrome et l'azote occupent respectivement les sites (2a) et (2b) :

$$\begin{aligned} 2a &: \pm (x_{\text{Cr}}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \\ 2b &: \pm (x_{\text{N}}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) \end{aligned}$$

avec les valeurs $x_{\text{Cr}} \sim 0,24$ et $x_{\text{N}} \sim 0,26$ obtenues à partir des mesures des intensités des raies de diffraction de rayons X à 22,8 K.

Nous reviendrons plus loin, lors de l'analyse des résultats des phénomènes de dilatation, sur la valeur du déplacement atomique et nous essayerons de la déterminer par une méthode différente de celle du calcul et de l'affinement des intensités de diffraction des rayons X.

EN RÉSUMÉ

Nous avons déterminé, à l'aide de la diffraction de rayons X à basses températures, la structure cristallographique de CrN à des températures inférieures à $T_{\text{N}} = 286$ K. Celle-ci est orthorhombique et le groupe d'espace est Pnmm.

En outre, un déplacement atomique, suivant le côté \vec{a} , fût mis en évidence. Il est tel que $x_{\text{Cr}} = 0,24$ et $x_{\text{N}} = 0,26$.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E I I

=====

- (1) L. M. CORLISS, N. ELLIOTT and J. HASTINGS
Phys. Rev., 117, 929 (1960)
- (2) Int. Tables for X-rays Cryst.
I, 338 (1952)
- (3) Int. Tables for X-rays Cryst.
I, 151 (1952)
- (4) M. NASR-EDDINE, F. SAYETAT et L. F. BERTAUT
C. R. Acad. Sc. Paris, 269 B, 574 (1969)
- (5) Int. Tables for X-rays Cryst.
I, 147 (1952)

CHAPITRE III

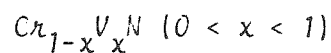
=====

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

=====

DES SOLUTIONS SOLIDES

=====



=====

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE A L'AMBIANTE

I - 1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE VN

Le nitride de vanadium VN possède, à la température ambiante, la structure cubique à faces centrées de type NaCl (figure (7)). En effet, le diagramme de diffraction de rayons X de VN, présente un même ensemble de raies identique à celui de CrN. L'affinement du paramètre a' de la maille de VN montre qu'il est légèrement inférieur à celui de la maille de CrN.

$$a' (\text{VN}) = 4,1360 \pm 0,0005$$

I - 2 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$

A l'aide du même diffractomètre de rayons X décrit auparavant, nous avons étudié plusieurs composés $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ correspondant à plusieurs valeurs de x . Chaque diagramme de diffraction

ainsi obtenu présente les mêmes raies observées dans le cas de CrN et dans celui de VN. Ces raies s'indexent toutes dans une maille cubique dont le paramètre a' dépend de x .

Les diagrammes de diffraction de rayons X et de neutrons n'ont mis en évidence aucune raie de surstructure : le chrome et le vanadium se trouvent donc en désordre parfait.

D'autre part, et à la précision de nos mesures près, nous n'avons décelé aucun élargissement significatif des raies de diffraction de rayons X. Ceci exclut tout phénomène de ségrégation importante à l'échelle de l'échantillon (phénomène macroscopique).

Sur la figure (11) nous avons tracé la variation du paramètre, a' , de la maille cubique en fonction de la concentration en vanadium x ⁽¹⁾. Nous remarquons que a' décroît linéairement quand x croît de 0 à 0,5. Pour $0,5 < x < 1$, la décroissance se fait plus lentement.

Cette décroissance linéaire de a' entre $x = 0$ et $x = 0,5$ nous sera utile car, comme le montrera l'étude par diffraction de neutrons, les composés qui présentent un ordre magnétique à longue distance se situent bien dans cette gamme de concentrations.

II - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE A BASSES TEMPERATURES

II - 1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE VN

Le nitrure de vanadium VN est un supraconducteur ⁽²⁾⁽³⁾ qui ne présente, jusqu'aux très basses températures, aucun ordre magnétique ⁽⁴⁾. Les diagrammes de diffraction de rayons X à différentes températures comprises entre 5 K et 300 K restent identiques, à l'effet de dilatation près, à celui enregistré à la température ambiante : aucune raie nouvelle ni aucun élargissement des raies n'ont été observés.

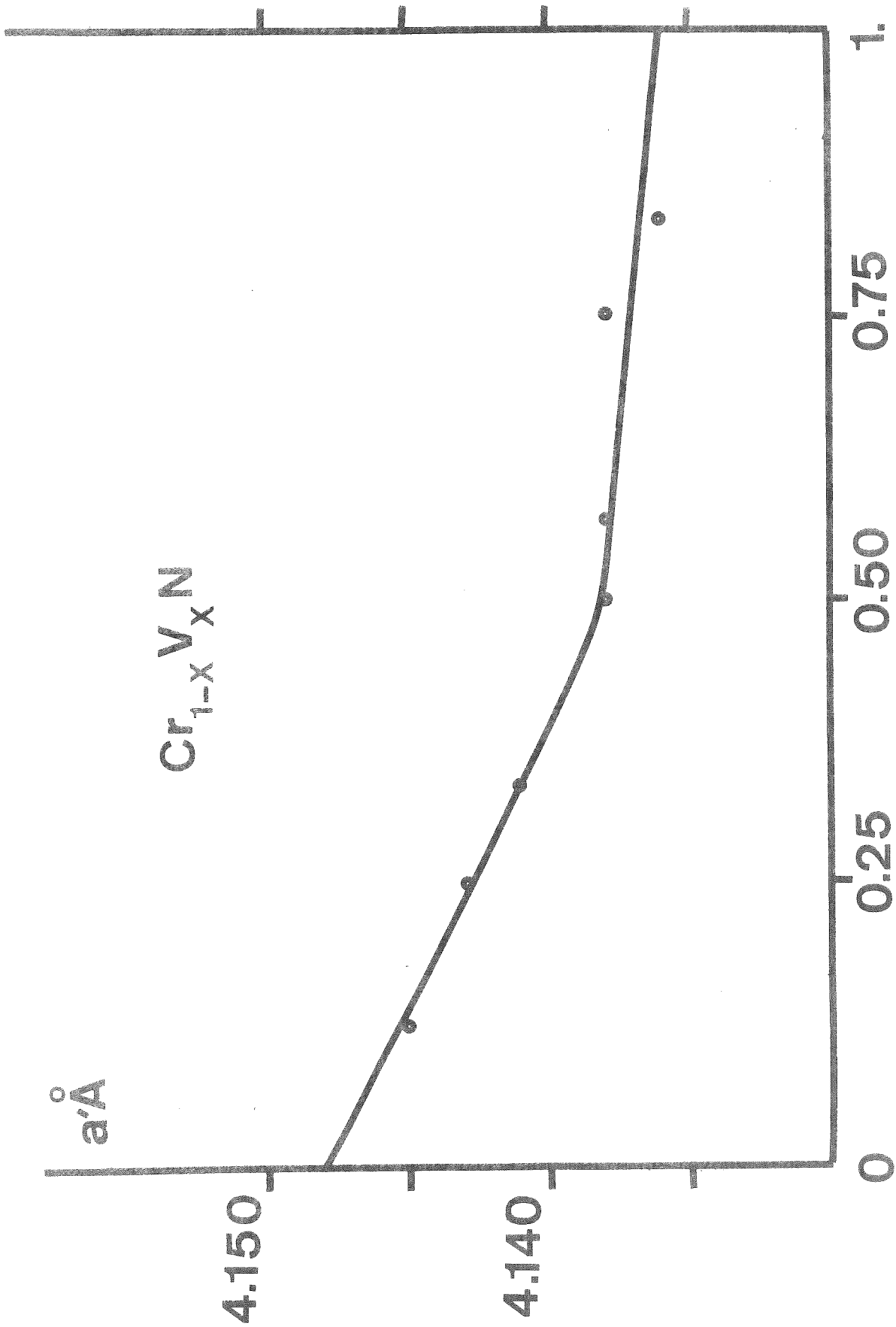


Figure 11

Ces résultats prouvent que VN continue à posséder, à basse température, la même structure cristallographique qu'il avait à la température ambiante, à savoir une structure cubique à faces centrées de type NaCl.

II - 2 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Cr_{1-x}V_xN$

Les solutions solides que nous nous proposons d'étudier, sont donc formées de deux constituants ayant des propriétés physiques souvent différentes : l'un, CrN, est un antiferromagnétique qui change de structure cristallographique à basse température, l'autre VN, est un supraconducteur, paramagnétique (de Pauli) qui ne se déforme pas aux températures les plus basses. Il est donc intéressant d'étudier le comportement cristallographique de ces solutions solides à basse température et d'essayer, par la suite, d'établir la relation entre un tel comportement et les propriétés magnétiques des dites solutions.

Nous avons vu, lors des mesures magnétiques (cf. Chapitre I) que le remplacement d'une partie du chrome par une partie de vanadium détruit le caractère brusque de la transition magnétique observé dans le cas de CrN pur.

Nos études par diffraction de rayons X, à basses températures, conduisent, entre autres, à la même conclusion. En effet, dans le cas de CrN pur le passage de la structure cristallographique appartenant au groupe Fm $\bar{3}$ m à la structure orthorhombique (de groupe Pnmm) se fait presque brusquement ($\Delta T \sim 2$ degrés) ⁽⁵⁾. Dans le cas des solutions solides $Cr_{1-x}V_xN$, la déformation, si déformation il y a, se fait progressivement au fur et à mesure que la température diminue.

A l'aide du diffractomètre de rayons X, fonctionnant à température variable, nous avons entrepris l'étude des composés $Cr_{1-x}V_xN$ correspondant aux valeurs de x suivantes :

$$\frac{1}{16} ; \frac{1}{8} ; \frac{3}{16} ; \frac{4}{16} ; \frac{5}{16} ; \frac{6}{16} ; 0,4 ; 0,5 \text{ et } 1.$$

Seuls les composés correspondant aux concentrations $x = \frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{3}{16}, \frac{1}{4}$ et $\frac{5}{16}$ présentent, à basse température et au-dessous d'une certaine température T_D (propre à chacun des composés, que nous essayerons de mieux préciser par la suite) une déformation cristallographique. Les diagrammes de diffractions de rayons X à la température $T < T_D$ sont, en effet, différents de ceux enregistrés à l'ambiante et à toute température supérieure à T_D .

Comme nous le verrons plus loin, lors de l'étude des résultats de diffraction de neutrons, la structure magnétique des composés cités plus haut ($0 < x < \frac{5}{16}$) est identique à celle de CrN. Les autres composés ($x = \frac{6}{16}, 0,4, 0,5$ et 1) ne présentent pas d'ordre magnétique à longue distance.

D'autre part, nous avons vu, lors de l'étude de la structure cristallographique de CrN à basse température que l'arrangement magnétique de quatrième espèce conduit à une symétrie orthorhombique.

L'examen approfondi des diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à des températures comprises entre 5 et 350 K montre que, à température décroissante et à partir d'une température T_D (que nous appelons pour le moment température de déformation du composé correspondant), de nouvelles raies apparaissent. Elles s'indexent toutes dans une maille orthorhombique dont les paramètres sont très proches de ceux de la maille orthorhombique proposée pour la phase basse température ($T < T_N$) de CrN.

Sur chacun des diagrammes obtenus à des températures $T < T_D$ (mais restant proche de T_D : $T_D - 50 < T < T_D$ par exemple) nous avons donc pu identifier deux séries de raies :

- l'une correspondant à une phase cubique
- l'autre, à une phase orthorhombique.

Les raies de la première série occupent, à l'effet de dilatation près, les mêmes positions angulaires qu'elles occupaient

à l'ambiante : une partie de l'échantillon continue donc à avoir réellement ou apparemment une symétrie cubique.

La présence des raies de la deuxième série prouve que l'autre partie de l'échantillon possède réellement la symétrie orthorhombique ; si nous isolons ces raies de celles de la partie cubique nous obtiendrons, pour chacun des composés, un diagramme identique à celui de CrN à une température $T < T_N$ (figure (9), par exemple).

Afin de mieux préciser cette déformation cristallographique, nous allons, à titre d'illustration, étudier les structures cristallographiques des deux composés $Cr_{1-x}V_xN$ correspondant respectivement à $x = \frac{1}{16}$ et $x = \frac{1}{8}$.

Rappelons que chacun de ces deux composés possédait, à l'ambiante, et comme toute la série des solutions solides $0 < x < 1$, la structure cubique à faces centrées de type NaCl. En effet, les diagrammes de diffraction de rayons X faits à 293 K (figures (12a) et 13a)) sont identiques à celui de CrN enregistré à la même température.

Par contre, les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à 5 K (figures (12b) et (13b)) sont identiques à celui de CrN enregistré à 22,8 K (figure (9)). Nous retrouvons donc les mêmes règles de dédoublement des raies cubiques et nous voyons apparaître les mêmes raies nouvelles [(111) et (201), par exemple] que pour CrN, raies qui sont dues au déplacement atomique (cf. structure cristallographique de CrN).

Il s'ensuit que la structure cristallographique, à 5 K, de ces deux composés est la même que celle de la phase basse température de CrN. Nous proposons donc le même groupe d'espace $Pnmm$.

$\text{Cr}_{15}\text{V}_1\text{N}_{16}$
Ambiante

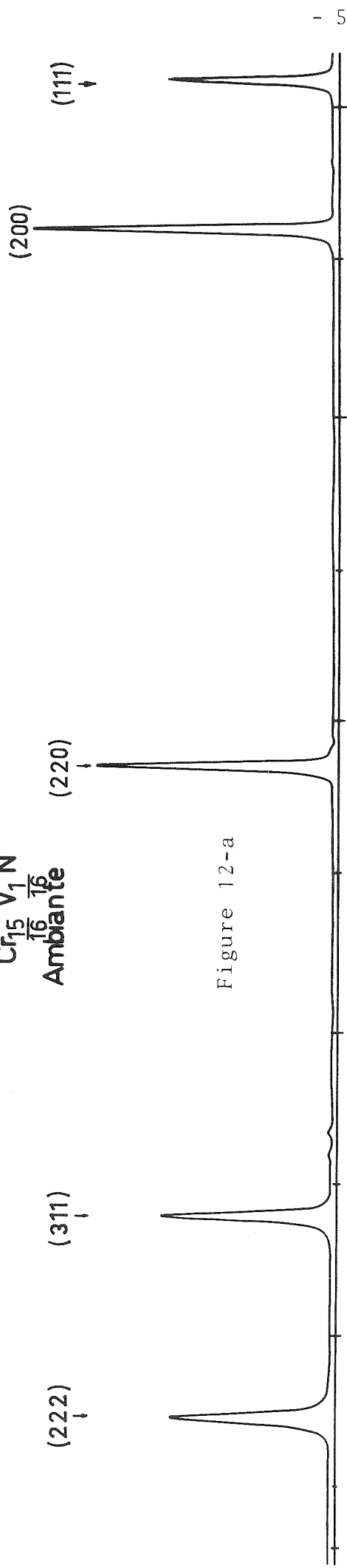


Figure 12-a

$\text{Cr}_{15}\text{V}_1\text{N}_{16}$
 $T = 5\text{K}$

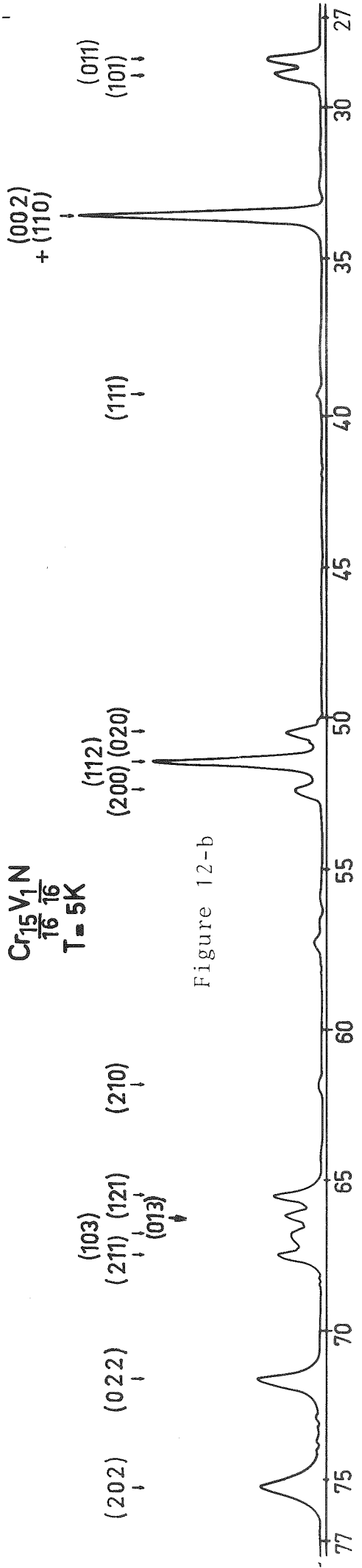
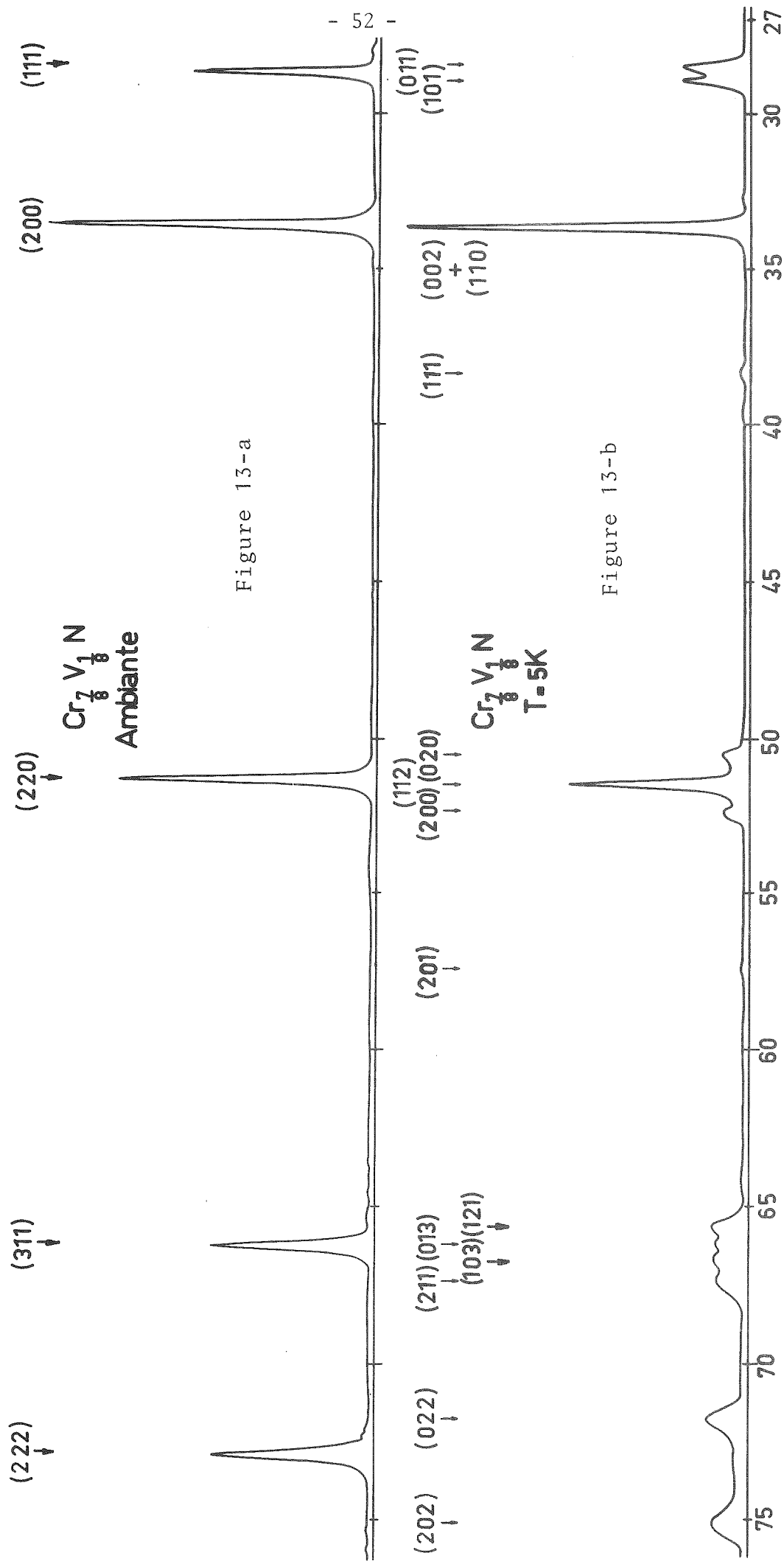


Figure 12-b



Les paramètres de la maille, calculés à 5 K, sont tels :

Pour $\text{Cr}_{15/16}\text{V}_{1/16}\text{N}$	$a = 2,8831 \text{ \AA}$
	$b = 2,9638 \text{ \AA}$
	$c = 4,1342 \text{ \AA}$
Pour $\text{Cr}_{7/8}\text{V}_{1/8}\text{N}$	$a = 2,8840 \text{ \AA}$
	$b = 2,9620 \text{ \AA}$
	$c = 4,1314 \text{ \AA}$

III - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE DEFORMATION T_D

Dans les paragraphes précédents, nous avons dit qu'au-dessous d'une certaine température T_D , il apparaît, sur les diagrammes de diffraction de rayons X, de nouvelles raies. D'autre part, nous avons vu que ces nouvelles raies sont dues à la déformation d'une partie de l'échantillon. Ainsi nous avons défini la température de déformation T_D comme la température au-dessous de laquelle une partie de l'échantillon possède réellement une symétrie orthorhombique. Cette symétrie orthorhombique est décrite par le groupe d'espace $Pnmm$.

Lors de l'étude de la déformation dans CrN nous avons déterminé les règles de dédoublement des raies cubiques ($h'k'l'$) en raies orthorhombiques (hkl). Nous les rappelons ici :

$$h = \frac{h' + k'}{2}$$

$$k = \frac{k' - h'}{2}$$

$$l = l'$$

Ainsi la raie cubique $(222)_c$ donne naissance à deux raies orthorhombiques $(022)_o$ et $(202)_o$.

Afin de déterminer la température de déformation T_D , nous avons suivi l'évolution de ces raies en fonction de la température. A température croissante, T_D correspond à la température de disparition complète des raies $(022)_O$ et $(202)_O$. Dans le tableau 5 nous donnons les différentes températures de déformation relatives aux différents composés $Cr_{1-x}V_xN$.

Tableau 5

x	0	$\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{5}{16}$
T_D	285	272	256	240	226	212

Les composés correspondant à $\frac{6}{16} \leq x < 1$ n'ont présenté aucune déformation jusqu'aux très basses températures.

D'autre part nous verrons, lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux, la relation éventuelle qui peut exister entre T_D et la température de Néel de chacun des composés. A cet égard, nous pouvons rappeler que dans le cas de CrN ($x = 0$) T_D coïncide avec la température de l'apparition de l'ordre antiferromagnétique :

$$T_D = T_N = 285 \text{ K}$$

IV - ETUDE DE LA DEFORMATION A TEMPERATURE VARIABLE

L'ensemble des diagrammes enregistrés pour chacun des composés, à des températures comprises entre 5 et 350 K, montre que l'intensité des raies qui apparaissent au-dessous de T_D augmente quand diminue la température. Celle des raies "cubiques" diminue.

La diminution de la température favorise donc la déformation orthorhombique.

Afin de mieux illustrer ce phénomène, nous avons étudié l'évolution de cette déformation en fonction de la température dans le cas du composé relatif à $x = \frac{1}{8}$.

A l'aide d'un diffractomètre de rayons X permettant l'obtention des températures comprises entre l'azote et l'ambiante (7) et des mesures précises d'intensité, nous avons réalisé avec F. de Bergevin (6) plusieurs enregistrements à différentes températures comprises entre 100 et 300 K.

L'intensité d'une raie de diffraction dépend de la quantité de matière qui lui donne naissance. Donc il suffit de suivre l'évolution d'une (ou de quelques) raie(s) pour décrire la déformation de l'échantillon. Ainsi nous nous sommes attachés à la raie cubique $(222)_c$ et aux deux raies orthorhombiques $(022)_o$ et $(202)_o$ et nous avons calculé, à chaque température, la quantité :

$$p = \frac{I(022)_o + I(202)_o}{I(022)_o + I(202)_o + I(222)_c}$$

o = maille orthorhombique

c = maille cubique.

Nous avons porté, sur la figure (14), la variation de p en fonction de la température. Le point d'intersection de cette courbe avec l'axe des T correspond à la température de déformation T_D que nous avons définie auparavant. Elle est égale à :

$$T_D = 249 \pm 5 \text{ K}$$

valeur très proche de celle mentionnée dans le tableau 5 pour le même composé.

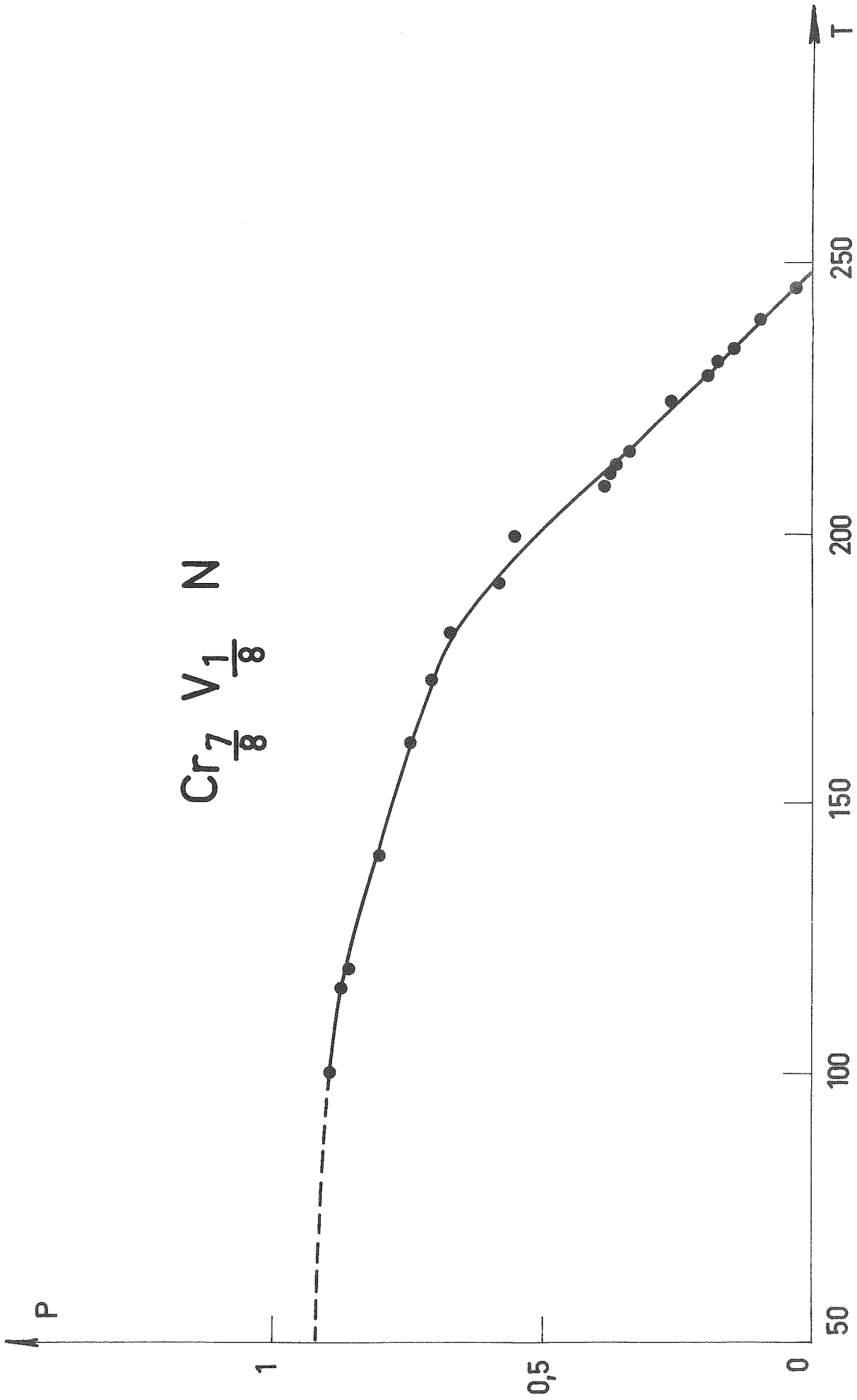


Figure 14

La figure (14) prouve donc que l'abaissement de la température favorise la déformation orthorhombique. Or celle-ci n'est pas achevée dans tous les cas, même aux températures les plus basses. Si les diagrammes faits à 5 K pour les composés $x = \frac{1}{16}$ et $x = \frac{1}{8}$ (figures (12) et (13)) donnent l'impression que tout l'échantillon possède réellement la symétrie orthorhombique, les diagrammes correspondants aux autres composés, plus riches en vanadium, prouvent qu'une partie de l'échantillon continue à avoir, même à très basses températures, une réelle ou apparente symétrie cubique.

A titre d'illustration nous donnons sur la figure (15) le diagramme de diffraction des rayons X, fait à 5 K, pour le composé relatif à $x = 0,25$.

D'autre part, la figure (16) présente la variation de p , défini comme ci-dessus, calculé à 5 K pour les différentes valeurs de x .

EN RESUME

Nous avons étudié par diffraction de rayons X à température variable le comportement cristallographique des solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$. Chacun des composés correspondant à $x \leq \frac{5}{16}$ se déforme au-dessous d'une certaine température T_D que nous avons déterminée. La déformation n'est pas brusque. Elle s'étale sur plusieurs dizaines de degrés K sans s'achever dans tous les cas, même à la température de l'hélium liquide.

La structure cristallographique de la phase déformée est orthorhombique et son groupe d'espace est Pnmm.

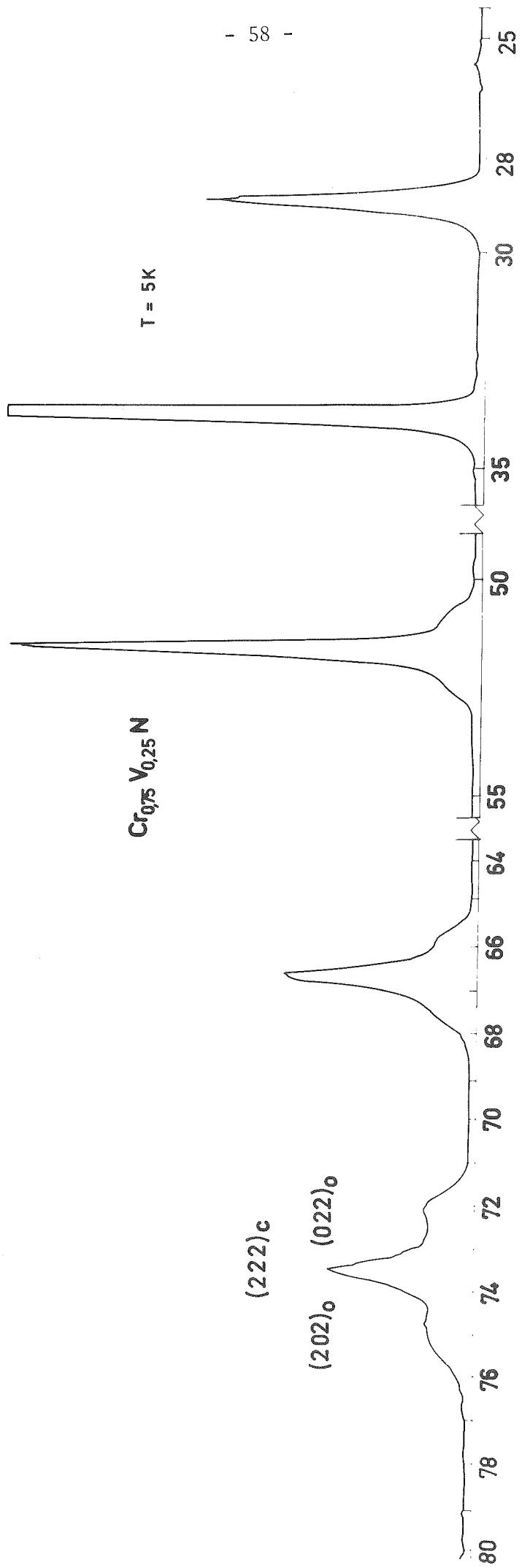


Figure 15



$T = 5\text{ K}$

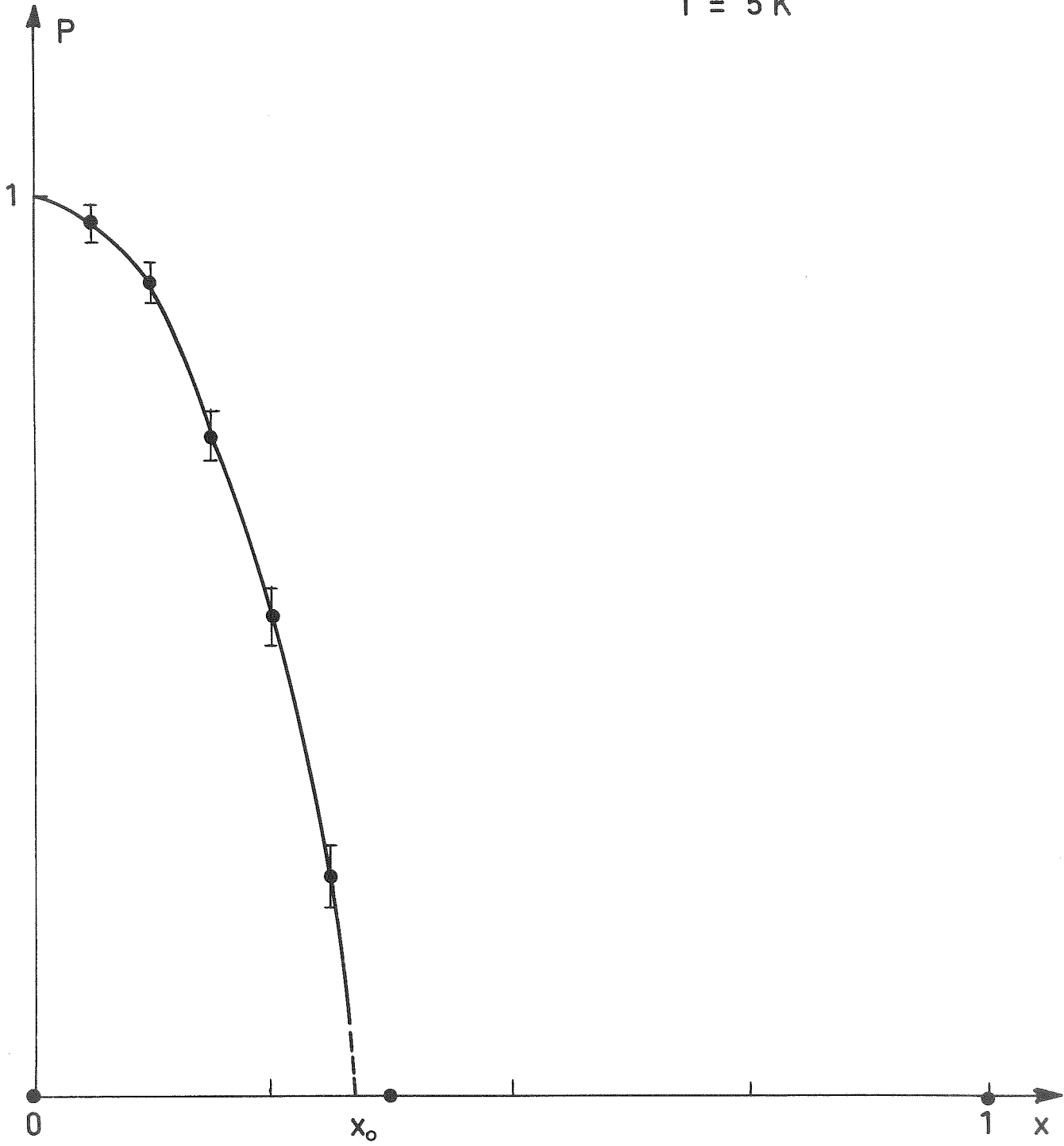


Figure 16

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E I I I

=====

- (1) M. NASR-EDDINE, E.F. BERTAUT, M. ROUBIN et J. PARIS
Conférence Internationale de Magnétisme, Moscou (1973)
- (2) G.F. LARDY et J.K. HULN
Phys. Rev., 93, 1004 (1954)
- (3) B.T. MATTIAS, T.H. GEHALL et V.P. COMPTON
Rev. Mod. Phys., 35, 1 (1963)
- (4) P. LACOUR-GAYET, F. DUCASTELLE et P. COSTA
J. de Physique (Paris), 34, 1001 (1973)
- (5) M. NASR-EDDINE, F. SAYETAT et L.F. BERTAUT
C. R. Acad. Sc. Paris, 269 B, 574 (1969)
- (6) M. NASR-EDDINE, F. DE BERGIMIN
Résultats non publiés
- (7) M. BRUNEL
Thèse - Grenoble (1969)

CHAPITRE IV

=====

DILATATION THERMIQUE DE CuN

=====

I - GENERALITES

Dans tout cristal, chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre. L'approximation de l'oscillation harmonique est souvent utilisée dans les études théoriques en physique du solide. Nous citons l'approximation d'Einstein ⁽¹⁾ et celle de Debye ⁽²⁾ qui ont essayé de donner une description satisfaisante de la chaleur spécifique. Les résultats qui découlent de ce genre d'approximation sont, en général, en accord satisfaisant avec les données expérimentales.

Néanmoins, certaines propriétés physiques des corps solides (conductibilité électrique ; l'écart, de la chaleur spécifique à hautes températures, à la loi de Dulong et Petit ; la dilatation thermique...) ne peuvent pas être expliquées par cette approximation harmonique.

L'écriture mathématique et rigoureuse de l'énergie d'un cristal, en fonction de la distance qui sépare un atome de sa position d'équilibre est difficile. Ainsi et pour donner une idée sur l'influence de la vibration atomique sur la dilatation thermique nous allons nous contenter de faire la description simple suivante.

Considérons (figure (17)) la fonction E_p , qui décrit l'énergie potentielle d'un cristal (sans tenir compte de l'énergie magnétique) en fonction de la distance d . A zéro degré Kelvin, la distance d prend la valeur d_0 et l'énergie potentielle E_p prend sa valeur la plus faible E_{p_0} . A la température $T \neq 0$, l'énergie potentielle d'un atome quelconque prend la valeur $E_{p_1} > E_{p_0}$ du fait de l'agitation thermique. La distance d variera entre d_1 et d_2 . Soit d_m la distance moyenne.

A cause de la dissymétrie de la courbe nous avons :

$$\Delta d = d_m - d_0 \neq 0$$

D'où l'origine de la dilatation thermique.

Afin de calculer Δd nous pouvons considérer un déplacement x d'un atome quelconque A et développer E_p en série de Taylor au voisinage de E_{p_0} . Nous aurons E_p sous la forme :

$$E_p = E_{p_0} + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 \quad (\text{IV-1})$$

La valeur moyenne \bar{x} de x est calculable en appliquant la statistique de Boltzmann :

$$\bar{x} = - \frac{3kTa_3}{4a_2^2} \quad (\text{IV-2})$$

où k = constante de Boltzmann.

Cette relation montre que \bar{x} est proportionnel à a_3 . Autrement dit si $a_3 = 0$ (facteur d'anharmonicité nul) nous aurons $\bar{x} = 0$ et aucune dilatation thermique n'aura lieu.

Le coefficient de dilatation linéaire α' est tel que :

$$\alpha' = - \frac{3ka_3}{4d_0 a_2^2} \quad (\text{IV-3})$$

La forme de la courbe (figure (17)) montre que a_3 est négatif et par suite, d'après (IV-3), α' est positif et constant. Or ceci n'est pas vrai à toutes les températures.

Reprenons l'équation (IV-2). La quantité kT représente l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique calculée en mécanique classique :

$$\bar{x} = - \frac{3\bar{E}a_3}{4a_2^2} \quad (\text{IV-4})$$

Si dans cette expression (IV-4) nous remplaçons \bar{E} par sa valeur en mécanique quantique :

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \quad (\text{IV-5})$$

nous obtiendrons une expression de α' qui tend vers zéro avec la température T . C'est précisément ce qu'exige le troisième principe de la thermodynamique.

Le coefficient de dilatation volumique à pression constante α est défini par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

où V et P sont respectivement le volume et la pression.

Pour un cristal cubique $\alpha = 3\alpha'$.

En faisant des approximations analogues à celles de la théorie de la chaleur spécifique de Debye ⁽²⁾, il est possible de trouver l'expression de α en fonction de la température T : plusieurs études ont été faites ⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Un résultat important est la relation de Grüneisen ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ qui lie α à la chaleur spécifique à volume constant C_V .

$$\alpha = \gamma \frac{K}{V} C_V \quad (\text{IV-6})$$

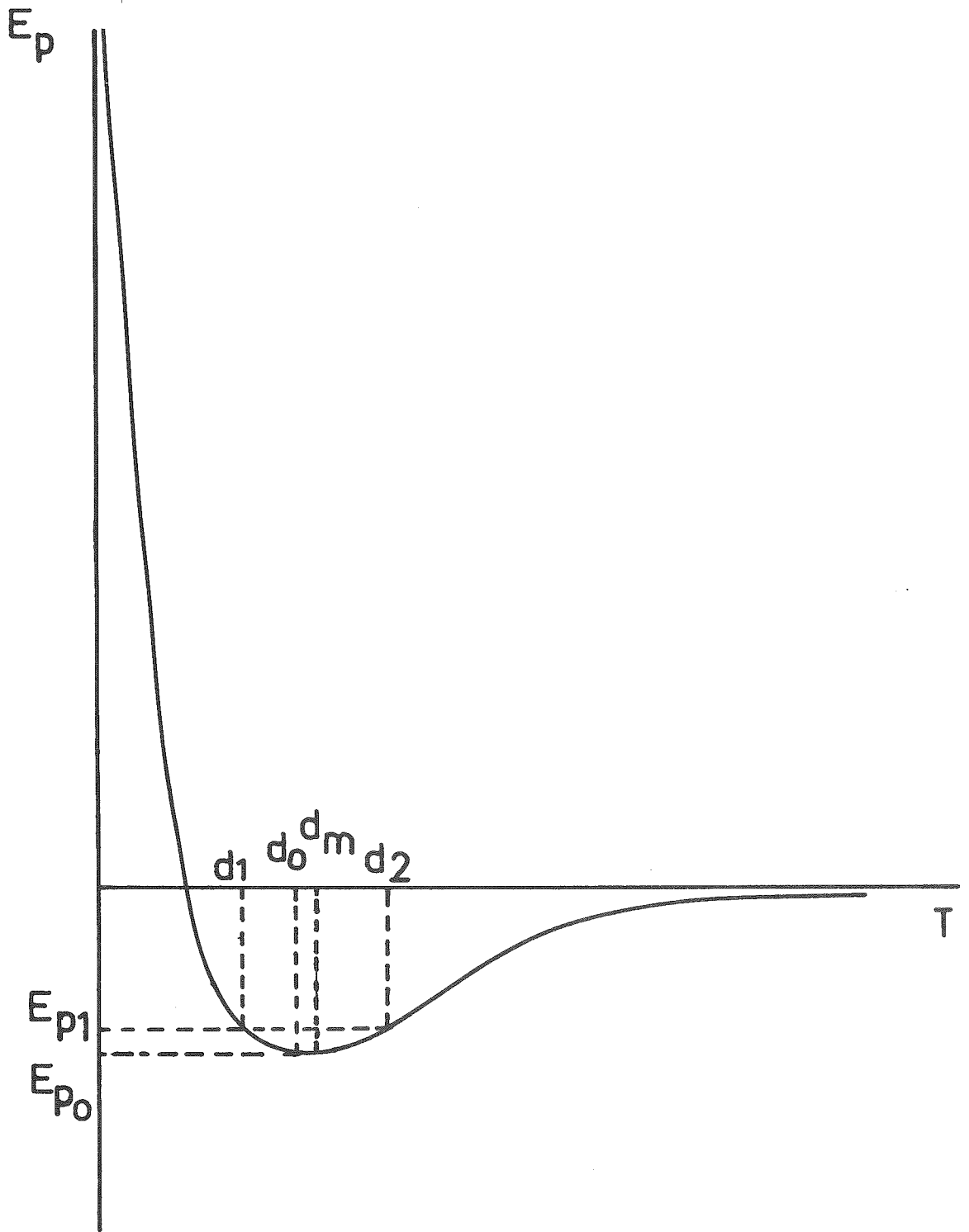


Figure 17

où :

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T = \text{compressibilité}$$

$$\gamma = - \frac{V}{\theta_D} \frac{d\theta_D}{dV} = \text{coefficient de Grüneisen} \quad (\text{IV-7})$$

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^y y^4}{(e^y - 1)^2} dy \quad (\text{IV-8})$$

$$y = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

N = nombre d'atomes dans le volume V .

θ_D = température de Debye. C'est une caractéristique du cristal étudié.

A basses températures ($\frac{\theta_D}{T} \rightarrow \infty$) la chaleur spécifique est proportionnelle à T^3 (9).

$$C_V = 234 Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (\text{IV-9})$$

Il est parfois nécessaire de refroidir le cristal en-dessous de $\frac{\theta_D}{50}$ pour que la loi en T^3 soit observable. D'autre part, Landau et Lifshitz (10) ont signalé que la loi en T^3 n'est pas toujours respectée et que plusieurs phénomènes, telle que l'anisotropie de vibration par exemple, sont à l'origine d'écarts à la loi en T^3 .

Notons enfin que d'après la relation (IV-3), le coefficient de dilatation est constant et positif. Or ceci n'est pas toujours vrai puisque l'expérience prouve que α varie avec la température pour s'annuler à 0 K et qu'il peut prendre dans certains cas (11)(12)(13) des valeurs négatives. Nous y reviendrons lors de l'analyse des résultats de la dilatation thermique du nitrure de chrome CrN.

II - ETUDE DE LA DILATATION THERMIQUE DE CrN

II - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de suivre les variations des paramètres de la maille cristallographique (a' de la maille cubique, et a , b et c de la maille orthorhombique) en fonction de la température, nous avons effectué plusieurs enregistrements de diagrammes de diffraction de rayons X à des températures comprises entre 5 et 360 K.

Reprenons la formule de Bragg :

$$2\ell \sin \theta = n \lambda \qquad n = \text{entier}$$

En différenciant, nous obtenons :

$$\frac{d\ell}{\ell} = - \frac{d\theta}{\operatorname{tg} \theta} = - \operatorname{cotg} \theta \, d\theta$$

Il est facile de remarquer que l'erreur sur la distance réticulaire ℓ décroît quand θ croît. Il est donc nécessaire de travailler aux grands angles.

Ainsi, afin d'avoir des résultats cohérents et recueillis dans les mêmes conditions, nous avons essayé de choisir un paquet de raies de diffraction de rayons X se trouvant dans la même région angulaire (aux grands angles) et capables de fournir l'unique équation nécessaire au calcul du paramètre a' de la maille cubique à $T > T_N$ d'une part, et, d'autre part, les trois équations nécessaires au calcul des paramètres a , b et c de la maille orthorhombique à $T < T_N$.

Rappelons que, lors de l'étude de la structure cristallographique de CrN (voir chapitre II) nous avons montré que la raie "cubique" $(220)_C$ donne naissance, à $T < T_N$, à trois raies "orthorhombiques" $(020)_O$, $(112)_O$ et $(200)_O$. Aussi pour suivre la variation de a' avec T suffit-il de suivre l'évolution avec la température T de la raie $(220)_C$ et, pour déterminer la variation thermique de

chacun des paramètres a , b et c de la maille orthorhombique, de suivre à toute température inférieure à T_N les raies $(020)_0$, $(112)_0$ et $(200)_0$. L'ensemble des quatre raies possède les caractéristiques citées plus haut. A chacune des températures T comprises entre 5 et 350 K, nous avons fait deux enregistrements de ces paquets de raies de part et d'autre du faisceau incident.

Notons que les atomes de chrome séparés à $T < T_N$, par les distances a ou b étaient séparés, à $T > T_N$, par la distance $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$. Donc la comparaison de a , b et c $\frac{\sqrt{2}}{2}$ à $a' \frac{\sqrt{2}}{2}$ peut nous donner des renseignements importants sur le phénomène de magnétostriction spontanée qui accompagne la transition magnétique (et cristallographique).

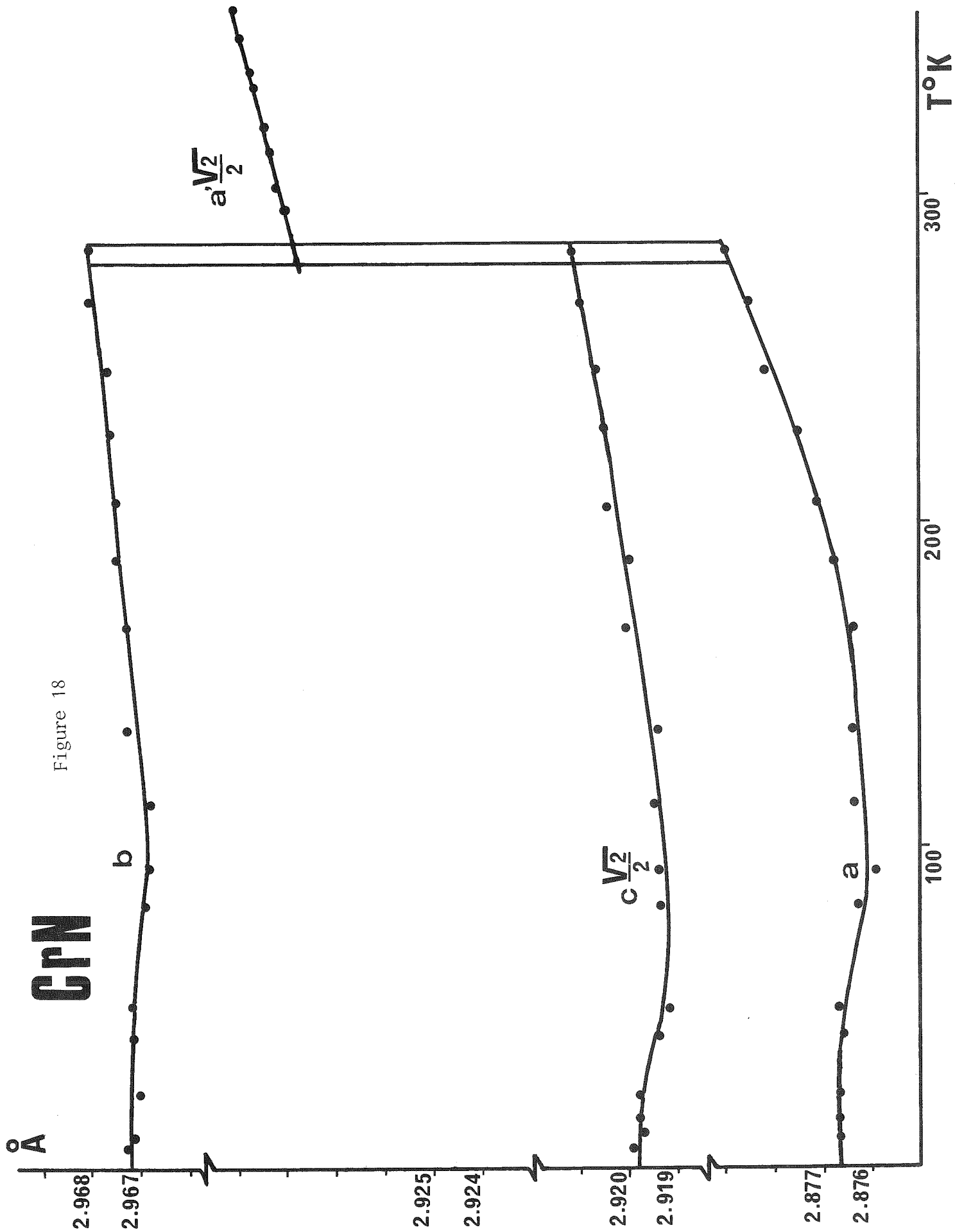
Les résultats de l'étude par diffraction de rayons X à température variable sont portés sur la figure (18). Nous remarquons qu'à la transition, les trois paramètres a , b et c de la maille orthorhombique subissent chacun une discontinuité, à savoir :

$$\frac{\Delta a}{a} = - 0,017$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 0,014$$

$$\frac{\Delta c}{c} = - 0,002$$

Nous verrons plus loin (chapitre VI) que la structure magnétique de CrK est formée par des plans ferromagnétiques qui se propagent suivant la direction $[010]$. Autrement dit, les atomes qui se déduisent les uns des autres par des simples translations suivant \vec{b} possèdent des moments magnétiques parallèles. A la transition (lors de l'établissement de l'ordre magnétique) les atomes de chrome ont tendance à se repousser suivant \vec{b} . D'où une éventuelle justification du signe positif de la discontinuité $\frac{\Delta b}{b}$ observée (allongement).



D'autre part, $\frac{\Delta a}{a}$ et $\frac{\Delta c}{c}$ sont toutes les deux négatives mais Δa est, approximativement, 8 fois plus grande que $\Delta(\frac{c\sqrt{2}}{2})$. Ainsi nous pouvons parler de l'existence d'une certaine anisotropie dont il faudra tenir compte lors de toute étude de la transition magnétique.

Le déplacement atomique suivant \vec{a} joue probablement un certain rôle dans la détermination de l'ordre de grandeur de Δa . nous pouvons donc entrevoir une liaison entre l'anisotropie, dont on a parlé, et ce déplacement atomique.

Nous verrons d'ailleurs plus tard qu'il est possible de calculer le déplacement du chrome (et de l'azote) à partir des valeurs des paramètres a , b et c déterminées à basses températures.

Bien que l'étude de la variation thermique des paramètres de la maille donne des renseignements précieux à l'échelle de la maille elle-même, l'étude de la dilatation volumique reste un renseignement très utile, surtout quand il s'agit de l'étude du comportement magnétique d'un échantillon polycristallin, sous l'action d'un phénomène extérieur, telle la pression par exemple, appliqué d'une manière isotrope sur l'échantillon.

Le volume correspondant au même nombre d'atomes contenus dans la maille cubique est égal au double de celui de la maille orthorhombique $Pnmm$.

Ainsi, pour

$$T > T_N \quad V = a^3$$

et pour

$$T < T_N \quad V = 2abc$$

La figure (19) donne le tracé du volume V en fonction de la température. Elle montre que V subit à la transition para-

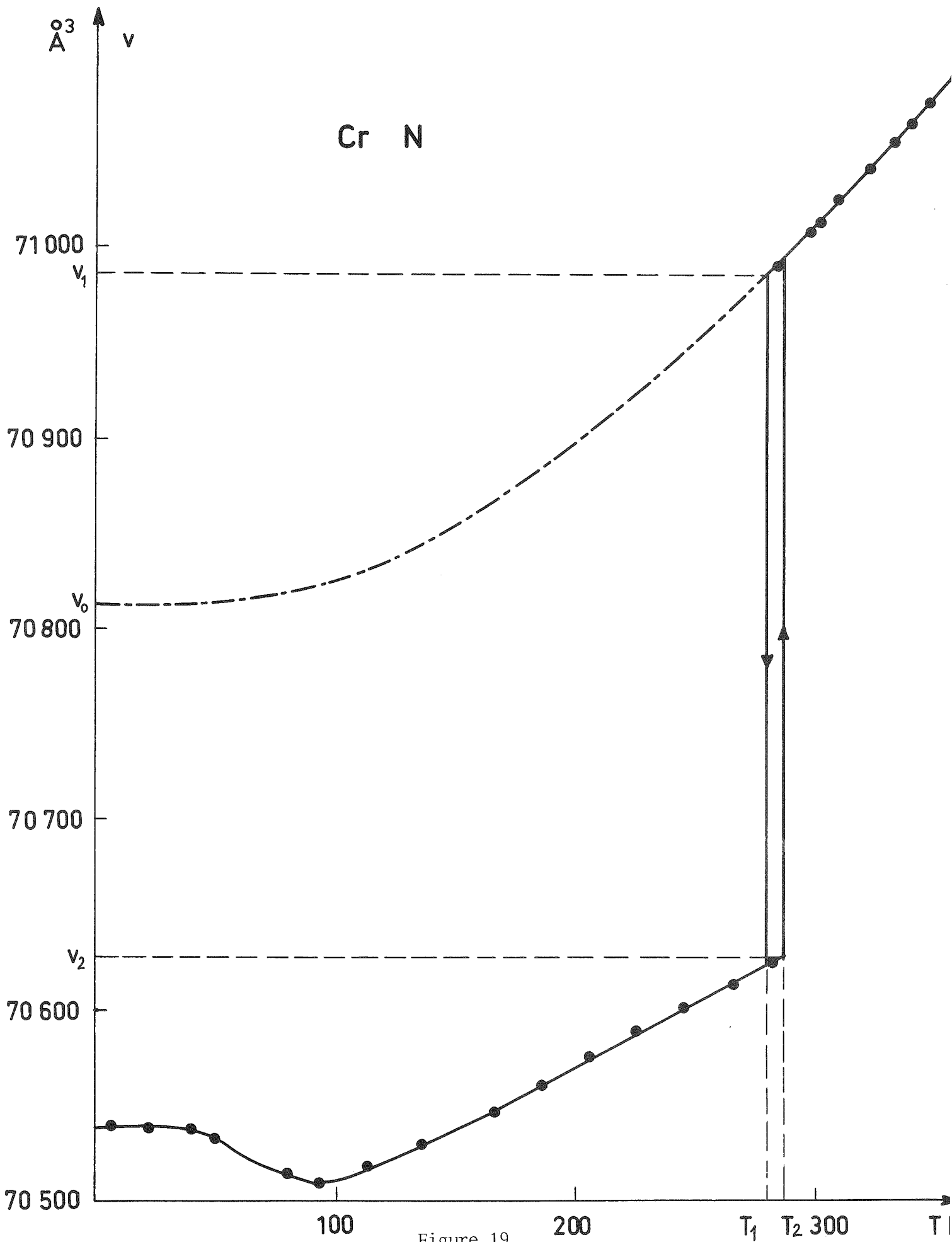


Figure 19

magnétique - antiferromagnétique une discontinuité de

$$\frac{\Delta V}{V} = - 0,56 \cdot 10^{-2}$$

Cette valeur est en très bon accord avec celle trouvée (- 0,59.10⁻²) par Brown et al. (14).

Les mesures effectuées à températures croissante et décroissante nous ont permis de mettre en évidence (15) un phénomène de retard thermique (ou hystérésis thermique) de 6 ± 1 degrés. Cette valeur est en bon accord avec celle déterminée par les mesures magnétiques (16).

D'autre part, les courbes de dilatation thermique du volume et des paramètres a, b et c (figures (18) et (19)) indiquent la présence d'un phénomène de dilatation négative à des températures inférieures à 95 K (15)(17).

II - 2 - ETUDE DE LA DILATATION NEGATIVE OBSERVEE

Afin de donner une explication à ce 'minimum' par lequel passe le volume (et les paramètres a, b et c) nous avons effectué deux études par diffraction de neutrons : l'une à 80 K, l'autre à 200 K. Les diagrammes obtenus sont identiques à celui enregistré à 4,2 K (chapitre VI). Ceci exclut, donc, toute éventuelle hypothèse de changement de l'ordre magnétique vers 95 K. Les courbes des susceptibilités magnétiques (16)(18) (voir figure (1)) ne présentent aucune anomalie vers 95 K.

Dans l'approximation de Debye, l'équation d'état du solide s'écrit (19) :

$$P = - \frac{\partial E_0}{\partial V} + \gamma \frac{E_{\text{vib.}}}{V} \quad (\text{IV-10})$$

où E_0 = énergie interne à 0 K.

$E_{\text{vib.}}$ = énergie interne due aux vibrations du réseau.

γ = coefficient du Grüneisen.

En différenciant l'équation (IV-10) par rapport à la température T , à volume V constant, nous obtenons :

$$\frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \frac{dE_0}{dV} + \gamma \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E_{\text{vib.}}}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V \frac{E_{\text{vib.}}}{V} \quad (\text{IV-11})$$

or :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{K}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{dE_0}{dV} = 0 \quad \text{d'après la définition même de } E_0.$$

$$\left(\frac{\partial E_{\text{vib.}}}{\partial T} \right)_V = C_V = \text{chaleur spécifique à volume constant.}$$

D'où nous pouvons tirer ⁽²⁰⁾ la relation de Gilvarry ⁽²¹⁾ :

$$\alpha = \gamma \frac{K}{V} C_V + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \frac{K}{V} E_{\text{vib.}} \quad (\text{IV-12})$$

Nous remarquons que si le coefficient de Grüneisen est constant, la relation de Gilvarry (IV-12) devient identique à la relation (IV-6) de Grüneisen.

Il est connu ⁽²⁰⁾ que le coefficient γ ne peut rester constant que si les atomes du solide vibrent indépendamment les uns des autres et avec la même et unique fréquence (approximation d'Einstein) ou bien si la relation qui lie la fréquence ν_i au volume V est la même pour toutes les vibrations (approximation de Debye).

D'autre part, plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que le coefficient de Grüneisen γ est une fonction croissante de la température :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V > 0$$

La relation de Gilvarry s'écrit sous la forme :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V = - \gamma \frac{C_V}{E_{\text{vib.}}} + \alpha \frac{V}{K E_{\text{vib.}}} \quad (\text{IV-13})$$

Les mesures de Chaussy et de ses collaborateurs (22) ont montré que la chaleur spécifique C_V ne s'annule à aucune température $T \neq 0$ et qu'elle ne présente pas d'anomalie vers 95 K. Par conséquent C_V , ainsi que K , V et $E_{\text{vib.}}$, restent positifs à toute température et, en particulier, vers 95 K, température à laquelle le volume passe par un minimum : alors le coefficient de dilatation α s'annule avant de prendre des valeurs négatives à plus basses températures.

Pour que la relation (IV-13) soit respectée quand α s'annule, il faut que le coefficient de Grüneisen γ devienne négatif, car $\frac{\partial \gamma}{\partial T} > 0$.

D'une manière générale, nous pouvons constater d'après la même relation (IV-13) que pour que α puisse devenir négatif il faut que γ devienne négatif aussi.

La possibilité d'avoir un coefficient de Grüneisen négatif fut traitée par Blackmann dans une série d'articles (6) à l'aide de la théorie dynamique du réseau de Born développée par Barron (5). Blackmann a montré notamment que l'existence d'un γ négatif est fermement liée à la nature du spectre de fréquences du solide et qu'elle est déterminée par les vitesses transversales de propagation des vibrations. A basse température où les vibrations acoustiques sont uniquement présentes, le coefficient de Grüneisen peut aussi devenir négatif et entraîner l'existence d'un phénomène de dilatation négative.

EN RESUME

Nous avons étudié la dilatation thermique de CrN et montré que le volume, ainsi que les paramètres de la maille, subissent à la transition magnétique des discontinuités. Les courbes de dilatation mettent en évidence un phénomène de dilatation négatif au-dessous de 95 K. Ce phénomène peut avoir son origine dans le changement de signe du coefficient de Grüneisen.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E I V

=====

- (1) A. EINSTEIN
Ann. d. Physik, 22, 180 (1907)
Ann. d. Physik, 34, 170 (1911)
- (2) P. DEBYE
Ann. d. Physik, 39, 789 (1912)
- (3) E. GRÜNEISEN
Handbuch der Physik, 10, 1 (1926)
- (4) J. C. SLATER
Int. to Chemical Physics, Chap. XIII, Mc. Graw-Hill (1939)
- (5) T. H. K. BARRON
Annals of Physics, 1, 77 (1957)
Phil. Mag., 46, 720 (1955)
- (6) M. BLACKMAN
Proc. Phys. Soc., B 70, 827 (1957)
Phil. Mag., 3, 831 (1958)
Proc. Phys. Soc., 74, 17 (1959)
- (7) E. GRÜNEISEN
Ann. Phys., 39, 257 (1912)

- (8) N. F. MOTT et H. JONES
The theory of the properties of metals and alloys
(New York, Dover publications, 1958), 15.
- (9) C. KITTEL
Introduction à la physique de l'état solide
(Dunod, 1959), p. 128
- (10) L. LANDAU et E. LIFSHITS
Phys. Statistique,
Ed. Mir. Moscou (1967), p. 222
- (11) S. I. NOVIKOVA
Soviet Phys. - Solid State, 2, 2087 (1961)
Soviet Phys. - Solid State, 3, 129 (1961)
Soviet Phys. - Solid State, 5, 1558 (1964)
- (12) D. F. GIBBONS
Phys. Rev., 112, 136 (1958)
- (13) N. N. SIROTA et Yu I. PASHINTSEV
Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect., 127, 627 (1959)
- (14) J. D. BROWN, P. R. LIDDELL, R. STREET et T. MILLS
Phys. Stat. Solidi (a), 1, 715 (1970)
- (15) M. NASR-EDDINE, F. SAYETAT et E. F. BERTAUT
C. R. Acad. Sc. Paris, 269 B, 574 (1969)
- (16) D. BLOCH, P. MOLLARD et J. VOIRON
C. R. Acad. Sc. Paris, 269 B, 553 (1969)
- (17) M. NASR-EDDINE, E. F. BERTAUT
Solid State Communications, 9, 717 (1971)
- (18) P. LACOUR-GAYET, F. DUCASTELLE et P. COSTA
J. de Physique (Paris), 34, 1001 (1973)

- (19) C. KITTEL
Introduction à la Physique de l'Etat Solide
(Dunod, 1959), p. 150
- (20) S. I. NOVIKOVA
"Semiconductors and Semimetals", Vol. 2, p. 33 (1966)
Edited by Willardson, R.K. and Beer, A.C., Academic Press
- (21) J. J. GILVARRY
J. Appl. Phys., 28, 1255 (1957)
- (22) J. CHAUSSY, R. GEORGES, P. MOLLARD, et J. VOIRON
Congrès de Magnétisme, Grenoble (1970)

CHAPITRE V

=====

ETUDE DE LA DILATATION THERMIQUE

=====

DES SOLUTIONS SOLIDES $Cu_{1-x}V_xN$

=====

I - ETUDE DE VN

I - 1 - GENERALITES

Nous avons mentionné, auparavant, que le nitrure de vanadium est un supraconducteur au-dessous de 8,2 K (sous champ magnétique nul) ⁽¹⁾⁽²⁾. La transition entre l'état normal et l'état supraconducteur doit avoir, comme toute transition visible à l'échelle macroscopique, des répercussions sur les propriétés élastiques du cristal. A titre d'exemple, rappelons que la transition isolant-métal de Mott est une transition de premier ordre qui s'accompagne d'une chaleur latente et de discontinuité des paramètres de la maille cristallographique ⁽³⁾.

D'autre part, la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur est réversible ⁽⁴⁾. Il est donc possible d'appliquer les résultats de la thermodynamique (réversible) à cette transition ⁽⁵⁾. Les résultats qui en découlent, et qui nous intéressent ici, se résument dans les deux équations suivantes ⁽⁶⁾ :

$$S_n - S_s = - \frac{H_C}{4\pi} \frac{dH_C}{dT} \quad (V-1)$$

$$C_s - C_n = \Delta C = T \frac{H_c}{4\pi} \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \quad (V-2)$$

où :

S = entropie par unité de volume.

H_c = champ magnétique critique à la température T .

C = capacité calorifique par unité de volume.

Les indices n et s indiquent les états normal et supraconducteur. Deux cas peuvent avoir lieu :

1°) Cas d'un champ magnétique non nul ($H_c \neq 0$). La transition s'accompagne, alors, d'une chaleur latente [voir relation (V-1)]. Elle est dite transition de premier ordre. Les paramètres de la maille présentent des discontinuités dont l'ordre de grandeur dépend de H_c .

2°) Cas d'un champ magnétique nul ($H_c = 0$). Les relations (V-1) et (V-2) deviennent :

$$S_n - S_s = 0 \quad (V-3)$$

$$\Delta C = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \quad (V-4)$$

La transition se fait, alors, sans aucune chaleur latente. Elle est dite transition du second ordre. La chaleur spécifique C_v , liée à C par une relation linéaire simple, présente une discontinuité. La relation (V-4) montre que $C_s - C_n$ est toujours positif.

Dans ce travail, c'est le deuxième cas ($H_c = 0$) qui nous intéresse, puisque les études de dilatation thermique que nous avons effectuées ont eu lieu sous champ magnétique nul.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le coefficient de dilatation thermique α est lié à la chaleur spécifique C_v par la relation de Grüneisen. La transition, entre un état normal et un état supraconducteur, doit, donc, s'accompagner d'un changement (discontinuité) du coefficient de dilatation α . La possibilité de mettre en évidence cette discontinuité dépend essentiellement de la précision des méthodes expérimentales utilisées.

I - 2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Lors de l'étude cristallographique, nous avons montré que VN possède, à l'ambiante et à basse température, la même structure cubique à faces centrées de type NaCl. L'étude de la variation du paramètre de la maille en fonction de la température T nécessite donc, la connaissance de l'évolution thermique d'une seule raie de diffraction de rayons X. Pour avoir la meilleure précision sur le paramètre a' de la maille, il est nécessaire de choisir une raie située aux grands angles (voir dilatation de CrN). Ainsi, nous avons choisi la raie (222) ; (voir figure (8)).

Nous avons enregistré cette raie à plusieurs températures comprises entre 4,75 K et 350 K. Au voisinage de 8 K (entre 4,75 K et 15 K) l'enregistrement a eu lieu tous les demi degrés environ. Pour les températures comprises entre 20 K et 350 K le pas était de dix à vingt degrés environ. Si θ est la position angulaire de la raie (222) à la température T, le paramètre a' de la maille est donné par la relation :

$$a' = \frac{\lambda\sqrt{3}}{\sin \theta}$$

$$\lambda = 2,28962 \text{ \AA} \text{ (radiation } K\alpha_1 \text{ du chrome).}$$

Les résultats sont résumés sur la figure (20) où nous avons porté la quantité $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ au lieu de a' , ceci pour pouvoir mieux la comparer aux quantités décrites dans le cas de CrN.

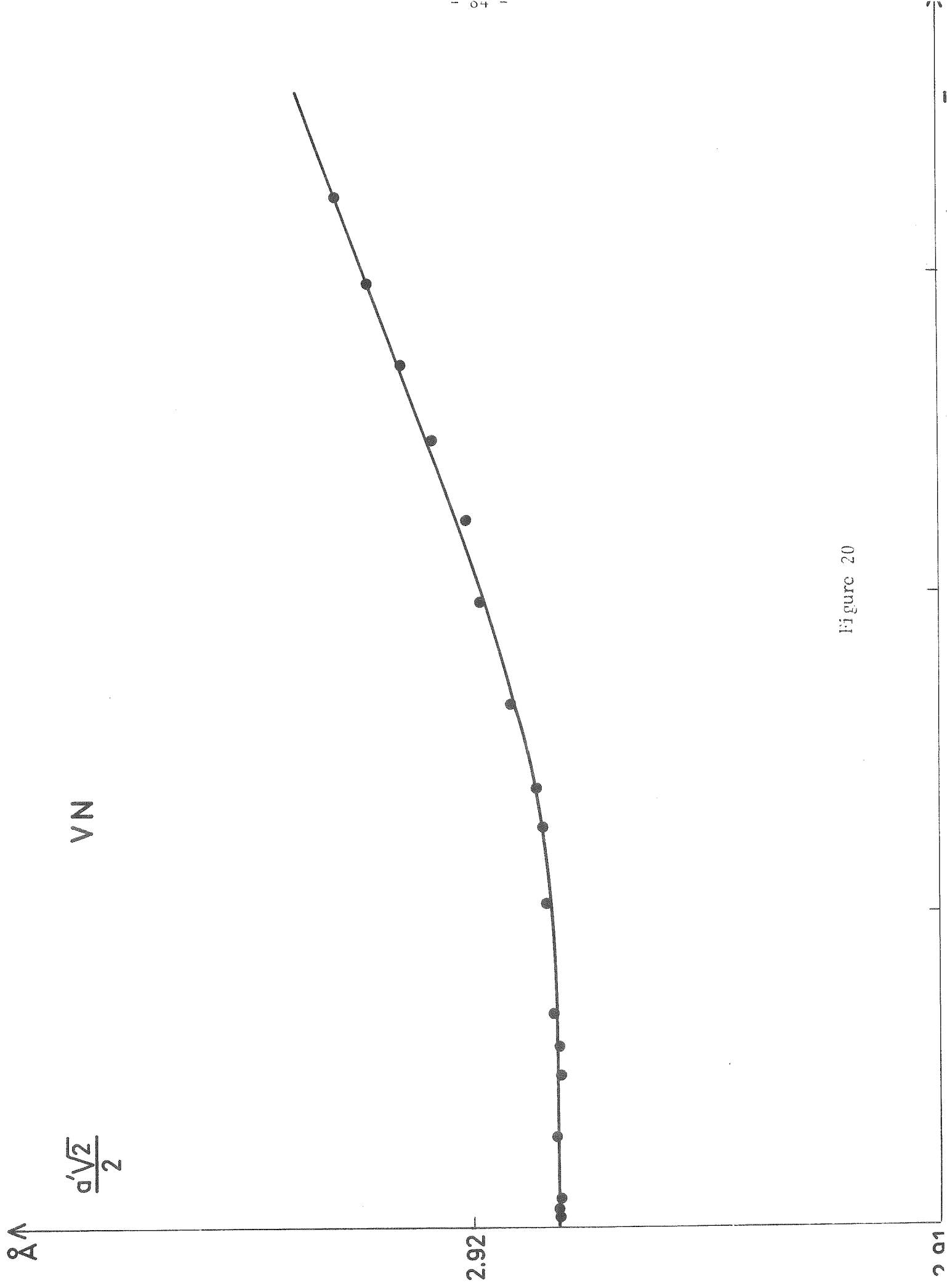


Figure 20

Il est important de noter que la courbe de dilatation de VN (figure (20)) ne met en évidence aucune anomalie. Autrement dit les précisions de nos mesures ne permettent pas d'observer la discontinuité $\Delta\alpha$ du coefficient de dilatation à laquelle nous nous attendions.

II - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES QUI SE DÉFORMENT A BASSES

TEMPÉRATURES ($x \leq \frac{5}{16}$)

II - 1 - METHODE DE TRAVAIL

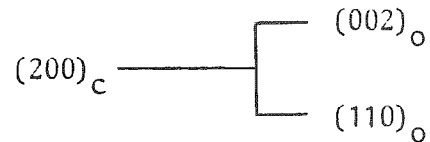
Dans un chapitre précédent (structure cristallographique des solutions solides) nous avons montré que la déformation cristallographique conduit, à basse température ($T < T_D$), à une phase orthorhombique de groupe d'espace $Pnmm$. La connaissance de la variation thermique des paramètres a , b et c de la maille orthorhombique nécessite la connaissance de l'évolution thermique d'au moins trois raies de diffraction de rayons X.

Lors de l'étude de la dilatation thermique de CrN, nous avons résolu le problème en prenant, à $T > T_N$, la raie "cubique" $(220)_C$ et, à $T < T_N$, les trois raies "orthorhombiques" $(020)_O$, $(112)_O$ et $(200)_O$. Or l'étude cristallographique des solutions solides $Cr_{1-x}V_xN$ a montré que la raie $(220)_C$ subsiste à des températures T inférieures à T_D et, pour la plupart des cas, à très basses températures. Ainsi les deux raies $(220)_C$ et $(112)_O$ se trouveront mélangées ; ce qui empêche la connaissance exacte de leurs positions angulaires respectives.

D'où la nécessité de choisir un autre groupe de raies situées dans la même région angulaire et aux grands angles. L'aspect des diagrammes de diffraction de rayons X à basses températures (voir figure (9) par exemple) montre qu'il est difficile de trouver un tel groupe de raies dans les solutions solides.

Pour remédier à cette difficulté, nous avons procédé de la manière suivante :

Les règles de dédoublement des raies du système cubique (voir les relations (II-6) et le tableau 3) indiquent que la raie "cubique" $(200)_c$ donne naissance, à $T < T_N$, à deux raies "orthorhombiques" :



Les diagrammes de diffraction de rayons X à des températures $T < T_N$ (figures (8) et (9) par exemple) ne décèlent, à la précision de nos mesures près, aucun élargissement de la raie $(200)_c$ lors de la déformation. Ceci prouve que les deux raies "orthorhombiques" $(002)_o$ et $(110)_o$ possèdent les mêmes positions angulaires et, par suite, les deux distances réticulaires correspondantes sont égales :

$$\frac{1}{d_{(002)}^2} = \frac{4}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}$$

En écrivant $d_{(002)} = d_{110}$, ces deux équations donnent une relation entre les paramètres a , b et c de la maille orthorhombique :

$$\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} - \frac{4}{c^2} = 0 \quad (V-5)$$

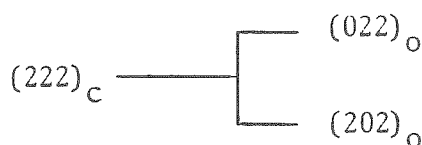
Nous supposons que cette relation (V-5) reste valable dans toutes les solutions solides et à basse température.

Ainsi, pour suivre la variation thermique des paramètres a , b et c , il nous suffit de suivre l'évolution thermique de deux raies "orthorhombiques" bien séparées des raies "cubiques" qui

subsistent à basse température. La connaissance des positions angulaires de ces deux raies donne naissance à deux équations qui, jointes à l'équation (V-5) fournissent les trois équations nécessaires au calcul des trois paramètres a, b et c de la maille orthorhombique.

II - 2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les règles (II-6) de dédoublement des raies cubiques montrent que la raie "cubique" $(222)_c$ donne naissance, à $T < T_N$, à deux raies "orthorhombiques" (voir figures (8)(9)(12)(13) et (15))



Ces deux raies sont généralement bien séparées et elles se trouvent aux grands angles. Elles possèdent, donc, les caractéristiques mentionnées dans le paragraphe précédent. Ainsi nous avons suivi leur évolution thermique et calculé, à plusieurs températures T comprises entre 5 K et T_D , leurs positions angulaires respectives. Néanmoins, ceci n'a pas été toujours possible. En effet, pour certaines solutions solides, ces deux raies orthorhombiques se révèlent mal définies et par suite la connaissance de leurs positions angulaires devient très difficile.

D'autre part, lors de l'étude cristallographique des solutions solides, nous avons obtenu les résultats suivants :

- la déformation cristalline (cubique - orthorhombique) n'est pas brusque mais elle s'étale sur plusieurs dizaines de degrés.
- une phase cubique subsiste à très basses températures.

Ainsi, il nous a paru intéressant d'étudier, en plus de la dilatation de la phase orthorhombique, la dilatation de la phase cubique dans les cas où cela se révèle possible.

II - 2 - a - Dilatation thermique dans la phase orthorhombique

Parmi les solutions solides que nous avons étudiées et qui se déforment à basse température ($0 \leq x \leq \frac{5}{16}$), seuls les composés relatifs à $x = 0$, $\frac{1}{16}$ et $\frac{1}{8}$ ont donné naissance, à $T < T_D$, à des raies "orthorhombiques" assez bien définies. Le cas de $x = 0$ (CrN) a été déjà étudié dans le chapitre précédent.

Dans le cas des solutions solides relatives à $x = \frac{1}{16}$ et $x = \frac{1}{8}$, nous avons repéré les positions angulaires des deux raies "orthorhombiques" $(022)_0$ et $(202)_0$, à chacune des températures $T < T_D$. Comme nous l'avons dit auparavant, ces positions angulaires donnent, à une température T fixe, deux équations qui, jointes à l'équation (V-5) permettent le calcul des paramètres a , b et c de la maille orthorhombique.

Les résultats sont portés sur les figures (21) ($x = \frac{1}{16}$) et (22) ($x = \frac{1}{8}$).

Nous remarquons que ces deux courbes ressemblent beaucoup à la courbe qui décrit la dilatation thermique de CrN (figure (18)) ⁽⁷⁾. Chacun des paramètres a , b et c subit, à la température de déformation, une discontinuité, à savoir :

$$\text{Pour } x = \frac{1}{16} \quad \frac{\Delta a}{a} = - 0,0145$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 0,0126$$

$$\frac{\Delta c}{c} = - 0,0017$$

$$\text{Pour } x = \frac{1}{8} \quad \frac{\Delta a}{a} = - 0,0136$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 0,0119$$

$$\frac{\Delta c}{c} = - 0,0014$$

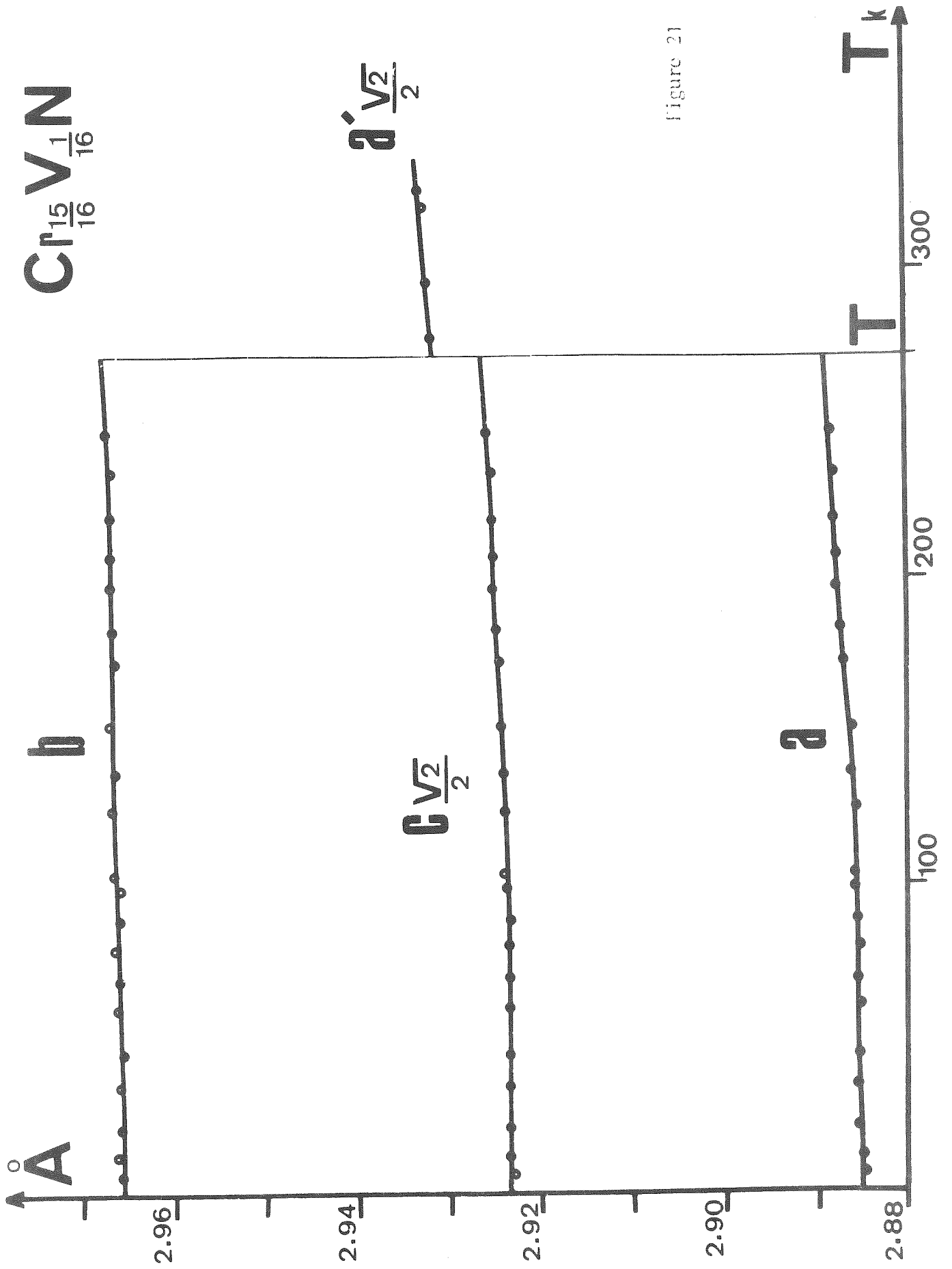


Figure 21

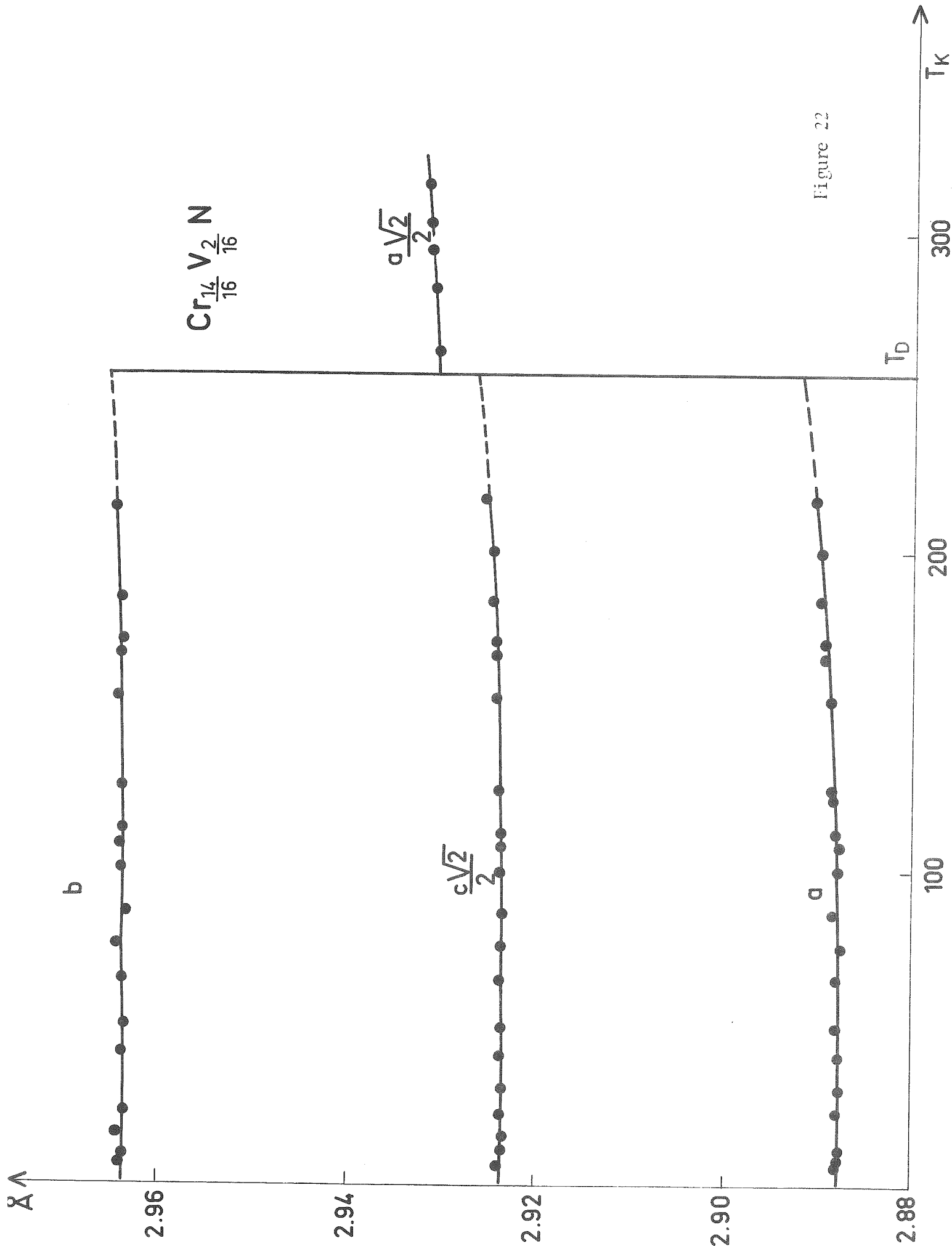


Figure 22

La présence, à basse température, d'une phase cubique qui coexiste avec la phase orthorhombique, nous empêche de parler d'un volume "global" de l'échantillon. Cependant, si nous nous limitons à la maille (ou à la partie de l'échantillon) qui se déforme à basses températures, nous pouvons définir un volume et étudier son évolution avec la température.

Comme dans le cas de CrN, le volume qui correspond au volume de la maille cubique est le double du volume de la maille orthorhombique :

$$V = a^3 \quad \text{phase cubique}$$

$$V = 2abc \quad \text{phase orthorhombique}$$

Ce volume, ainsi défini, subit, à la température de déformation, une discontinuité :

$$\frac{\Delta V}{V} = - 0,0036 \quad \text{pour } x = \frac{1}{16}$$

et
$$\frac{\Delta V}{V} = - 0,003 \quad \text{pour } x = \frac{1}{8}$$

Bien que l'étude des autres solutions solides ($x = \frac{3}{16}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{5}{16}$) se révèle difficile nous pouvons généraliser les résultats qualitatifs obtenus précédemment, à savoir :

$$\frac{\Delta a}{a} < 0 \quad \frac{\Delta b}{b} > 0 \quad \frac{\Delta c}{c} < 0 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta V}{V} > 0$$

D'autre part, la valeur absolue de la discontinuité du volume $|\frac{\Delta V}{V}|$ diminue quand la concentration x en vanadium augmente.

II - 2 - b - Dilatation thermique dans la phase cubique

Nous restons dans le cas des solutions solides qui se déforment à basse température : $0 \leq x \leq \frac{5}{16}$.

Dans le composé correspondant à $x = 0$ (CrN), la transition est brusque et aucune raie cubique ne subsiste à basses températures ($T < T_N$).

Dans les autres composés ($x = \frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{3}{16}, \frac{1}{4}$ et $\frac{5}{16}$) nous avons suivi l'évolution thermique de la raie $(222)_C$ au-dessus et au-dessous de la température du début de la déformation T_D . La connaissance de la position angulaire de cette raie donne la valeur du paramètre de la maille cubique.

Les résultats sont portés sur les figures (23) (24) (25) et (26). Dans le cas des composés correspondant à $x = \frac{1}{16}$ et $x = \frac{1}{8}$ (figures (23) et (24)) il n'était pas possible de suivre jusqu'aux très basses températures la variation du paramètre a' avec la température T . En effet, l'abaissement de la température favorise la déformation et, par suite, diminue l'intensité de la raie $(222)_C$ au profit des raies "orthorhombiques". A très basses températures la raie $(222)_C$ devient très faible et par conséquent il devient très difficile de repérer, avec une bonne précision, sa position angulaire.

Toutes ces figures (figures (23) - (26)) montrent, sans ambiguïté, que la courbe de dilatation thermique du paramètre a' de la maille cubique présente, à T_D , une anomalie. Cette anomalie ressemble à celles observées généralement dans les transitions du second ordre caractérisées par un changement du coefficient de dilatation.

Cette anomalie peut trouver son explication dans l'une des deux hypothèses suivantes :

1°) Tout l'échantillon s'ordonne magnétiquement avec le même ordre antiferromagnétique de quatrième espèce. L'abaissement de la température stabilise la structure magnétique en provoquant la déformation de la maille et le déplacement des atomes.

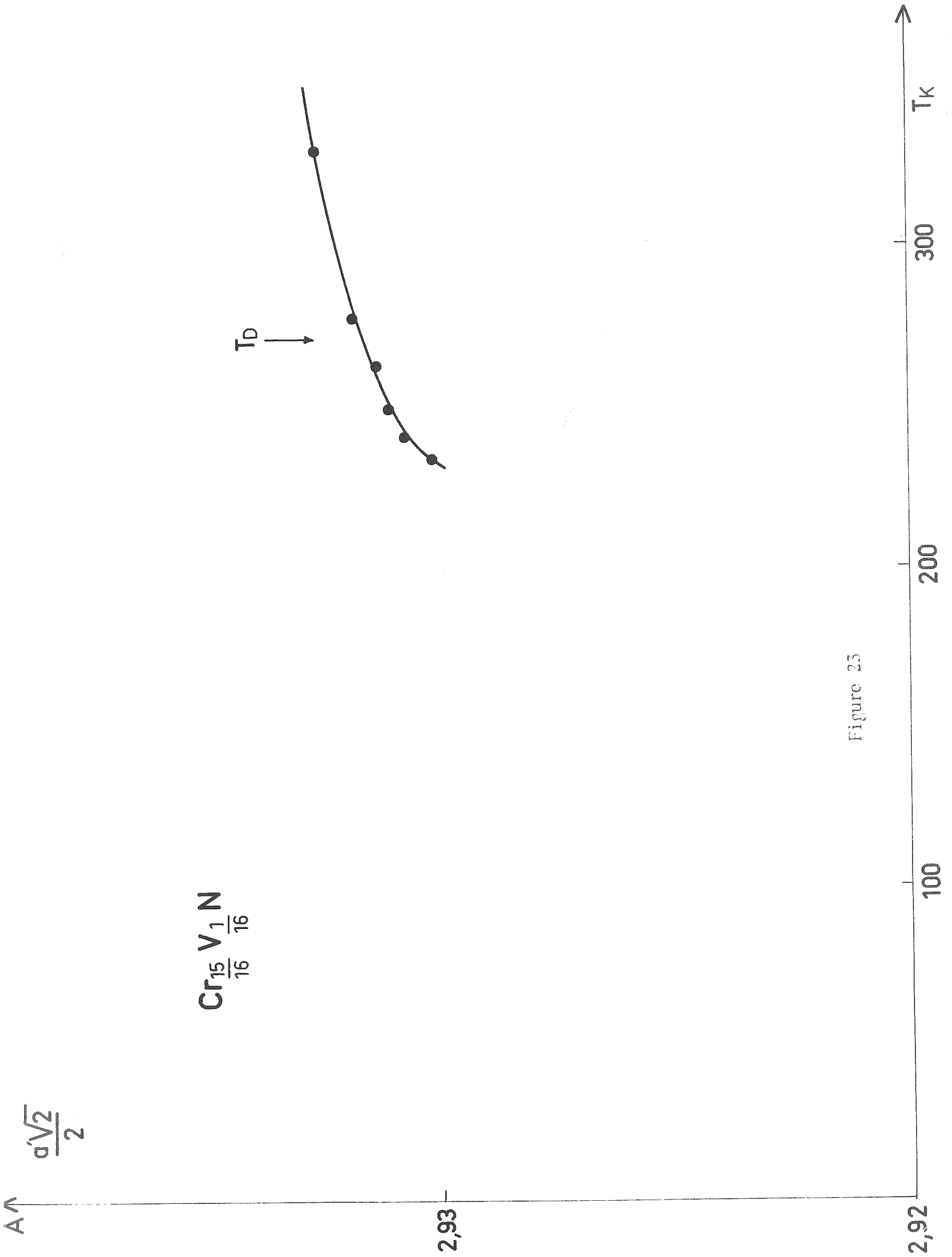


Figure 23

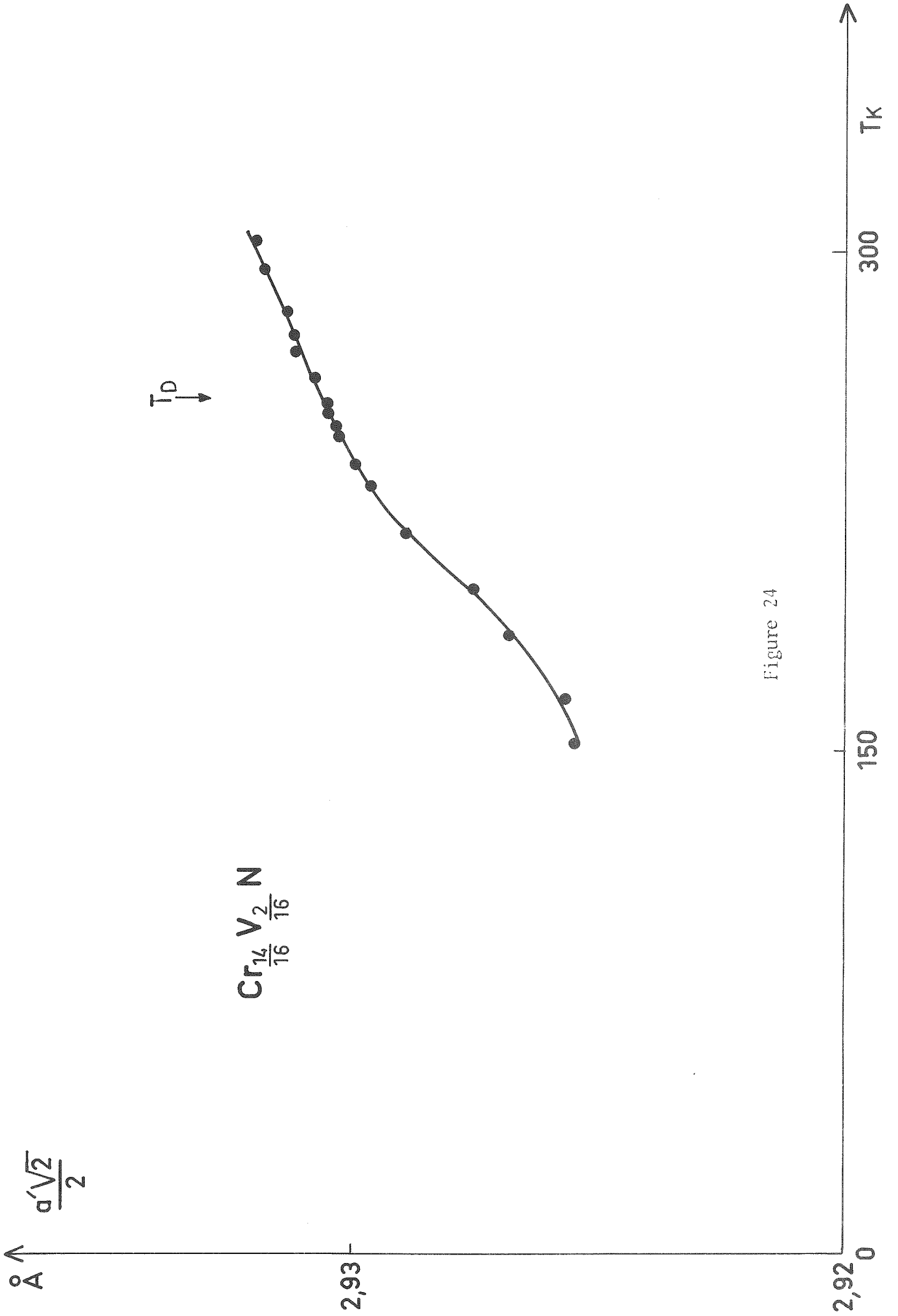


Figure 24

$\frac{u \cdot v^2}{2}$

$\text{Cr}_{\frac{13}{16}} \text{V}_{\frac{3}{16}} \text{N}$

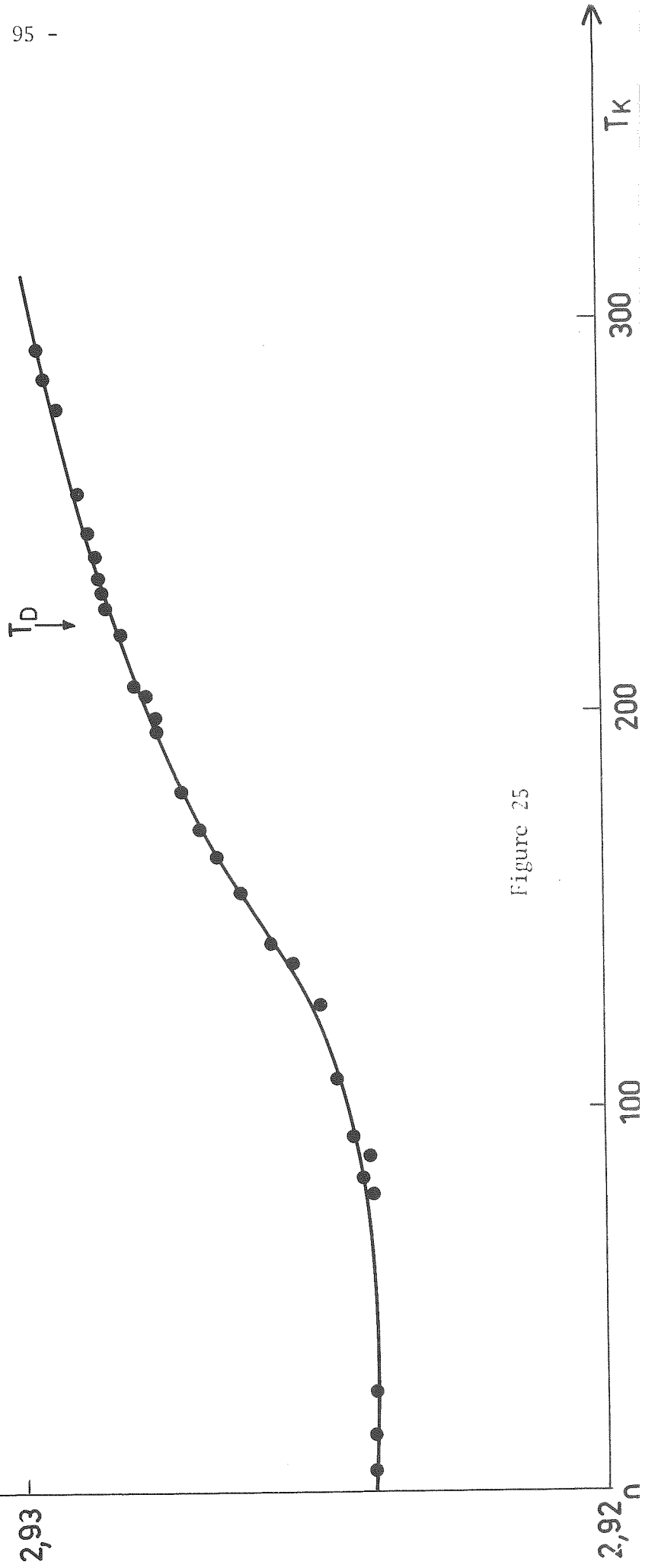


Figure 25

2,92

100

200

300

T_K

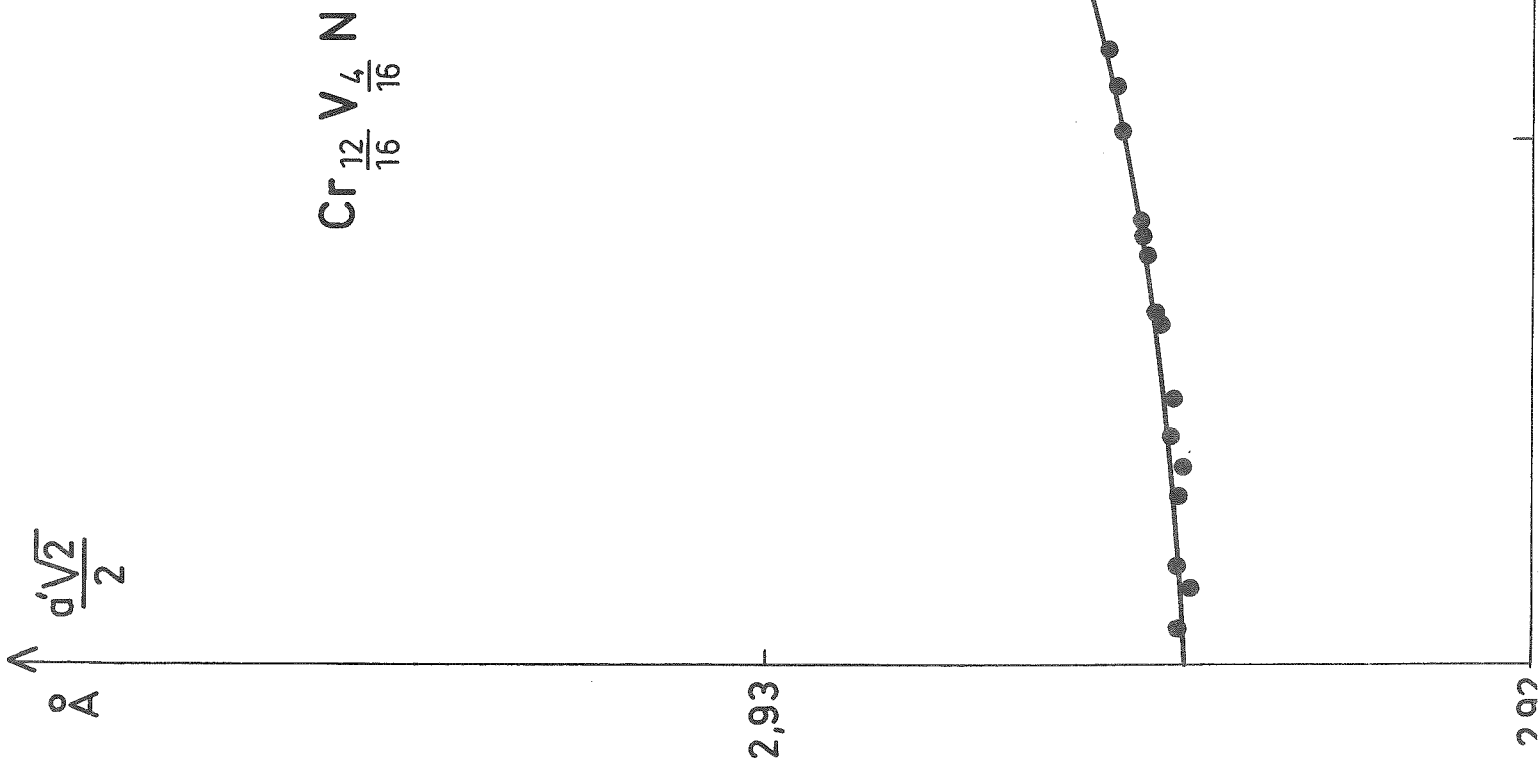


Figure 26

2°) Il existe dans l'échantillon des fluctuations de concentrations autour de la concentration théorique moyenne x . Les "parties" de l'échantillon les plus riches en chrome s'ordonnent magnétiquement avant les plus pauvres. Ce qui étale la transition et diminue le paramètre de la maille cubique dans les "parties" non ordonnées magnétiquement.

Nous reviendrons, avec plus de détail, sur ces considérations et nous opterons pour la deuxième hypothèse. Nous verrons d'autre part les conséquences de cette hypothèse sur les comportements magnétique et cristallographique des solutions solides.

III - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES QUI NE SE DEFORMENT PAS A

BASSE TEMPERATURE ($x \geq \frac{6}{16}$)

L'étude cristallographique des solutions solides a montré que, outre VN, les solutions solides correspondant aux valeurs de $x \geq \frac{6}{16}$ ne présentent à basses températures aucune déformation cristalline. La maille cristallographique reste donc cubique à toutes les températures. L'étude de la dilatation thermique dans ces solutions solides se réduit, donc, et comme dans le cas de VN, à l'étude de la variation thermique du seul paramètre a' de la maille cristallographique.

A titre d'exemple, nous allons nous contenter d'exposer les résultats concernant les deux solutions solides $\text{Cr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{N}$ et $\text{Cr}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$.

Comme dans le cas de VN, nous avons choisi la raie cubique (222), et nous avons suivi l'évolution de sa position angulaire avec la température. Les figures (27) et (28) (respectivement pour $x = 0,4$ et $0,5$) décrivent la variation de $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ en fonction de la température. Elles ne mettent en évidence aucune anomalie.

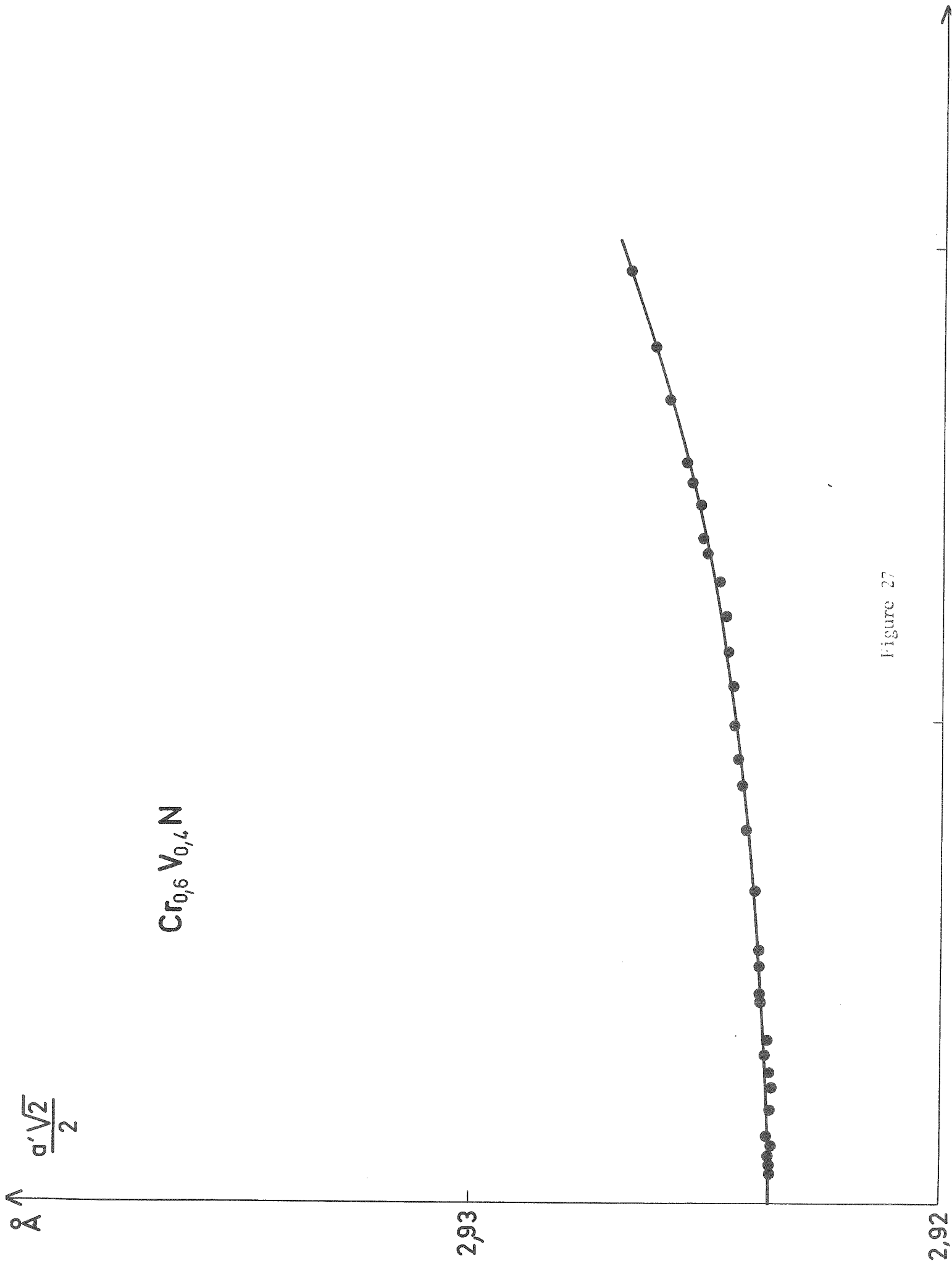


Figure 27

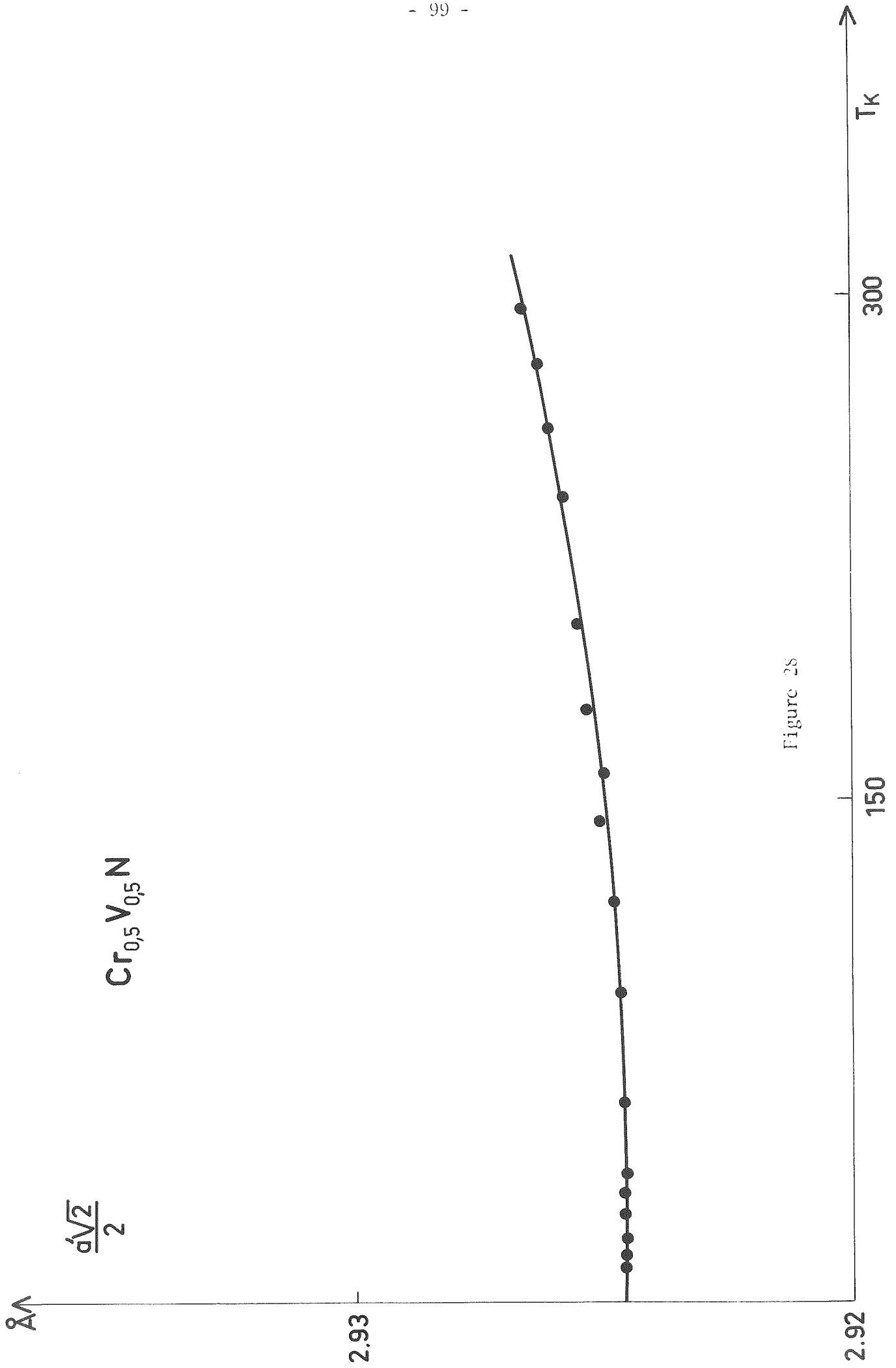


Figure 28

RESUME

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dilatation thermique dans les solutions solides. Nous avons mis en évidence les résultats suivants :

1°) La phase orthorhombique des solutions solides qui se déforment ($x \leq \frac{5}{16}$) se dilate de la même manière que celle présentée par CrN.

2°) Le volume, ainsi que les paramètres de la maille orthorhombique, subissent, à la température de déformation, des discontinuités.

3°) Les courbes de dilatation thermique de la phase cubique des solutions solides qui se déforment ($x \leq \frac{5}{16}$) présentent des anomalies à T_D .

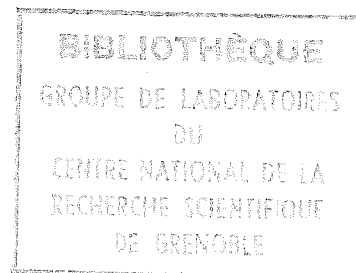
4°) Les solutions solides qui ne se déforment pas ($x \geq \frac{6}{16}$) se dilatent comme VN : aucune anomalie n'est mise en évidence.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E V

=====



- (1) G. F. HARDY, J. K. HULM
Phys. Rev., 93, 1004 (1954)
- (2) B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, V. B. COMPTON
Rev. Mod. Phys., 35, 1 (1963)
- (3) M. MAREZIO, P. D. DERNIER, D. B. McWHAN et J. P. REMEIKA
Mat. Res. Bull., 5, 1015 (1970)
- (4) P. H. VAN LAER et W. H. KEESON
Physica, 5, 993 (1938)
- (5) C. GORTER et H. B. G. CASIMIR
Physica, 1, 306 (1934)
- (6) C. KITTEL
Introduction à la Physique de l'Etat Solide
Ed. Dunod (1958), p. 457
- (7) M. NASR-EDDINE et E. F. BERTAUT
Solid State Communications, 9, 717 (1971)

CHAPITRE VI

=====

STRUCTURE MAGNETIQUE DE CuN

=====

I - STRUCTURES MAGNETIQUES DES CORPS CUBIQUES A FACES CENTREES

Le problème de la recherche des structures magnétiques possibles des corps cubiques à faces centrées a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Il a été notamment traité par Anderson ⁽¹⁾, Van Vleck ⁽²⁾, Smart ⁽³⁾, Li ⁽⁴⁾, Villain ⁽⁵⁾, Yoshimori ⁽⁶⁾ (qui ont utilisé dans leurs calculs des interactions isotropes entre premiers voisins), ainsi que par Lines ⁽⁷⁾ (fonctions de Green), Ter Haar et Lines ⁽⁸⁾ et Tahir-Kheli et al. ⁽⁹⁾ qui ont généralisé la théorie d'Anderson en tenant compte des interactions isotropes entre premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins ainsi que des termes d'anisotropie entre premiers et seconds voisins. Cette anisotropie peut provenir de trois effets :

- l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques élémentaires
- l'énergie d'échange anisotrope
- le champ cristallin.

Supposons que tous les atomes sont porteurs de moments magnétiques et considérons un moment \vec{S}_1 situé au sommet du cube et

ses premiers voisins (qui occupent, alors, les centres des faces).

Si nous construisons un système de coordonnées ayant l'origine 0 au sommet du cube, occupé par \vec{S}_1 et les axes OX, OY et OZ parallèles aux arêtes, l'énergie d'interaction de \vec{S}_1 avec l'un, \vec{S}_2 , de ses premiers voisins s'écrit :

$$V_{12} = 2J_1 S_{1\alpha} S_{2\alpha} + 2J_2 S_{1\beta} S_{2\beta} + 2J_3 S_{1\gamma} S_{2\gamma}$$

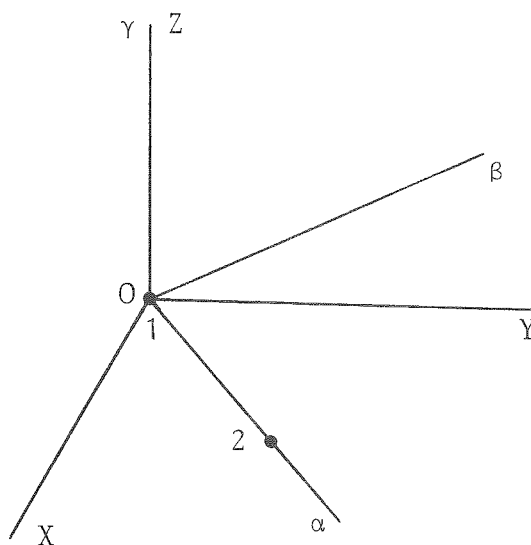
où $S_{1\alpha}$, $S_{1\beta}$ et $S_{1\gamma}$ sont les composantes de \vec{S}_1 ($i = 1, 2$) respectivement suivant $O\alpha$ (joignant les deux atomes 1 et 2), $O\beta$ (qui se trouve dans la même face que $O\alpha$ et lui est perpendiculaire) et $O\gamma$ (confondu avec l'axe du cube perpendiculaire à $O\alpha$ et $O\beta$),

et

$$\begin{aligned} J_1 &= J + J_\alpha \\ J_2 &= J + J_\beta \\ J_3 &= J + J_\gamma \end{aligned}$$

J_α , J_β et J_γ sont les parties anisotropes des intégrales d'échange respectivement suivant $O\alpha$, $O\beta$ et $O\gamma$ (que nous avons choisi, sur la figure, parallèle à Oz). Elles vérifient la relation suivante :

$$J_\alpha + J_\beta + J_\gamma = 0$$



Les études mentionnées plus haut (utilisant, pour la plupart, le théorème d'Anderson ⁽¹⁾ qui traduit la proportionnalité entre T_N et l'énergie d'échange) montrent que, en plus de la structure ferromagnétique pouvant exister, quatre espèces de structure antiferromagnétique sont possibles :

a - Structure de première espèce

Elle est formée (figure (29a)) d'un empilement de plans ferromagnétiques perpendiculaire à un axe quaternaire (symétrie quadratique) avec un vecteur de propagation :

$$\vec{K} = [0 \ 0 \ 1]$$

Si $J_Y < 0$, les moments élémentaires seront parallèles à l'un des trois axes OX, OY, ou OZ,

Si $J_Y > 0$, ils seront dans l'un des trois plans (OX, OY), (OY, OZ) ou (OZ, OX).

Dans les deux cas, chacun des quatre sous réseaux i ($i = 1, 2, 3, 4$) qui forment la maille cubique à faces centrées, est ferromagnétique. Son aimantation est \vec{M}_i . Les quatre aimantations M_i vérifient les deux relations suivantes :

$$\vec{M}_1 = - \vec{M}_2 \qquad \vec{M}_3 = - \vec{M}_4$$

Le champ moléculaire \vec{H}_m s'écrit sous la forme :

$$\vec{H}_m = - n (\vec{M}_i + \epsilon_j \sum_{i \neq j}^p \vec{M}_i)$$

p = nombre de sous réseaux.

Dans le cas où $M_1 = M_3$, la température de Néel s'écrit ⁽¹⁰⁾ :

$$T_N = \frac{(\epsilon - 1) n C}{4}$$

C = constante de Curie.

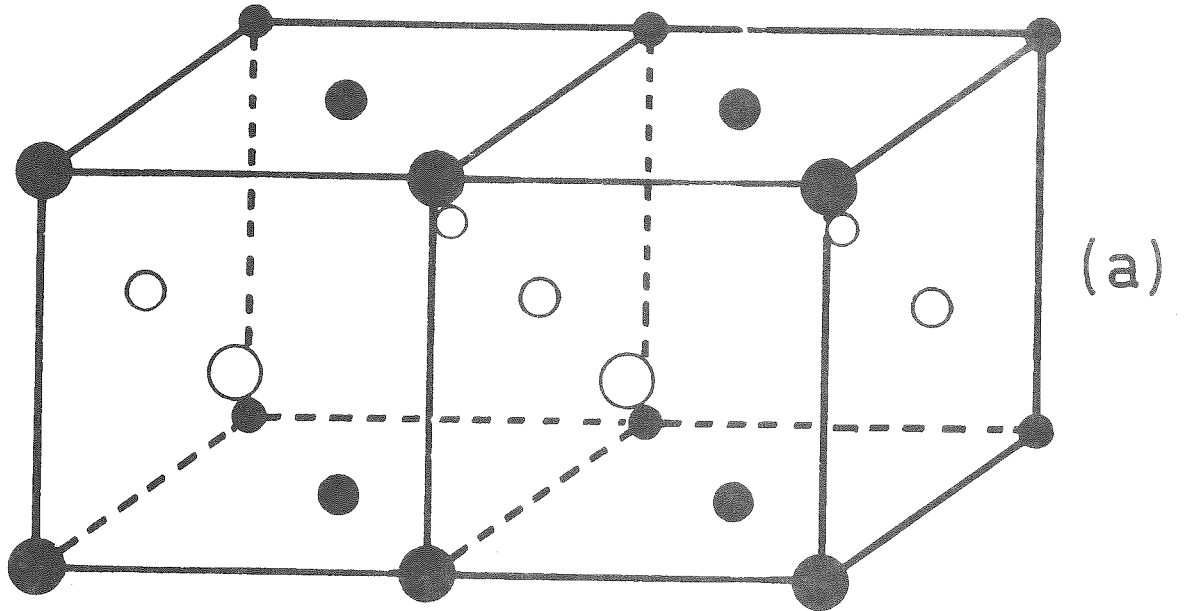


Figure 29-a

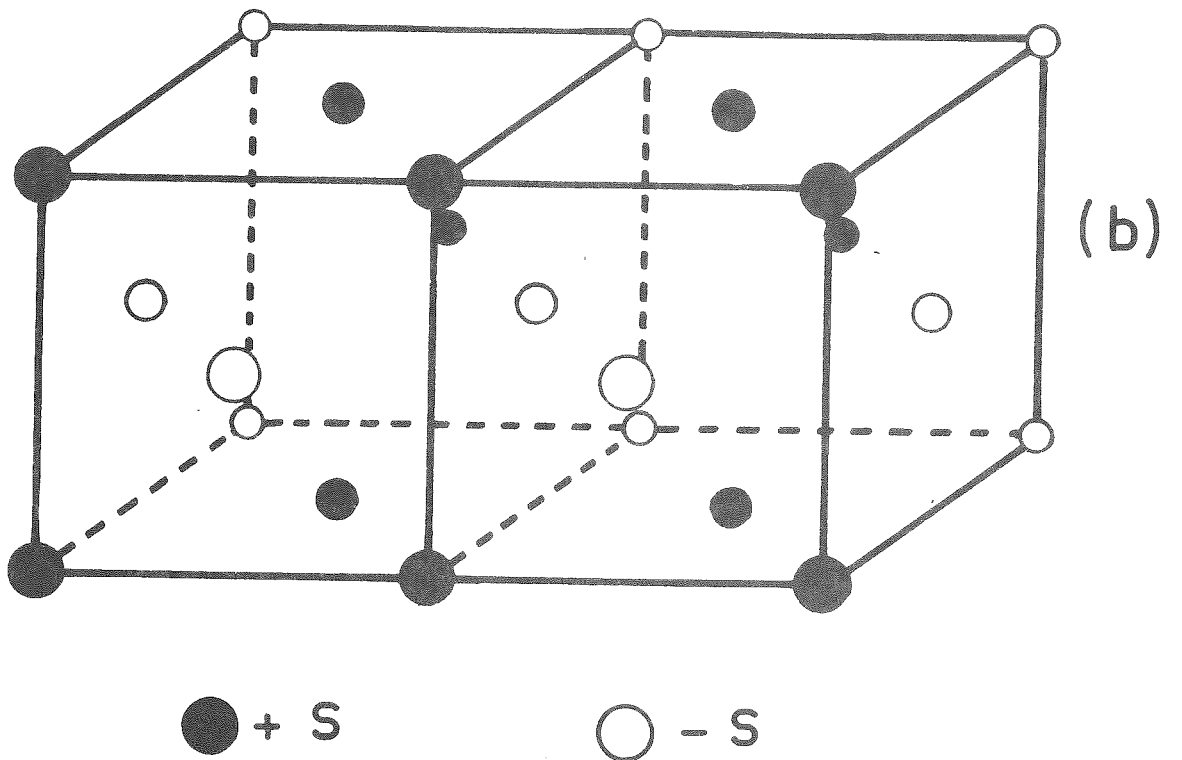


Figure 29-b

La température de Curie asymptotique θ est telle que :

$$\frac{|\theta|}{T_N} = \frac{1 + 3\epsilon}{\epsilon - 1}$$

Cette structure est stable si les interactions entre premiers voisins sont négatives et celles entre seconds voisins sont nulles ou positives. La structure qui illustre cette première espèce est celle de γ - Mn qui s'ordonne antiferromagnétiquement (11) (12) à $T_N = 660$ K et qui devient effectivement quadratique à des températures inférieures à T_N .

b - Structure de deuxième espèce

Cette structure se compose de huit sous-réseaux ferromagnétiques. Les moments élémentaires sont alignés et les seconds voisins possèdent des moments antiparallèles. Cette configuration est stable quand l'interaction entre seconds voisins devient dominante.

Deux types sont possibles :

Type 1 - figure (30a)

Il est formé (1)(3)(5)(6)(7)(8)(9) d'empilement de plans ferromagnétiques $[(-1, 1, 1)$ sur la figure]. Ces plans peuvent être aussi parallèles à $(1, -1, 1)$ ou $(1, 1, -1)$. Les moments élémentaires sont perpendiculaires à ces plans ferromagnétiques (8) dans le cas où $J_\alpha > J_\beta$. Dans le cas contraire ($J_\alpha < J_\beta$) les moments élémentaires seront dans l'un des trois plans mentionnés ci-dessus.

Le vecteur de propagation du magnétisme est :

$$\vec{k}_1 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$$

Les structures magnétiques de MnO, FeO, CoO, NiO et α -MnS (13)(14)(15)(16) illustrent bien ce type de structure. La symétrie cristallographique est rhomboédrique à des températures inférieures à T_N .

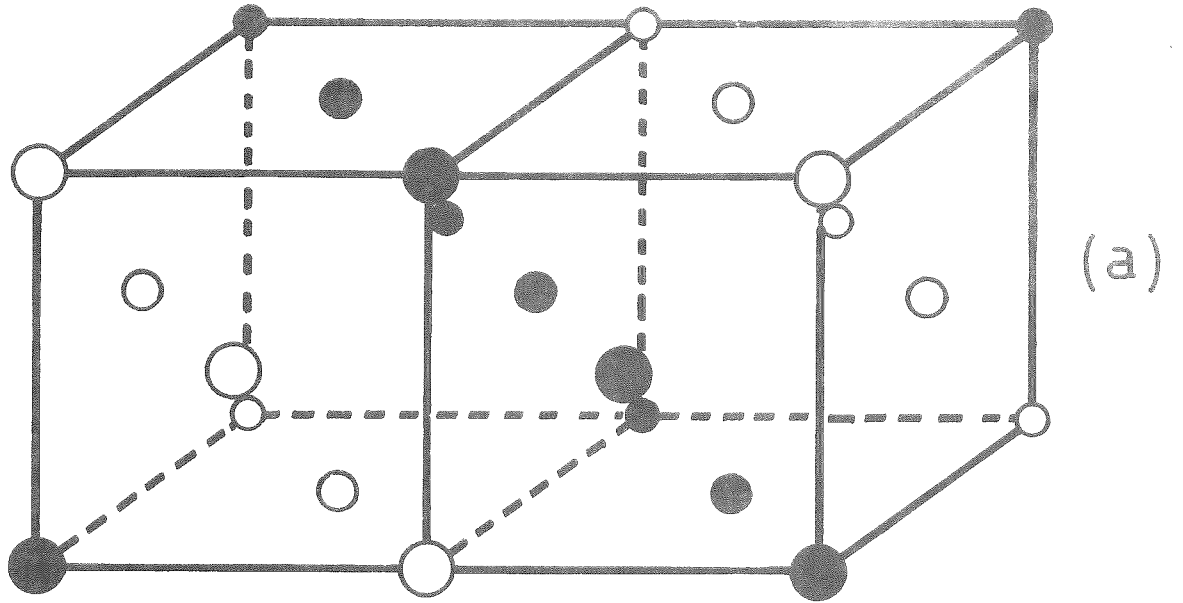


Figure 30-a

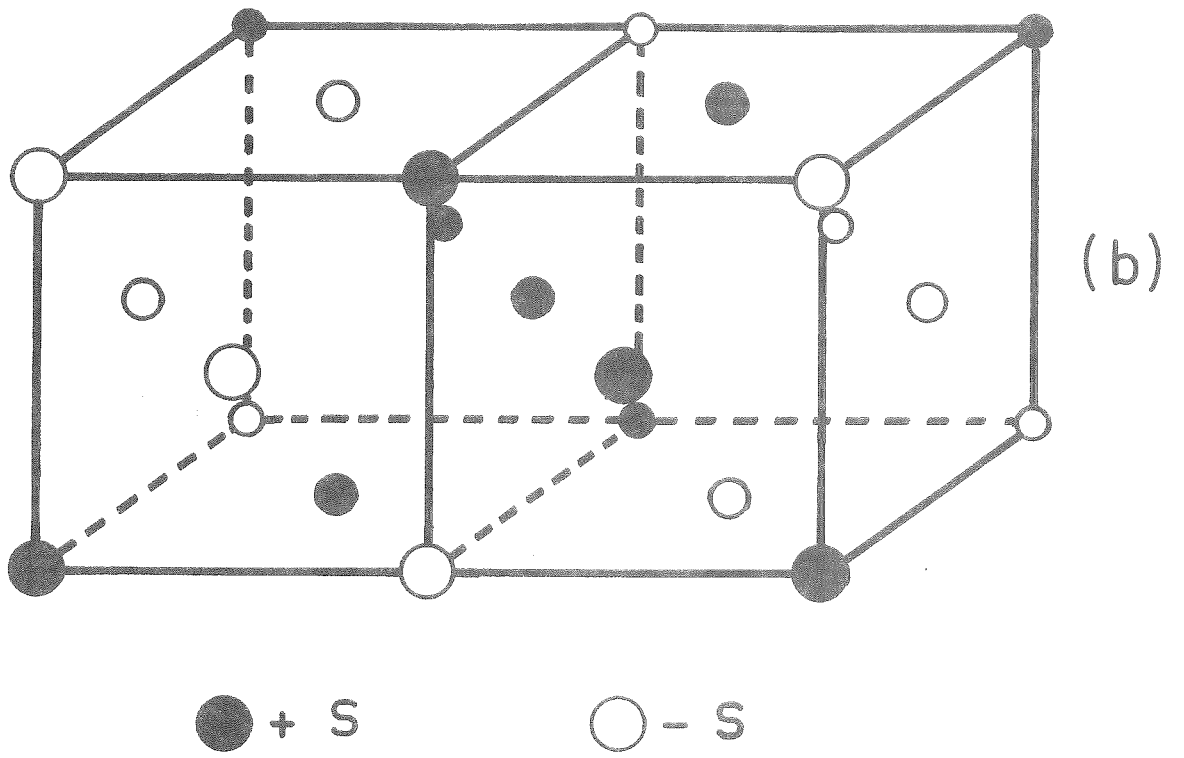


Figure 30-b

Type 2 - figure (30b)

Il est obtenu, à partir du type 1, en permutant dans chaque maille deux seconds voisins situés aux centres de deux faces opposées (2)(3)(4). Il ne contient pas de plans ferromagnétiques comme le type 1.

Ter-Haar et Lines (8) prétendent que ce type de structure, qu'ils n'ont d'ailleurs pas prévu par leur théorie, n'est stable que si $J_{\alpha} = J_{\beta}$.

Le vecteur de propagation du magnétisme est :

$$\vec{k}_2 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right]$$

La température de Néel, pour les deux types, est :

$$T_N = \frac{n C}{4}$$

La température de Curie asymptotique θ est liée à T_N par la relation (17) :

$$\frac{|\theta|}{T_N} = 1 + 3\epsilon$$

c - Structure de troisième espèce (figure (29b))

Cette configuration est constituée par un empilement de plans antiferromagnétiques perpendiculaires à l'un des trois axes quaternaires [1 0 0], [0 1 0] ou [0 0 1] (symétrie quadratique). La direction des moments élémentaires est imposée par des relations entre J_{γ} et k , où k est la partie anisotrope de l'interaction d'échange entre deux seconds voisins suivant l'axe du cube qui passe par les deux atomes.

Le vecteur de propagation du magnétisme est :

$$\vec{k} = \left[0 \ 0 \ \frac{1}{2} \right]$$

La température de Néel et celle de Curie asymptotique sont telles que :

$$T_N = \frac{n C (3\epsilon - 1)}{12}$$

$$\frac{|\theta|}{T_N} = \frac{3 (3\epsilon + 1)}{3\epsilon - 1}$$

Notons que Ter-Haar et Lines ⁽⁸⁾ ont prévu deux types de cette structure.

Les structures magnétiques de β -MnS ⁽¹⁶⁾ et de MnS₂ ⁽¹⁸⁾ illustrent bien la structure de troisième espèce. La symétrie de β -MnS est effectivement quadratique à des températures inférieures à T_N.

d - Structure de quatrième espèce

Elle ressemble à la structure de la deuxième espèce. En effet, elle est déduite de celle-ci en rendant les moments de deux seconds voisins parallèles au moment central. Deux types de structure sont possibles :

Type 1 - figure (31a)

Il est formé de plans ferromagnétiques parallèles à (1, - 1, 0). La direction des spins dépend des relations entre k, J_α et J_β ⁽⁸⁾. Nous montrerons, d'ailleurs, par la théorie de groupes que, dans le cas de CrN (cube distordu), les moments élémentaires ne peuvent se diriger que suivant l'une des trois directions : [1 1 0], [-1 1 0] ou [0 0 1]. Un calcul d'énergie dipolaire nous permettra de choisir la direction [-1 1 0] qui correspond à la plus faible valeur d'énergie.

Type 2 - figure (31b)

Cette configuration est formée de plans ferromagnétiques et antiferromagnétiques parallèles alternés. Ces plans sont parallèles à (110) et (1,-1,0). La direction des spins est régie par des

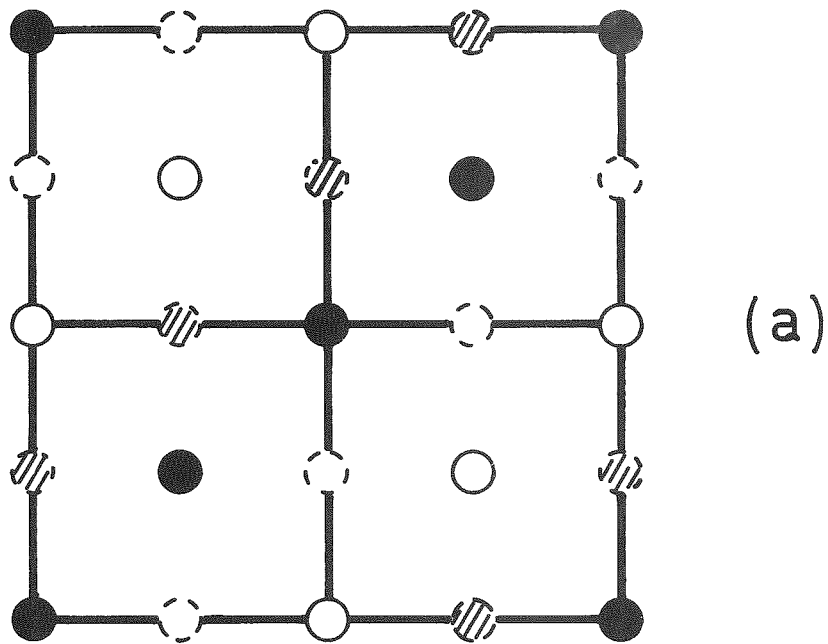


Figure 31-a

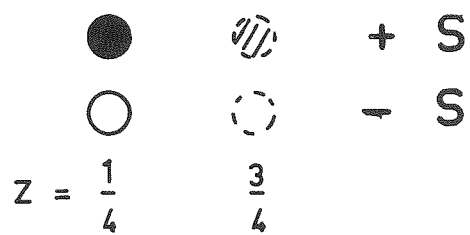
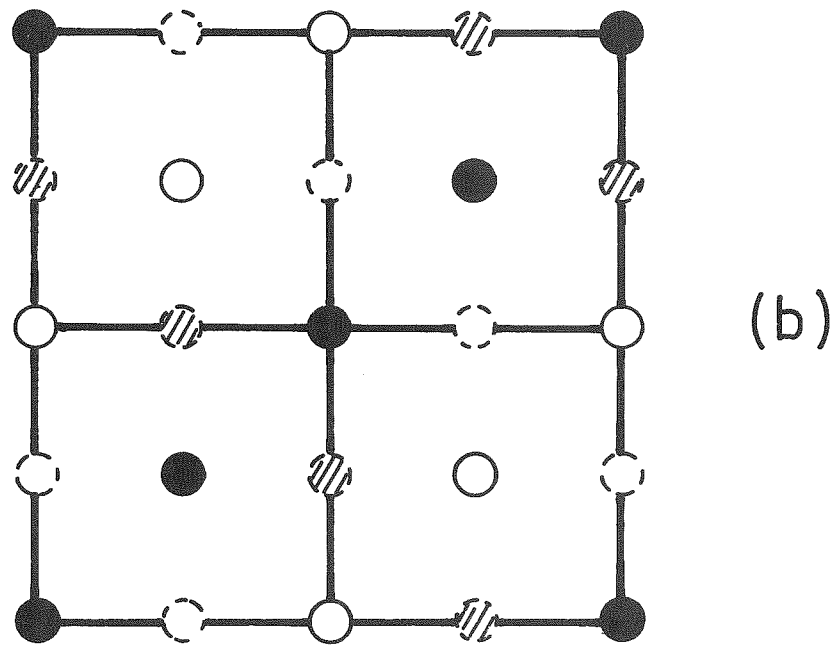


Figure 31-b

lois semblables à celle du type 1.

Le vecteur de propagation du magnétisme est :

$$\vec{k} = \left[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1 \right]$$

La température de Néel et la température de Curie asymptotique sont données par les relations suivantes :

$$T_N = \frac{n C}{12}$$

$$\frac{|\theta|}{T_N} = 3 (1 + 3\epsilon)$$

Notons que la structure de quatrième espèce n'a pas été prévue par les travaux théoriques d'Anderson ⁽¹⁾, Van Vleck ⁽²⁾, Villain ⁽⁵⁾. Ce sont, à notre connaissance, Corliss et al. ⁽¹⁹⁾ qui l'ont proposé, pour la première fois, dans le cas de CrN en 1960. En 1962, Ter-Haar et Lines ⁽⁸⁾ l'ont obtenue par une étude théorique faisant intervenir des interactions anisotropes.

Nous résumons dans le tableau 6 les configurations des premiers et des seconds voisins dans les différents types de structure mentionnés dans les paragraphes précédents.

Tableau 6

Structure		1ers voisins		2èmes voisins	
		↑↓	↑↑	↑↓	↑↑
1ère espèce		8	4	0	6
2ème espèce	Type 1	6	6	6	0
	Type 2	6	6	6	0
3ème espèce		8	4	2	4
4ème espèce	Type 1	6	6	4	2
	Type 2	6	6	4	2

II - ETUDE DE CuN PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS

II - 1 - RECHERCHE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE A BASSES TEMPERATURES

Les intensités des raies de diffraction ont été enregistrées point par point, par intervalles angulaires réguliers égaux à $5 \cdot 10^{-2}$ degré. Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz et des réflexions des harmoniques $\frac{\lambda}{2}$.

Les expériences de diffraction de neutrons à basse température ont montré que les diagrammes obtenus à 4,2 K et à 77 K sont pratiquement identiques. Nous donnons sur la figure (32) deux diagrammes : l'un est obtenu à 300 K et l'autre à 77 K. Le premier est formé de raies d'origine purement nucléaire puisque $T_N = 286$ K. Le second fait apparaître de nouvelles raies d'origine magnétique.

Une tentative d'indexation de ces raies magnétiques dans la maille cubique a montré à Corliss et al. ⁽¹⁹⁾ qu'il faudrait doubler la maille cubique dans deux directions, ce qui implique un schéma d'arrangement de moments magnétiques de quatrième espèce (figure (31)). Les deux types de cet arrangement sont indiscernables sur la base des mesures des intensités de diffraction (méthode de poudre).

Corliss et al. ⁽¹⁹⁾ n'ont pas pu obtenir, avec ce modèle, un bon accord entre les intensités mesurées et calculées. Ils avaient été conduits à chercher la possibilité d'une distorsion du cristal à la température de Néel. Cette distorsion fut mise en évidence et nous avons proposé, pour la structure cristallographique à basses températures ($T < T_N$), le groupe orthorhombique $Pnmm$.

Afin de choisir entre les deux types de l'arrangement de quatrième espèce, nous allons nous référer à la déformation cristalline observée en nous servant des remarques suivantes :

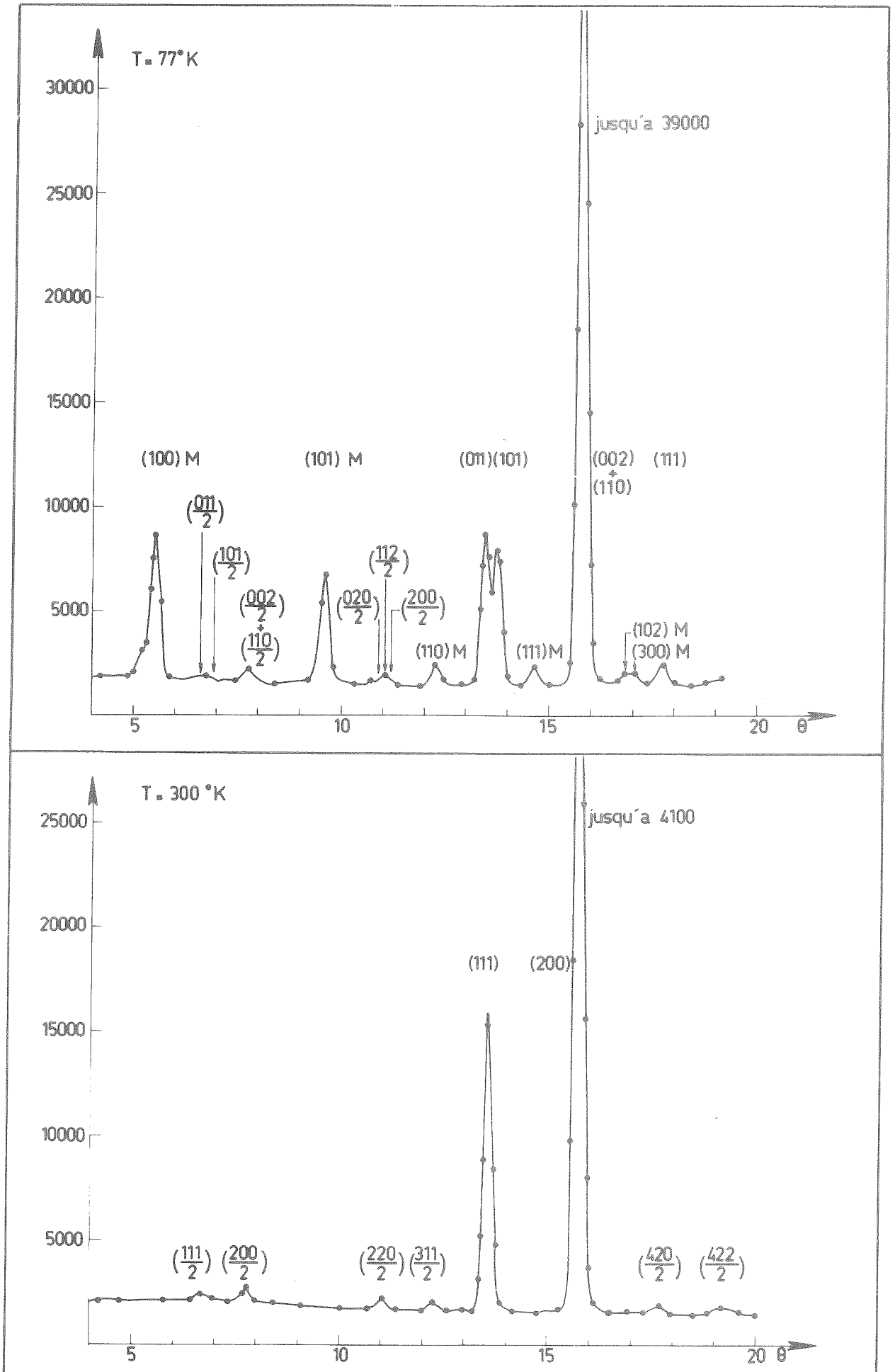


Figure 32

- Le type 2 possède deux directions de propagation du ferromagnétisme $[1\ 1\ 0]$ et $[\bar{1}\ 1\ 0]$. La déformation cristallographique devrait impliquer une inéquivalence entre ces deux directions et par suite un dédoublement des raies magnétiques. Ce qui n'a pas eu lieu.

- De plus, une étude qualitative des forces exercées sur les atomes, dans l'hypothèse du type 2, nous conduit à une distorsion différente de celle observée aux rayons X.

- Les conséquences du choix du type 1 (figure (31a)) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous retenons, donc, le type 1 de la structure de quatrième espèce et, à cause de la déformation cristallographique, nous allons abandonner le système cubique pour trouver la structure magnétique de CrN en partant de la maille orthorhombique.

Les nouvelles raies qui apparaissent sur les diagrammes de diffraction à basses températures ($T < T_N$), s'indexent dans une maille double de la maille cristallographique ($2\vec{a}$, b , c). Ce qui s'exprime par un vecteur de propagation du magnétisme :

$$\vec{K} = \left[\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right]$$

Le calcul des intensités des raies montre qu'il s'agit d'une structure antiferromagnétique colinéaire. Le moment magnétique élémentaire est porté par la direction $[0\ 1\ 0]$ de la maille orthorhombique (c'est-à-dire la direction $[1\ 1\ 0]$ de la maille cubique).

Afin de calculer le moment magnétique du chrome, nous avons comparé les intensités mesurées I_m et calculées I_c , des raies magnétiques $(100)_M$, $(101)_M$, $(110)_M$ et $(111)_M$. Dans le cas d'une structure colinéaire, l'intensité d'une raie magnétique (hkl) , corrigée du facteur de Lorentz, s'écrit :

$$I_c = pF^2 \sin^2 \phi$$

où p = multiplicité de la raie
 ϕ = angle que fait le moment magnétique \vec{m}
 avec le vecteur de diffusion atomique \vec{h}

$$\vec{h} = \frac{h}{a_1} \vec{i} + \frac{k}{b_1} \vec{j} + \frac{l}{c_1} \vec{k}$$

avec $a_1 = 2a$
 $b_1 = b$
 $c_1 = c$

$$\sin^2 \phi = \frac{\frac{h^2}{4a^2} + \frac{l^2}{c^2}}{\frac{h^2}{4a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

F = facteur de structure magnétique.

Pour la normalisation des intensités, nous avons choisi la somme des deux raies nucléaires $(002)_N$ et $(210)_N$.

$$I_c (002)_N + I_c (210)_N = 158,68$$

Le tableau 7 donne les valeurs du moment tirées à partir des quatre raies magnétiques mesurées à 4,2 K.

Tableau 7

Raie	$\sin^2 \phi$	I_m	I_c	m
$(100)_M$	1	879	0,7936 m ²	2,43
$(101)_M$	1	1645	1,4956 m ²	2,42
$(110)_M$	0,54	480	0,3829 m ²	2,44
$(111)_M$	0,55	540	0,6455 m ²	2,31
$(002)_N + (210)_N$		29710	158,68	

La valeur moyenne de m est :

$$m(\text{Cr}) = \frac{\sum_{i=1}^4 m_i}{4} = 2,40 \mu_B$$

Cette valeur est légèrement supérieure à celle ($2,36 \mu_B$) donnée par Corliss et al. Cette différence peut être due au choix du groupe d'espace cristallographique. En effet, le groupe $Pnma$ proposé par Corliss et al. ⁽¹⁹⁾ suppose des déplacements des atomes suivant \vec{a} et \vec{c} tandis que dans le groupe $Pnmm$, que nous proposons, les atomes ne se déplacent que suivant \vec{a} .

La figure (33) présente la structure magnétique proposée pour le nitrure de chrome CrN .

II - 2 - STRUCTURE MAGNETIQUE DE CrN A 200 K

Lors de l'étude de la dilatation thermique de CrN , nous avons mis en évidence un phénomène de dilatation négative au-dessous de 95 K environ. Or la structure magnétique proposée dans le paragraphe précédent est obtenue d'après des expériences faites (en plus de l'ambiante) à 4,2 K et à 77 K, autrement dit à des températures inférieures à 95 K. Ceci nous a amené à examiner la structure magnétique à une température T supérieure à 95 K (et inférieure à T_N) pour voir si l'anomalie observée à 95 K est due à un éventuel changement de la structure magnétique.

Dans ce but (puisque nous ne disposions pas à ce moment là de cryostat susceptible de fonctionner à une température intermédiaire entre 77 K et l'ambiante) nous avons réalisé un mélange de neige carbonique et d'alcool éthylique. La température d'équilibre dépend de la proportion de la neige carbonique dans le mélange. Dans notre cas nous sommes parvenus à établir une température égale à 200 K environ.

La comparaison du diagramme de diffraction de neutrons à 200 K (figure (34)) avec le diagramme obtenu à l'ambiante dans les mêmes conditions expérimentales nous a indiqué la présence des mêmes raies magnétiques observées à 77 K et à 4,2 K. D'autre part,

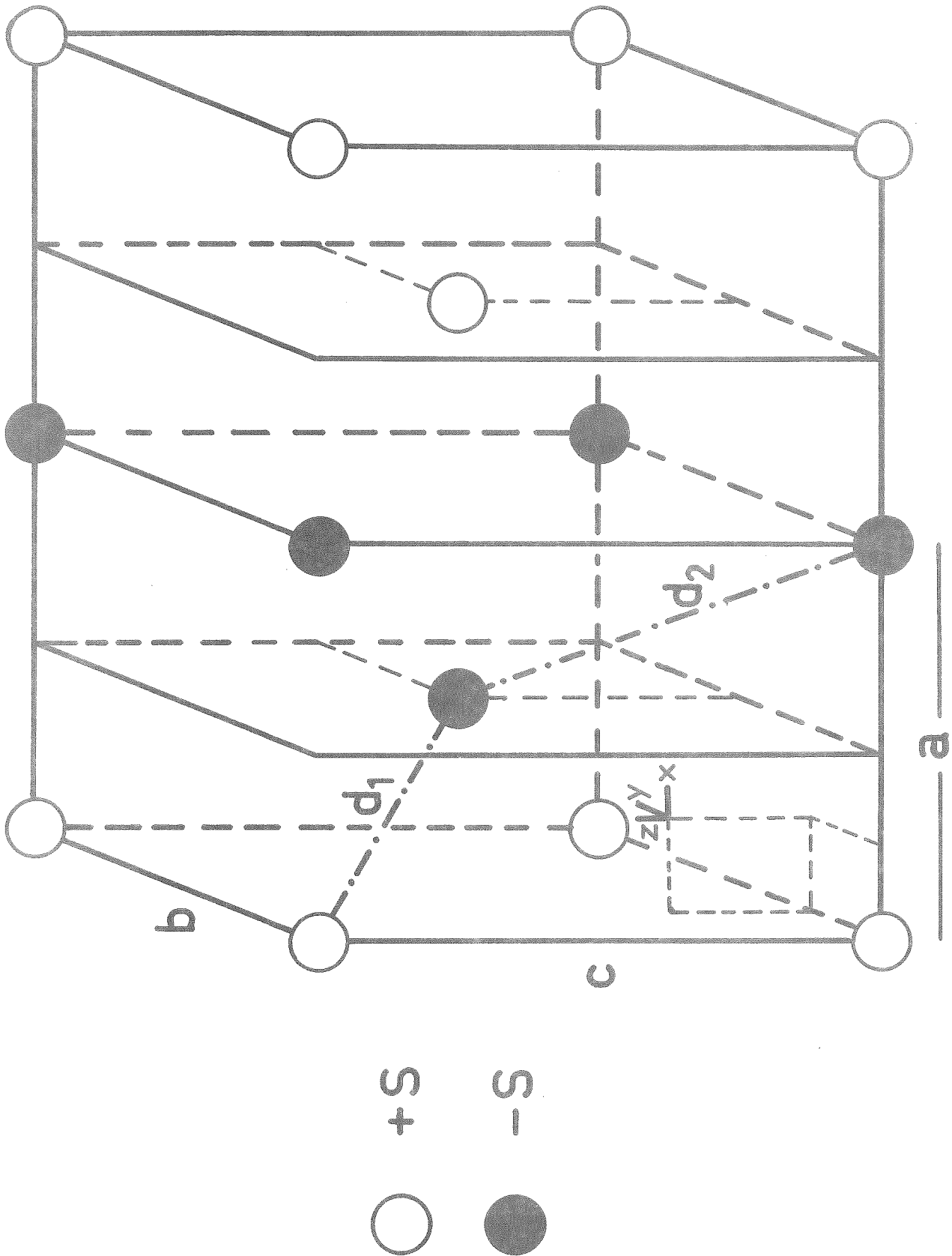


Figure 53

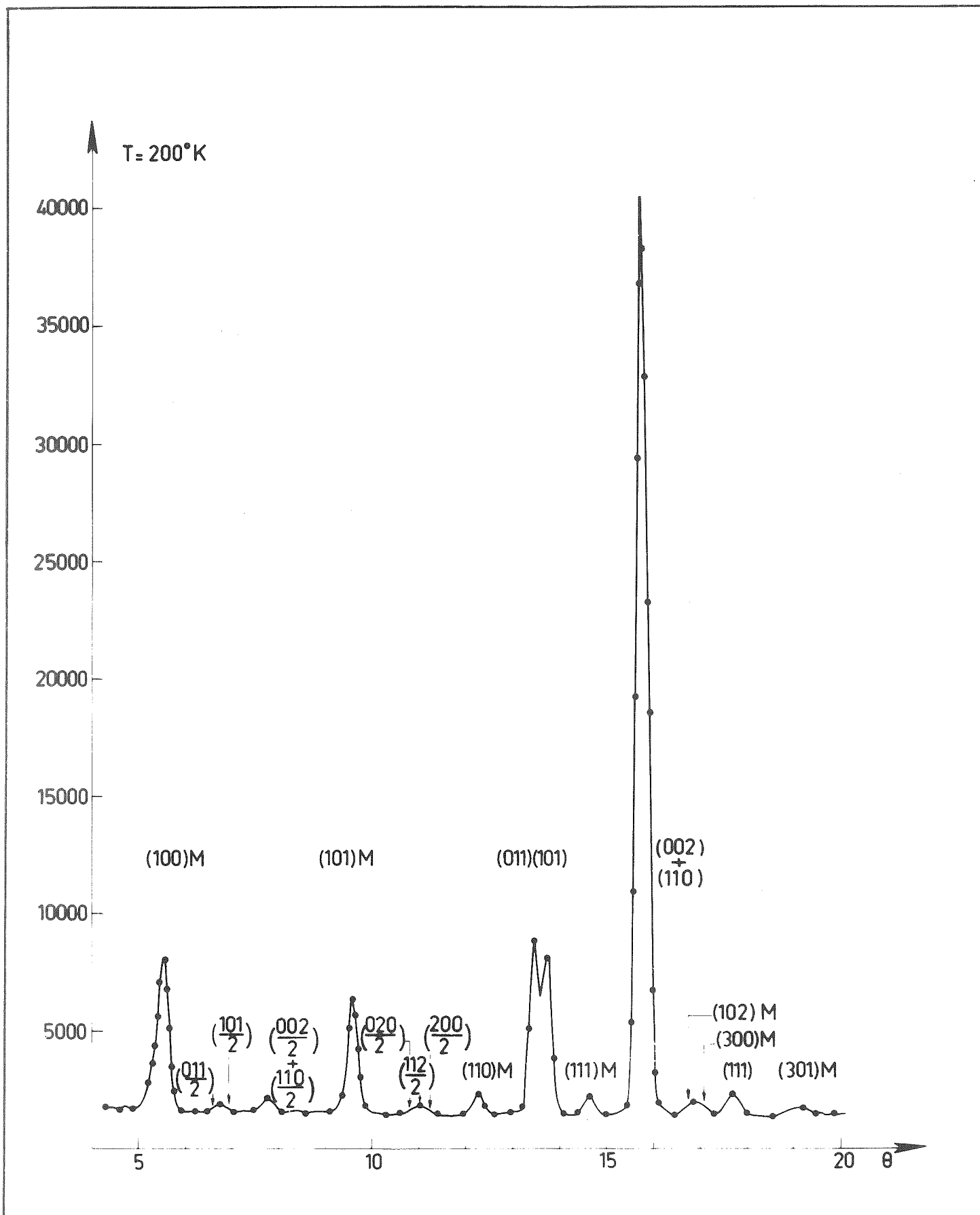


Figure 34

le calcul des intensités de ces raies magnétiques nous conduit à la même structure magnétique proposée à très basses températures. Le moment magnétique du chrome est légèrement inférieur à celui trouvé à 4,2 K :

$$m(\text{Cr}) = 2,33 \mu_B$$

L'anomalie observée à 95 K n'est, donc, pas due à un changement de la structure magnétique puisque celle-ci reste la même à des températures situées de part et d'autre de 95 K.

II - 3 - ETUDE A TEMPERATURE VARIABLE

Les études faites à 4,2 K, à 77 K et à 200 K ont montré que la structure magnétique de quatrième espèce est conservée à toutes les températures inférieures à T_N . Ainsi, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du moment magnétique du chrome en fonction de la température et notamment à T_N ⁽²⁰⁾.

Dans ce but, et à l'aide d'un cryostat qui permet d'obtenir des températures comprises entre 100 K et l'ambiante, nous avons entrepris des expériences de diffraction de neutrons. A chacune des températures choisies nous avons enregistré la raie magnétique (100) et les deux raies nucléaires superposées (002) et (110) nécessaires pour la normalisation. La longueur d'onde était égale à 2,2 Å.

La figure (35) décrit la variation de $m(\text{Cr})$ en fonction de la température T . Elle montre qu'à la température de transition magnétique T_N , le moment du chrome subit une discontinuité égale à :

$$m(\text{Cr}) = 2,22 \mu_B$$

Cette courbe, extrapolée à 0K, donne la valeur du moment à la saturation :

$$m_s(\text{Cr}) = 2,40 \mu_B$$

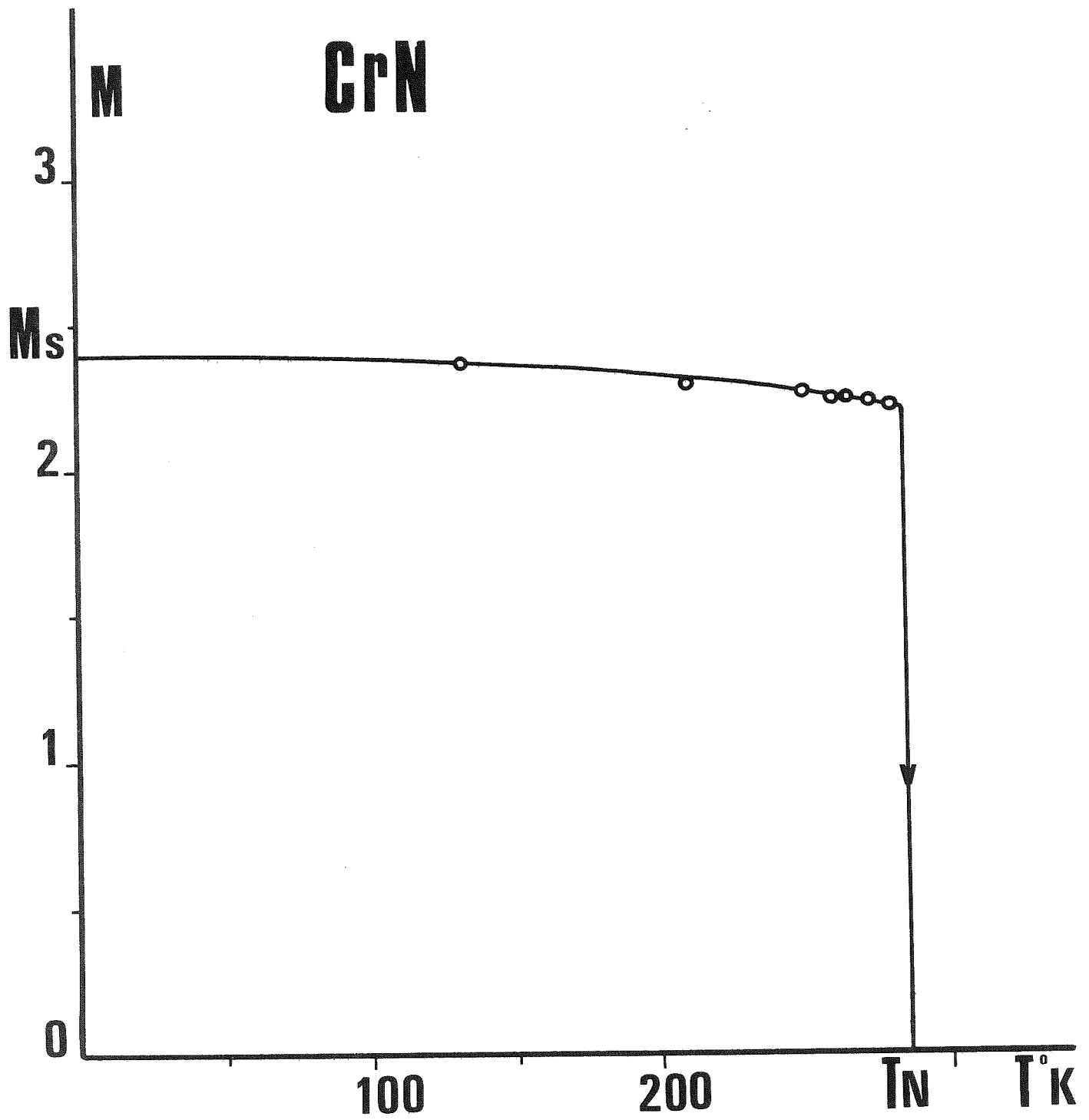


Figure 56

A la température de Néel, nous avons donc une réduction de l'aimantation relative égale à :

$$\sigma (T_N) = \frac{m_{(Cr)}}{m_s (Cr)} = 0,93$$

valeur égale à celle trouvée par Browne et al. (21).

III - CALCUL DU DEPLACEMENT ATOMIQUE

Lors de l'étude de la structure cristallographique à basses températures, nous avons mis en évidence un déplacement Δx des atomes de chrome et d'azote suivant le côté \vec{a} de la maille orthorhombique.

$$\Delta x = 2 \left(\frac{1}{4} - x_{Cr} \right) = 2 \left(\frac{1}{4} - 0,24 \right) = 0,02$$

Ce déplacement, et notamment celui du chrome, fut justifié par l'étude qualitative des forces magnétiques qui s'exercent, au moment de la transition, sur un atome de chrome. Il est évident que ces forces dépendent, entre autres, des interactions d'échange entre les moments magnétiques. Or, ces interactions dépendent, entre autres, des deux facteurs "géométriques" suivants :

- les distances qui séparent les spins
- les angles de superéchange à travers l'azote :
Cr - N - Cr

Ainsi, l'analyse des distances entre les atomes de chrome premiers voisins et des angles de superéchange est susceptible de nous fournir des renseignements précieux sur le module des déplacements des atomes du chrome Δx_1 et celui des atomes d'azote Δx_2 .

Nous nous proposons, dans ce qui suit, de calculer ces déplacements par une nouvelle méthode utilisant, à la fois, les résultats de l'étude de la dilatation thermique de CrN et ceux de l'étude de la structure magnétique.

La structure magnétique (figure (33)) nous permet de formuler les remarques suivantes :

a - Deux spins premiers voisins de mêmes signes sont séparés par une distance indépendante de leurs positions respectives dans la maille. Nous pouvons donc écrire (voir figure (33)) :

$$d_2 = b$$

b - Parallèlement, deux spins premiers voisins et de signes opposés sont séparés par une autre même distance :

$$d_1 = a$$

En remplaçant d_1 et d_2 par leurs valeurs, nous pouvons écrire les égalités suivantes :

$$a^2 = \left(\frac{1}{2} - \Delta x_1\right)^2 a^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2$$

$$b^2 = \left(\frac{1}{2} + \Delta x_1\right)^2 a^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2$$

En retranchant la première équation de la deuxième et en négligeant Δx_1^2 devant Δx_1 , nous obtenons :

$$\Delta x_1 = \frac{b^2 - a^2}{2a^2}$$

Afin de calculer le déplacement de l'azote Δx_2 , nous allons essayer de trouver une relation entre Δx_1 et Δx_2 .

Dans ce but, nous allons calculer les angles de superéchange à travers l'azote de deux atomes de chrome, premiers voisins et porteurs de spins parallèles.

Sur la figure (36) nous avons tracé deux mailles orthorhombiques $Pnmm$ ainsi que les déplacements Δx_1 et Δx_2 . Nous remarquons que, contrairement à ce que proposaient Corliss et ses collaborateurs, les atomes d'azote se déplacent (s'il y a déplacement) dans le même sens que ceux du chrome.

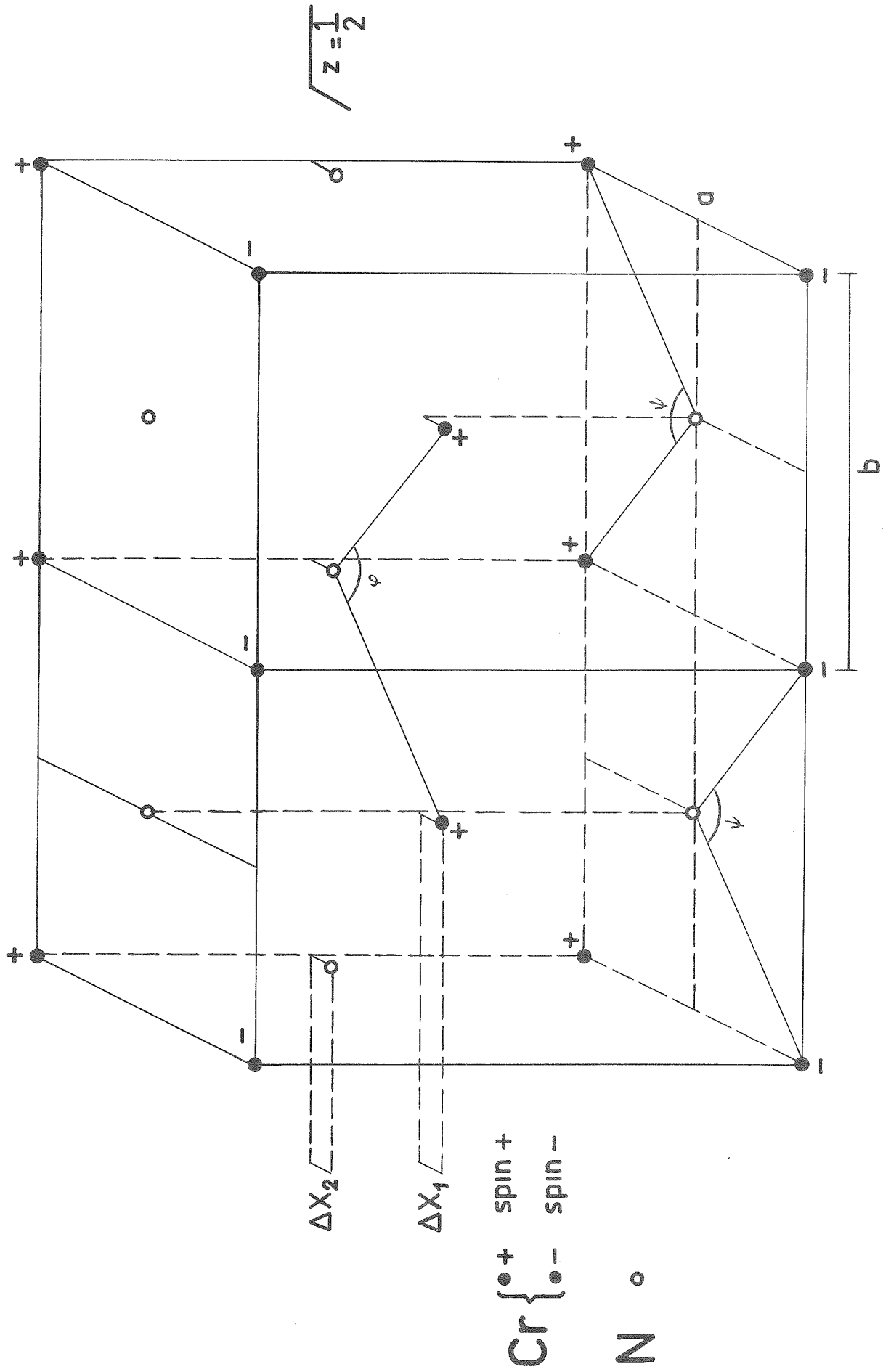


Figure 56

D'autre part, il apparaît clairement que seuls les atomes qui se trouvent dans le plan $z = \frac{1}{2}$ se déplacent et par suite l'atome d'azote qui se trouve dans le plan $z = 0$ reste, à $T < T_N$, au centre de la face.

Les angles de superéchange sont comme suit :

a - Dans le plan $z = 0$, il existe deux sortes de premiers voisins porteur de moments parallèles -- ou ++. L'angle de superéchange dans un cas comme dans l'autre est égal à ψ tel que :

$$\operatorname{tg} \frac{\psi}{2} = \frac{b}{a} > 1$$

$$\text{d'où } \psi > \frac{\pi}{2}$$

b - Dans le plan $z = \frac{1}{2}$, il n'existe que des atomes de chrome porteurs de spin +. L'angle de superéchange est égal à ϕ . Si nous supposons que l'angle de superéchange entre deux moments de même signe reste le même dans le plan $z = 0$ et dans le plan $z = \frac{1}{2}$ nous pouvons dire que :

$$\phi = \psi$$

or ceci ne peut avoir lieu que si l'atome d'azote situé au plan $z = \frac{1}{2}$ (voir figure (36)) se déplace autant que l'atome de chrome qui se trouve dans le même plan :

$$\Delta x_2 = \Delta x_1 = \Delta x = \frac{b^2 - a^2}{2a^2}$$

Autrement dit, le déplacement des atomes de chrome et d'azote se traduit par un glissement en bloc du plan $z = \frac{1}{2}$.

Le tableau 8 donne les différentes valeurs des paramètres a , b et c de la maille orthorhombique et celles de Δx correspondant. Il montre que Δx prend, immédiatement au-dessous de T_N , la presque totalité de sa valeur à basses températures. Nous pouvons d'ailleurs considérer que, à la précision de nos mesures près, le

déplacement Δx ne varie pas avec la température et qu'il est égal à :

$$\Delta x = 0,031$$

Tableau 8

T	a	b	c	Δx
7	2,8785	2,9672	4,12962	0,0312
10,5	2,8787	2,9672	4,1291	0,0312
23	2,8787	2,9671	4,1293	0,0312
40	2,8786	2,9672	4,1292	0,0312
50	2,8787	2,9673	4,1286	0,0312
81	2,8784	2,9669	4,1284	0,0312
93	2,8781	2,9668	4,1285	0,0312
113	2,8782	2,9669	4,1287	0,0312
135	2,8784	2,9672	4,1288	0,0312
165	2,8785	2,9673	4,1297	0,0312
188	2,8788	2,9675	4,1296	0,0312
206	2,8791	2,9674	4,1301	0,0311
226	2,8795	2,9675	4,1303	0,0310
260	2,8797	2,9678	4,1307	0,0308
268	2,8804	2,9681	4,1309	0,0308
276	2,8806	2,9683	4,1311	0,0305

Cette valeur de Δx (0,031) est supérieure à celle (0,02) que nous avons obtenue par les mesures des intensités des raies de diffraction de rayons X. Ceci provient du fait que la précision des mesures des positions angulaires des raies (et par suite des paramètres de la maille) est meilleure, sur notre appareillage, que celle des mesures d'intensité.

Nous considérons la valeur (0,031) trouvée d'après les données de la dilatation comme étant plus proche de la réalité.

C'est ainsi que les paramètres du chrome et d'azote x_{Cr} et x_N dans le groupe d'espace $Pnmm$ deviennent égaux à :

$$x_{Cr} = 0,235 \pm 0,005$$

et

$$x_N = 0,265 \pm 0,005$$

RESUME

Dans ce chapitre :

- Nous avons décrit les quatre espèces d'arrangement antiferromagnétique des spins dans les corps cubiques à forces centrées.

- Nous avons étudié, par diffraction de neutrons, la structure magnétique de CrN à basses températures et nous avons montré qu'elle est de quatrième espèce et se conserve à toutes les températures inférieures à T_N .

- Nous avons déterminé la variation du moment du chrome en fonction de la température et nous avons montré qu'il présente, à T_N , une discontinuité relative égale à $\sigma = 0,95$.

- A l'aide des données de diffraction de neutrons et ceux de l'étude de la dilatation thermique des paramètres de la maille cristallographique, nous avons calculé le déplacement des atomes et nous l'avons trouvé égal à $\Delta x = 0,031$.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E V I

=====

- (1) P. W. ANDERSON
Phys. Rev., 79, 705 (1950)
- (2) J. H. VAN VLECK
J. Phys. Rad., 12, 262 (1951)
- (3) J. J. SMART
Phys. Rev., 86, 968 (1952)
- (4) Y. Y. LI
Phys. Rev., 100, 627 (1955)
- (5) J. VILLAIN
J. Phys. Chem. Sol., 11, 303 (1959)
- (6) A. YOSHIMORI
J. Phys. Soc. Jap., 14, 807 (1959)
- (7) M. E. LINES
Phys. Rev., 139 A, 1304 (1965)
- (8) T. TER-HAAR et M. E. LINES
Phil. Trans. R. Soc., A 254, 521 (1962)

- (9) R. A. TAHIR-KHELI, H. B. CALLEN et H. JARRETT
J. Phys. Chem. Sol., 27, 23 (1966)
- (10) J. B. GOODENOUGH
Mag. Chem. Bond, p. 96 ; Inters. Pub., New-York - London (1963)
- (11) G. E. BACON, I. W. DANMUR, J. H. SMITH et R. STREET
Proc. Roy. Soc. (London), A 241, 223 (1957)
- (12) D. MENEGHETTI et S. S. SIDIU
Phys. Rev., 105, 150 (1957)
- (13) C. G. SHULL, W. A. STRAUSSER et E. O. WOLLAN
Phys. Rev., 83, 333 (1951)
- (14) W. L. ROTH
Phys. Rev., 110, 1333 (1958)
- (15) W. L. ROTH
Phys. Rev., 111, 772 (1958)
- (16) L. M. CORLISS, N. ELLIOTT et J. M. HASTINGS
Phys. Rev., 104, 924 (1956)
- (17) J. B. GOODENOUGH
Mag. Chem. Bond, p. 97 ; Inters. Pub., New-York - London (1963)
- (18) P. W. ANDERSON
Phys. Rev., 86, 694 (1952)
- (19) L. M. CORLISS, N. ELLIOTT et J. HASTINGS
Phys. Rev., 117, 929 (1960)
- (20) M. NASR-EDDINE et E. F. BERTAUT
Sol. State Comm., 9, 717 (1971)
- (21) J. D. BROWNE, T. MILLS, A. J. DEMPSTER and R. STREET
Conférence Internationale de Magnétisme, Grenoble (1970)

CHAPITRE VII

=====

ETUDE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE CuN

=====

PAR LA THEORIE DE GROUPES ET

=====

LE CALCUL DE L'ANISOTROPIE DIPOLAIRE

=====

I - GENERALITES

Tout cristal, non magnétique, est invariant dans l'un des 230 groupes d'espace G cristallographiques. Autrement dit, les atomes qui forment le cristal conservent le même arrangement après chacune des opérations de symétrie du groupe G . Mais les éléments de symétrie du groupe G n'agissent que sur les positions moyennes des atomes, c'est-à-dire, sur des coordonnées écrites dans un espace qui reste invariant dans G et, en plus, sous les opérations de translation et de renversement du temps. Donc, le groupe le plus général qui laisse le cristal invariant n'est plus G mais un certain groupe G' défini comme le produit direct de G par le groupe I , formé par les opérations de translation et de renversement du temps :

$$G' = G \times I$$

Ce dernier groupe G' n'apporte rien de nouveau dans le cas d'un cristal non magnétique. Mais si le cristal est magnétique, il ne reste plus invariant dans G' , car le renversement du temps change le sens de la vitesse d'un électron et par suite renverse le moment magnétique de chaque atome.

Nous pouvons remarquer que, dans le cas d'un cristal chimiquement stable, une translation du temps ne change rien dans sa symétrie. Ainsi, nous pouvons réduire les dimensions du groupe I à deux :

E = Opération identité,

R = Renversement du temps.

D'autre part, toute transformation ordre-désordre s'accompagne d'un changement de symétrie inférieure à celle de la phase désordonnée. Or les transitions magnétiques sont des transformations ordre-désordre (ferromagnétisme - paramagnétisme, par exemple) ou ordre-ordre (ferromagnétisme - antiferromagnétisme, par exemple). Ainsi la symétrie de la phase magnétiquement ordonnée est, au plus, égale, mais généralement inférieure, à la symétrie de la phase magnétiquement désordonnée qui n'est autre que la symétrie nucléaire (au sens cristallographique du terme). Le groupe de symétrie de la phase magnétiquement ordonnée est un sous groupe g du groupe G' . Comme le moment magnétique subit un retournement avec le renversement du temps, il faut exclure tout sous groupe g contenant l'élément de symétrie (eR) , où e est l'élément identité du groupe G .

Il reste important de noter que quelques unes des transitions magnétiques ne produisent aucun changement de structure cristallographique $[\text{MnAs}^{(1)(2)(3)}]$ tandis que d'autres entraînent des déformations cristallines. On peut distinguer deux catégories de déformation :

a - La structure cristallographique de la phase "déformée" possède les éléments de symétrie d'un groupe d'espace G'_1 tel que G'_1 est un sous groupe de G' . Le groupe de symétrie de la

phase magnétiquement ordonnée est un sous groupe g_1 de G'_1 et par suite de G' . A titre d'exemple les transitions magnétiques dans MnO, FeO, NiO et α -MnS entraîne un passage du groupe $G = Fm\bar{3}m$ au groupe $G_1 = R\bar{3}m$ (4) (5) (6) (7).

b - Le groupe d'espace G'_2 de la phase "déformée" est tel que G'_2 n'est pas sous groupe de G' . Le groupe de symétrie de la phase magnétique est un sous groupe g_2 de G'_2 .

La recherche systématique (8) (9) des sous groupes g d'indice 2 de G' conduit à 1192 nouveaux groupes qui, joints au 230 groupes ordinaires G , forment les 1421 groupes de Shubnikov décrits dans les tables de Koptsik.

La connaissance de la symétrie cristallographique est primordiale pour la connaissance de la structure magnétique. En effet, si nous nous limitons aux termes d'ordre deux, nous pouvons écrire l'hamiltonien H qui décrit l'énergie magnétique, sous la forme :

$$H = - 2 \sum_{R, R'} \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}(R, R') S_{\alpha}(R) S_{\beta}(R')$$

$$\alpha, \beta = x, y, z$$

où S_{α} = Composante α d'un spin s placé au point R ,
 $A_{\alpha\beta}(RR')$ = Elément d'une matrice 3 x 3 qui représente un tenseur d'ordre deux qui rend compte des interactions (isotropes ou non).

La méthode macroscopique (10) traduit le fait que l'hamiltonien H doit être invariant sous les opérations de symétrie du groupe cristallographique. Si nous construisons des combinaisons linéaires A_i des spins S_{α} nous pouvons exprimer H en fonction de ces combinaisons :

$$H = H (A_i, A_j)$$

Ainsi, la détermination des différentes composantes $A_{i\alpha}$ qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe fournit les différents arrangements de spins permis par la symétrie. Dans le cas où la maille magnétique est égale à la maille cristallographique, les représentations irréductibles considérées seront celles du groupe cristallographique G.

Dans le cas où la maille magnétique est différente de la maille cristallographique (le vecteur de propagation \vec{k} de la structure magnétique n'est pas nul mais à l'intérieur ou sur la surface de la première zone de Brillouin), le groupe considéré ne reste plus G mais un groupe G_k associé au vecteur \vec{k} . G_k est obtenu à partir du groupe ponctuel G_{k0} formé par les éléments de symétrie ponctuels du groupe G qui conservent \vec{k} à un vecteur de l'espace réciproque près.

Nous allons appliquer cette méthode à la recherche de la structure magnétique de CrN. Le vecteur de propagation est égal à $\vec{k} = [\frac{1}{2} \ 0 \ 0]$.

II - ETUDE PAR LA THEORIE DE GROUPES

II - 1 - CONSTRUCTION DU GROUPE G_k

En utilisant les notations de Koster ⁽¹²⁾ tout élément de symétrie d'un groupe d'espace G' peut être écrit sous la forme $(\alpha|\tau)$ où α est une rotation et τ la translation non entière associée à α .

Deux opérateurs se composent de la manière suivante :

$$(\alpha_1|\tau_1) (\alpha_2|\tau_2) = (\alpha_1\alpha_2|\alpha_1\tau_2 + \tau_1)$$

Les éléments de symétrie du groupe $G = Pnmm$ associés au groupe ponctuel G_0 sont résumés dans le tableau 9 suivant.

Tableau 9

Eléments	Position	Notation de Koster
e		(e 0 0 0)
2_x	$x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$(2_x 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
2_{1y}	0 y 0	$(2_y 0 \frac{1}{2} 0)$
2_{1z}	0 0 z	$(2_z 0 0 \frac{1}{2})$
$\bar{1}$	0 0 0	$(\bar{1} 0 0 0)$
$\bar{1} 2_x$		$(\bar{1} 2_x 0 -\frac{1}{2})$
$\bar{1} 2_{1y}$		$(\bar{1} 2_y 0 -\frac{1}{2} 0)$
$\bar{1} 2_{1z}$		$(\bar{1} 2_z 0 0 -\frac{1}{2})$

L'ensemble de ces éléments peut être engendré à partir des trois éléments générateurs : 2_x , 2_{1y} et $\bar{1}$.

D'autre part, le vecteur de propagation $\vec{k} = [\frac{1}{2} 0 0]$ est conservé, à un vecteur du réseau réciproque près, pour tous les éléments de symétrie. Ainsi, nous pouvons travailler avec un groupe G_k confondu avec $G = Pnmm$ comme s'il s'agissait d'un vecteur de propagation \vec{k} nul.

II - 2 - REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES

Toute matrice représentative $M(\tau)$ d'une translation $(e|\tau)$ est, donc, sphérique que nous prenons à une seule dimension et égale à $\exp. 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{\tau}$.

Les éléments générateurs de $G = Pnmm$ vérifient les relations suivantes :

$$(2_x)^2 = (e|0\ 0\ 0)$$

$$(2_{1y})^2 = (e|0\ 1\ 0)$$

$$(\bar{1})^2 = (e|0\ 0\ 0)$$

$$(2_x) (2_{1y}) = 2_{1z}$$

$$(2_{1y}) (2_x) = (e|0\ 1\ \bar{1}) (2_x) (2_{1y})$$

$$(\bar{1}) (2_x) = (e|0\ \bar{1}\ \bar{1}) (2_x) (\bar{1})$$

$$(\bar{1}) (2_{1y}) = (e|0\ 1\ 0) (2_{1y}) (\bar{1})$$

En posant A_1 , A_2 et A_3 les matrices représentatives de 2_x , 2_{1y} et $\bar{1}$ et en remarquant que :

$$A (0\ \bar{1}\ \bar{1}) = A (0\ 1\ 0) = A (0\ 1\ \bar{1}) = A (0\ \bar{1}\ 0) = 1$$

(A étant la matrice représentative), nous obtenons les relations suivantes :

$$A_1^2 = 1 \qquad A_2^2 = 1 \qquad A_3^2 = 1$$

$$A_1 A_2 = A_2 A_1 \qquad A_1 A_3 = A_3 A_1 \qquad A_2 A_3 = A_3 A_2$$

Nous déduisons de leurs propriétés de commutation qu'elles sont d'ordre 1 et que :

$$A_1 = \alpha = \pm 1$$

$$A_2 = \beta = \pm 1$$

$$A_3 = \gamma = \pm 1$$

Le tableau 10 donne les différentes matrices représentatives des différents éléments de symétrie du groupe $Pnmm$.

Tableau 10

Elément	Matrice	Caractère
e	1	1
z_x	A_1	α
$z_3 \cancel{1} y$	A_2	β
z_{1z}	$A_1 A_2$	$\alpha\beta$
1	A_3	γ
$\bar{1} z_x$	$A_3 A_1$	$\gamma\alpha$
$\bar{1} z_{1y}$	$A_3 A_2$	$\gamma\beta$
$\bar{1} z_{1z}$	$A_3 A_1 A_2$	$\gamma\alpha\beta$

A l'aide des huit combinaisons possibles de α , β et γ nous obtenons les huit représentations Γ_m irréductibles résumées dans le tableau 11.

Ces représentations vérifient bien les relations d'orthogonalité :

$$\sum \chi_m^*(T) \chi_n(T) = h\delta_{mn}$$

où T = un élément de symétrie du groupe

h = ordre du groupe

et χ_m = caractère de la matrice Γ_m

χ_m^* = conjugué de χ_m

II - 3 - VECTEURS DE BASE

Dans le groupe d'espace $Pnmm$, les atomes de chrome occupent la position $2a$; si l'on prend l'origine en $\bar{1}$, les atomes

Tableau 11

Élément Représentation	e	2 _x	2 _{1y}	2 _{1z}	$\bar{1}$	$\bar{1}2_x$	$\bar{1}2_{1y}$	$\bar{1}2_{1z}$	mode magnétique	Groupe magnétique
Γ_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	nul	
Γ_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	F _y	P _{2a} ^{n'm'm'}
Γ_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	F _x	P _{2a} ^{nm'm'}
Γ_{4g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	F _z	P _{2a} ^{n'm'm}
Γ_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A _x	P _{2a} ^{n'm'm'}
Γ_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	A _z	P _{2a} ^{nm'm}
Γ_{3u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	nul	
Γ_{4u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	A _y	P _{2a} ^{nm'm'}

Cr occupent les positions suivantes :

$$(1) \quad \bar{x} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \qquad (2) \quad x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$$

avec $x = 0,235$.

L'étude par diffraction de neutrons nous a montré que la maille magnétique est formée de deux mailles cristallographiques dans la direction du côté \vec{a} .

Chacun des éléments de symétrie T du groupe Pnmm transforme l'atome 1 en l'atome 2, autrement dit, la symétrie Pnmm n'impliquera pas des relations entre les spins des atomes de la première maille cristallographique et ceux des atomes de la deuxième maille. Ainsi nous allons nous contenter de chercher les combinaisons linéaires des spins S_1 et S_2 , de chacune des deux mailles cristallographiques, admis par la symétrie du groupe Pnmm. Dans ce but construisons les vecteurs suivants :

$$\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$A = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$$

Afin de chercher les vecteurs de base (ou modes) nous allons appliquer la méthode de l'opérateur de projection :

$$\psi_{ij}^{(m)} = \sum_T \Gamma_{ij}^{(m)} (T)^* T \psi$$

où $\Gamma_{ij}^{(m)}$ est l'élément de la matrice représentative de T dans la représentation irréductible Γ_m . Les fonctions $\psi_{ij}^{(m)}$ obtenues pour une même colonne (i variable, j fixe) constituent un ensemble de vecteurs de base pour la représentation irréductible Γ_m .

Nous choisissons successivement pour la fonction ψ les composantes S_{1x} , S_{1y} et S_{1z} dont le tableau 12 donne les propriétés de transformations sous les opérations de symétrie T du groupe Pnmm.

Tableau 12

T	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}
e	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}
2_x	S_{1x}	$- S_{1y}$	$- S_{1z}$
2_{1y}	$- S_{2x}$	S_{2y}	$- S_{2z}$
2_{1z}	$- S_{2x}$	$- S_{2y}$	S_{2z}
T	S_{2x}	S_{2y}	S_{2z}
T 2_x	S_{2x}	$- S_{2y}$	$- S_{2z}$
T 2_{1y}	$- S_{1x}$	S_{1y}	$- S_{1z}$
T 2_{1z}	$- S_{1x}$	$- S_{1y}$	S_{1z}

Dans notre cas, les représentations Γ_m sont toutes à une seule dimension, ce qui nous permet d'enlever les indices i et j de la fonction $\psi_{ij}^{(m)}$ et d'écrire $\psi^m(x)$, par exemple, pour désigner la fonction de base suivant x (composante d'un vecteur de base suivant x).

Ces fonctions ψ^m dépendent de α , β et γ ; en effet, l'application de la méthode de projection donne :

$$\psi^m(x) = \sum_T \Gamma^m(T) * T S_{1x} = (1 + \alpha)(\gamma - \beta)(\gamma S_{1x} + S_{2x})$$

$$\psi^m(y) = \sum_T \Gamma^m(T) * T S_{1y} = (1 - \alpha)(\gamma + \beta)(\gamma S_{1y} + S_{2y})$$

$$\psi^m(z) = \sum_T \Gamma^m(T) * T S_{1z} = (1 - \alpha)(\gamma - \beta)(\gamma S_{1z} + S_{2z})$$

Nous remarquons que :

$$\psi(x) \neq 0 \quad \text{si} \quad \alpha = 1 \quad \gamma = -\beta$$

$$\psi(y) \neq 0 \quad \text{si} \quad \alpha = -1 \quad \gamma = \beta$$

$$\psi(z) \neq 0 \quad \text{si} \quad \alpha = -1 \quad \gamma = -\beta$$

Ces six conditions font que les fonctions de base s'excluent mutuellement. En d'autres termes la structure magnétique est forcément colinéaire.

Le tableau 11 résume les différents modes magnétiques ainsi que les groupes de Shubnikov correspondant.

D'après les expressions des fonctions $\psi^m(x)$, $\psi^m(y)$ et $\psi^m(z)$, nous remarquons que c'est le signe de γ (+ 1 ou - 1) qui détermine le mode (F ou A). Deux cas se présentent donc :

a) $\gamma = + 1$

Le mode magnétique est un mode F. Autrement dit, les atomes 1 et 2 possèdent des spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 parallèles.

b) $\gamma = - 1$

Le mode magnétique est, alors, un mode A. Les spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont antiparallèles.

La méthode la plus sûre pour trancher entre les deux modes A et F, c'est l'étude des intensités des raies de diffraction de neutrons à basses températures. Mais parallèlement, nous pouvons nous servir des résultats de diffraction de rayons X qui ont montré que la déformation cristallographique observée à $T < T_N$ (rapprochement du plan formé par les atomes 2 du plan formé par les atomes 1) n'est compatible qu'avec le choix d'un mode A :

$$\psi^m(x) = (1 + \alpha)(1 + \beta) A_x$$

$$\psi^m(y) = (1 - \alpha)(1 - \beta) A_y$$

$$\psi^m(z) = (1 - \alpha)(1 + \beta) A_z$$

D'autre part, les résultats de diffraction de neutrons ont montré que le vecteur de propagation du magnétisme est égal à $\vec{K} = [\frac{1}{2} \ 0 \ 0]$. Ainsi les spins \vec{S}_1' et \vec{S}_2' de la "deuxième maille

crystallographique" sont tels que :

$$\vec{S}'_2 = - \vec{S}'_1 \qquad \vec{S}'_1 = - \vec{S}'_1$$

Pour déterminer complètement la structure magnétique, il nous reste à déterminer la direction des spins par rapport aux côtés de la maille : autrement dit, voir s'il s'agit d'un mode A_x , A_y ou A_z .

A cette fin, nous allons calculer l'énergie dipolaire correspondant à chacun des trois modes :

$$A_x - A'_x \qquad A_y - A'_y \qquad \text{et} \qquad A_z - A'_z$$

II - 4 - ENERGIE DIPOLAIRE

L'énergie dipolaire est donnée (13) (14) par l'expression W par la maille magnétique unité :

$$W = \frac{2\pi}{3} V^{-1} \sum_{\vec{H}} [3|\vec{H} \cdot \vec{D}(\vec{H})|^2 - |\vec{H}|^2 |\vec{D}(\vec{H})|^2] \frac{\phi^2(\vec{H})}{|\vec{H}|^2} - \frac{2\pi}{3} V \vec{p}^2$$

où
$$\vec{D}(\vec{H}) = \sum_n \vec{S}_n \exp. 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_n$$

$$\vec{p} = V^{-1} \sum_n \vec{S}_n$$

= Polarisation de Lorentz. Nulle pour une structure antiferromagnétique.

V = Volume de la maille

\vec{H} = Vecteur de l'espace réciproque

$\vec{D}(\vec{H})$ = Facteur de structure dipolaire

\vec{S}_n = Moment magnétique localisé au point \vec{r}_i

$\phi(\vec{H})$ = Transformée de Fourier d'une fonction f(r) sphé-
rosymétrique, normalisée et nulle à l'extérieur
d'une sphère de rayon R_0 égal à la moitié de la
plus courte distance entre moments.

Nous prenons

$$f(r) = C(r - R_0)^2$$

et

$$\phi(\vec{H}) = \frac{60}{\alpha^4} \left(\cos\alpha - \frac{3\sin\alpha}{\alpha} + 2 \right)$$

avec

$$\alpha = 2\pi|\vec{H}|R_0$$

$$2R_0 = a = 2,8796$$

L'application de cette formule donne les quantités suivantes relatives à une molécule gramme (15)

$$W_x = 2,62 \cdot 10^7 \text{ erg.}$$

$$W_y = -1,70 \cdot 10^7 \text{ erg.}$$

$$W_z = -0,92 \cdot 10^7 \text{ erg.}$$

La comparaison de ces trois valeurs montre que W_y est la plus faible.

Il est à noter que l'ion Cr^{3+} se trouve, ici, en configuration octaédrique. L'état t_{2g} de l'ion est un pseudo-état P^3 et par suite son état orbital $\ell = 0$ fait que l'anisotropie d'origine orbitale est faible. Ainsi nous pouvons considérer que l'anisotropie d'origine dipolaire peut être responsable de l'orientation des spins.

L'énergie W_y étant la plus faible, les moments magnétiques se dirigent selon l'axe des y (côté \vec{b} de la maille).

La configuration magnétique stable est celle qui correspond, donc, au mode A_y . Le groupe de Shubnikov est $P_{2a}^{\prime} nmm'$.

C'est effectivement ce que nous avons trouvé par les études de diffraction de neutrons (figure (33)).

II - 5 - INVARIANTS ANISOTROPES

Les invariants d'ordre 2 de l'hamiltonien H sont obtenus en formant les produits des vecteurs de base (ou modes) d'une même représentation irréductible.

Dans notre cas, les modes s'excluent mutuellement et par suite, chaque représentation irréductible ne peut transformer qu'un seul mode magnétique. Ainsi le mode A_y est le seul vecteur de base de la représentation Γ_{4u} .

Il est donc possible de construire l'invariant suivant :

$$a|A_y|^2 = a(S_{1y}^2 + S_{2y}^2) - 2aS_{1y}S_{2y}$$

où a est une constante.

Le premier terme du second membre exprime une anisotropie de l'ion seul (one ion anisotropy). Le deuxième terme traduit l'échange.

RESUME

A l'aide de la théorie macroscopique de Bertaut, nous avons calculé les différents modes magnétiques permis par la symétrie du groupe cristallographique $Pnmm$.

D'autre part, le calcul de l'énergie dipolaire et les résultats de diffraction de rayons X à basses températures nous ont permis de choisir le mode magnétique stable compatible avec la déformation cristallographique observée.

Ainsi, par des considérations de symétrie et une analyse qualitative et quantitative de l'énergie dipolaire, nous avons pu justifier la structure magnétique observée par diffraction des neutrons.

Le groupe magnétique de Shubnikov est $P_{2a}nmm'$.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E V I I

=====

- (1) C. GUILLAUD
J. Phys. Rad., 12, 223 (1951)
- (2) B. T. M. WILLIS et H. P. ROOKSBY
Proc. Phys. Soc. (London), B 67, 290 (1954)
- (3) Z. S. BASINSKI et W. B. PEARSON
Can. J. Phys., 36, 1017 (1958)
- (4) N. C. TOMBS et H. P. ROOKSBY
Nature, 165, 442 (1950)
- (5) S. GREENWOLD et J. S. SMART
Nature, 166, 523 (1950)
- (6) W. L. ROTH
Phys. Rev., 110, 1333 (1958)
- (7) E. F. BERTAUT, F. SAYETAT, F. TCHOU, G. BASSI et R. GEORGES
C. R. Acad. Sc. Paris, 270 B, 704 (1970)
- (8) N. V. BOLOV, N. N. NERONOVA et T. SMIRNOVA
Kristallographia, 2, 315 (1957)

- (9) P. OPECHOWSKY et R. GUICCIONE
Magnetism, Vol. II (Rado and Suhl) Academic Press (1964)
- (10) E. F. BERTAUT
Magnetism, Vol. III (Rado and Suhl) Academic Press (1963)
- (11) E. F. BERTAUT
Acta Cryst., 24, 217 (1968)
- (12) G. F. KOSTER
Sol. State Phys., 5, 173 (1953)
- (13) E. F. BERTAUT
J. de Physique, 13, 499 (1952)
- (14) E. F. BERTAUT
C. R. Acad. Sc. Paris, 246, 3335 (1958)
- (15) M. NASR-EDDINE et E. F. BERTAUT
Sol. State Communications, 9, 717 (1971)

CHAPITRE VIII

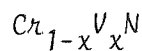
=====

STRUCTURES MAGNETIQUES

=====

DES SOLUTIONS SOLIDES

=====



=====

I - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE A LA TEMPERATURE AMBIANTE

Nous avons étudié les composés $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ correspondant aux valeurs de $x = \frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{3}{16}, \frac{1}{4}, \frac{5}{16}, 0,4$ et $0,5$. Le nitrure de vanadium VN ($x = 1$) reste paramagnétique de Pauli jusqu'aux très basses températures ⁽¹⁾ ; nous l'avons ainsi exclu de nos études par diffraction de neutrons.

Les diagrammes de diffraction de neutrons enregistrés à la température ambiante présentent les mêmes raies nucléaires que nous avons observées dans le cas de CrN. A titre d'exemple nous montrons sur la figure (37) le diagramme obtenu dans le cas du composé correspondant à $x = \frac{1}{8}$.

Aucune raie de surstructure nucléaire n'a été mise en évidence, ce qui appuie la conclusion à laquelle nous avons été amenés par les résultats de diffraction de rayons X, à savoir l'absence d'ordre à longue distance entre le chrome et le vanadium ⁽²⁾.

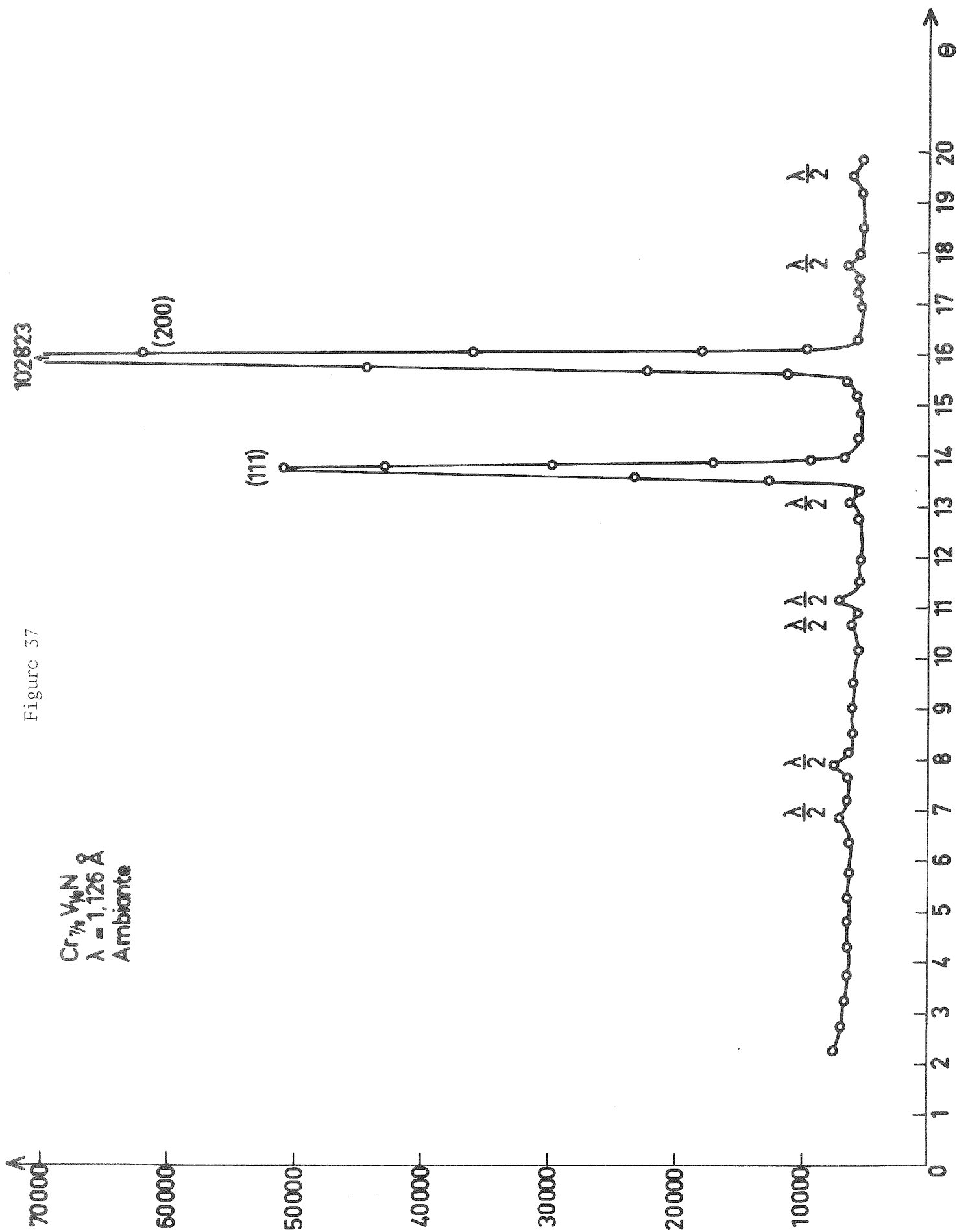


Figure 37

II - ETUDE A BASSE TEMPERATURE

Les diagrammes de diffraction de neutrons à 4,2 K obtenus pour $x = 0,4$ (figure (38)) et $x = 0,5$ sont identiques à ceux obtenus à la température ambiante et ne mettent en évidence aucune nouvelle raie d'origine magnétique. Ceci prouve que les composés $\text{Cr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{N}$ et $\text{Cr}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{N}$ ne présentent, à basse température, aucun ordre magnétique à longue distance.

Les solutions solides correspondant à $x < \frac{5}{16}$ présentent à basse température un ordre antiferromagnétique de quatrième espèce identique à celui observé dans CrN pur ($x = 0$). En effet, les diagrammes de diffraction de neutrons obtenus à 4,2 K (figures (39) (40) (41) et (42b)) mettent en évidence de nouvelles raies d'origine magnétique qui s'indexent dans une maille orthorhombique obtenue en doublant (suivant \vec{a}) la maille cristallographique dont le groupe d'espace est Pnmm.

Le vecteur de propagation du magnétisme est donc :

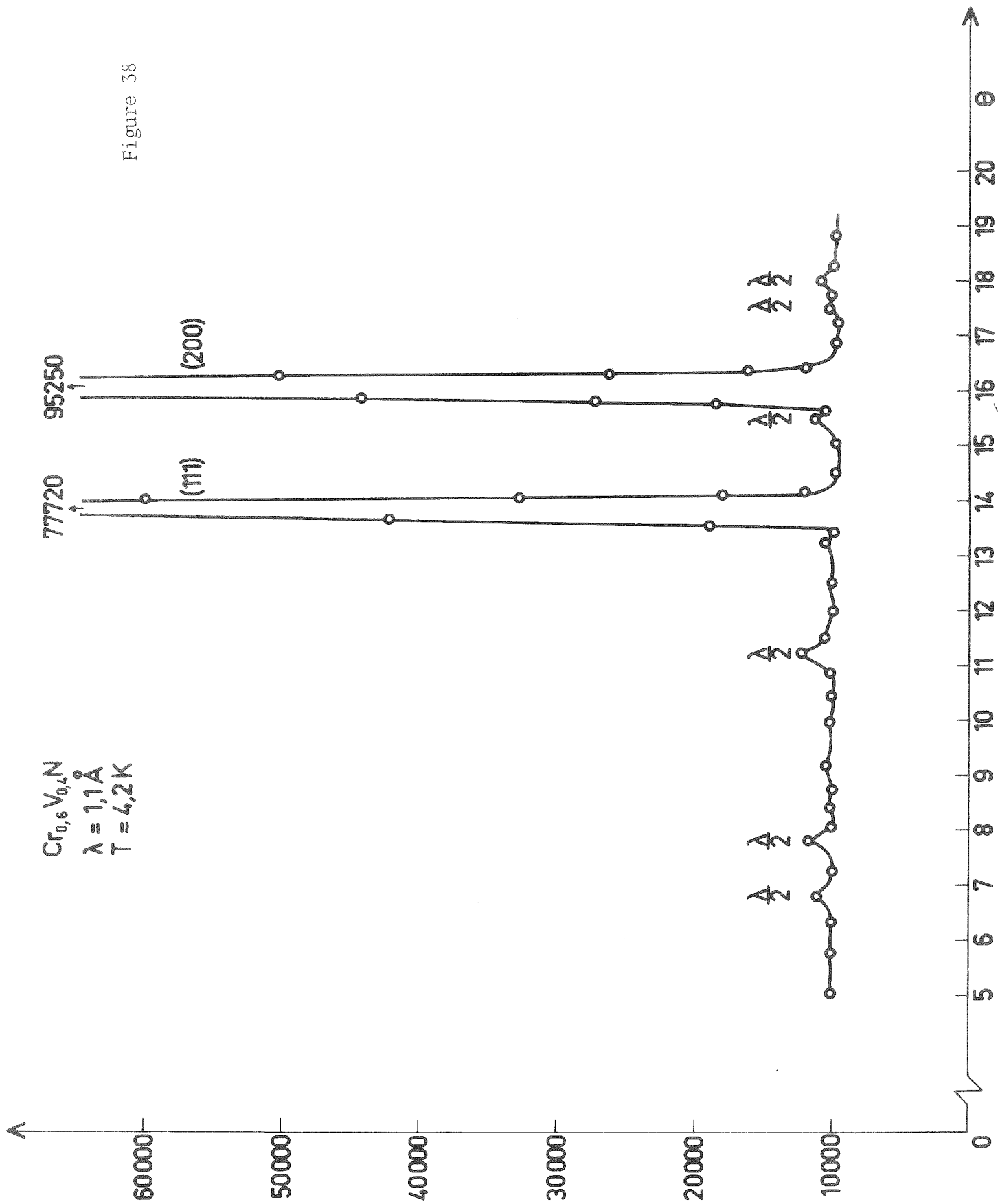
$$\vec{k} = \left[\frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right]$$

Les moments magnétiques élémentaires sont portés par le côté \vec{a} de la maille orthorhombique (3).

A l'aide des diagrammes différences nous avons calculé le moment magnétique moyen m (en supposant que tous les atomes métalliques, chrome ou vanadium, portent le même moment magnétique) et nous avons trouvé les valeurs résumées dans le tableau 13.

Tableau 13

x	0	$\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{5}{16}$
m (en μ_B)	2,4	2,18	1,91	1,46	1,05	0,5



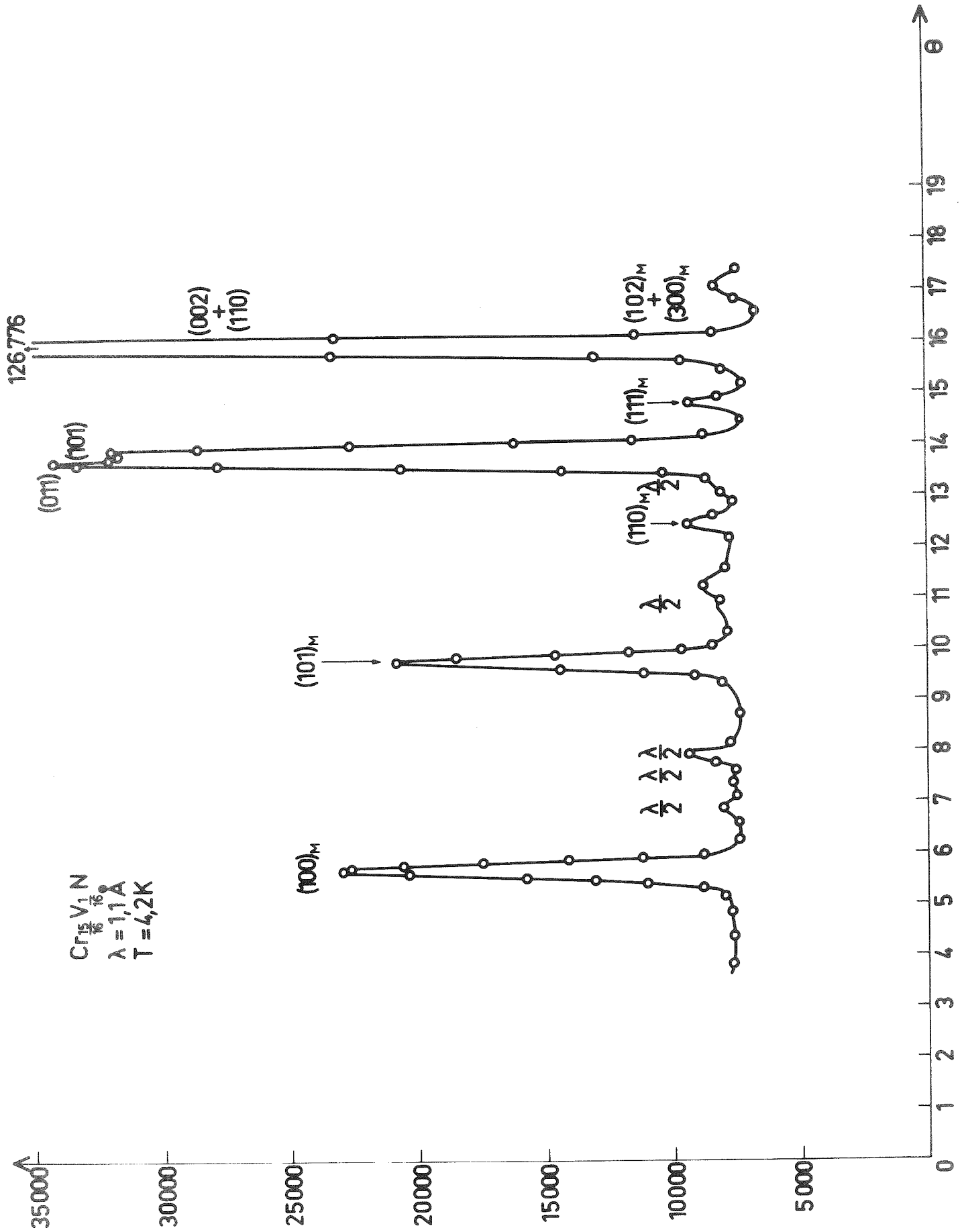


Figure 59

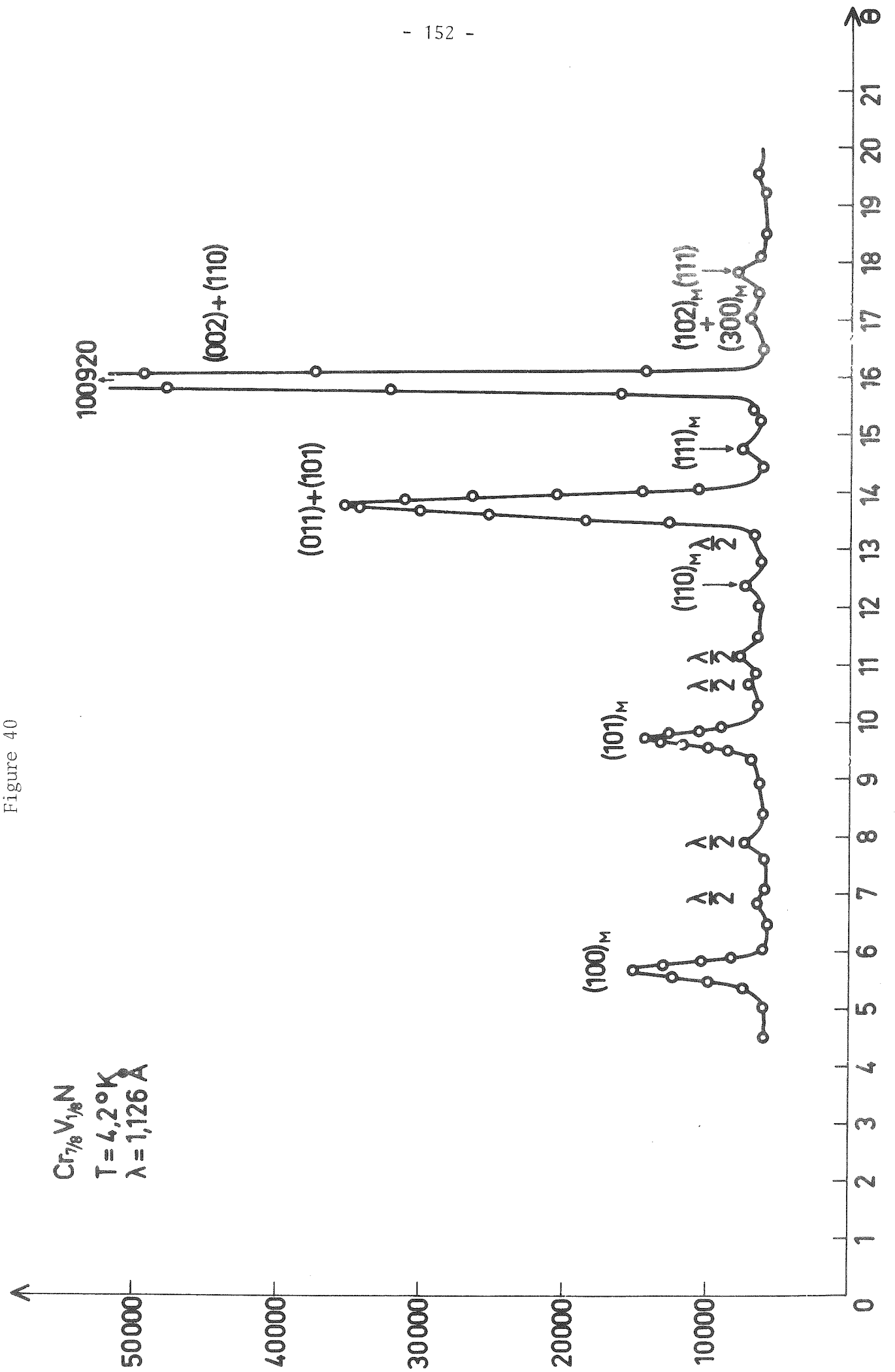


Figure 40

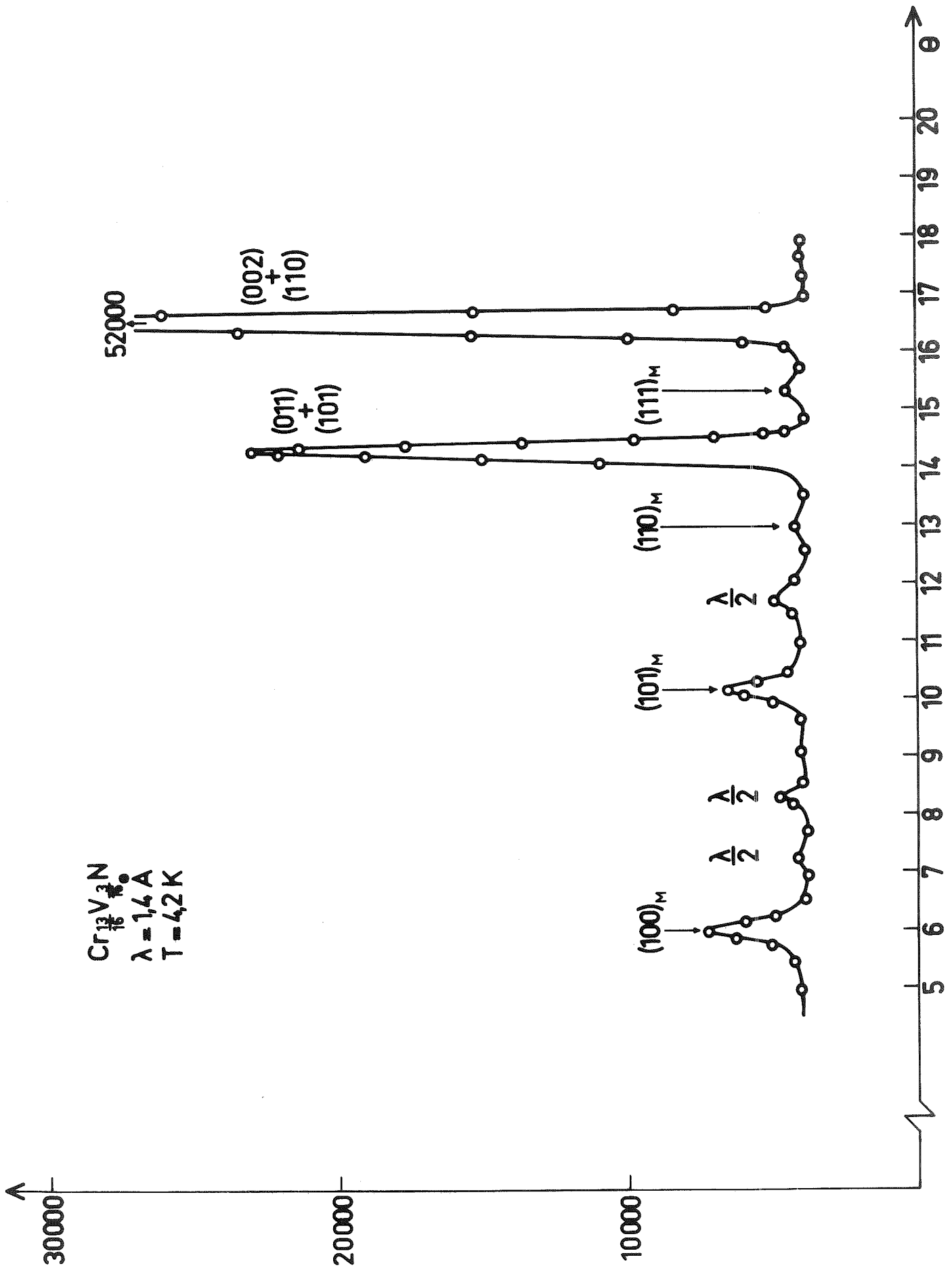


Figure 41

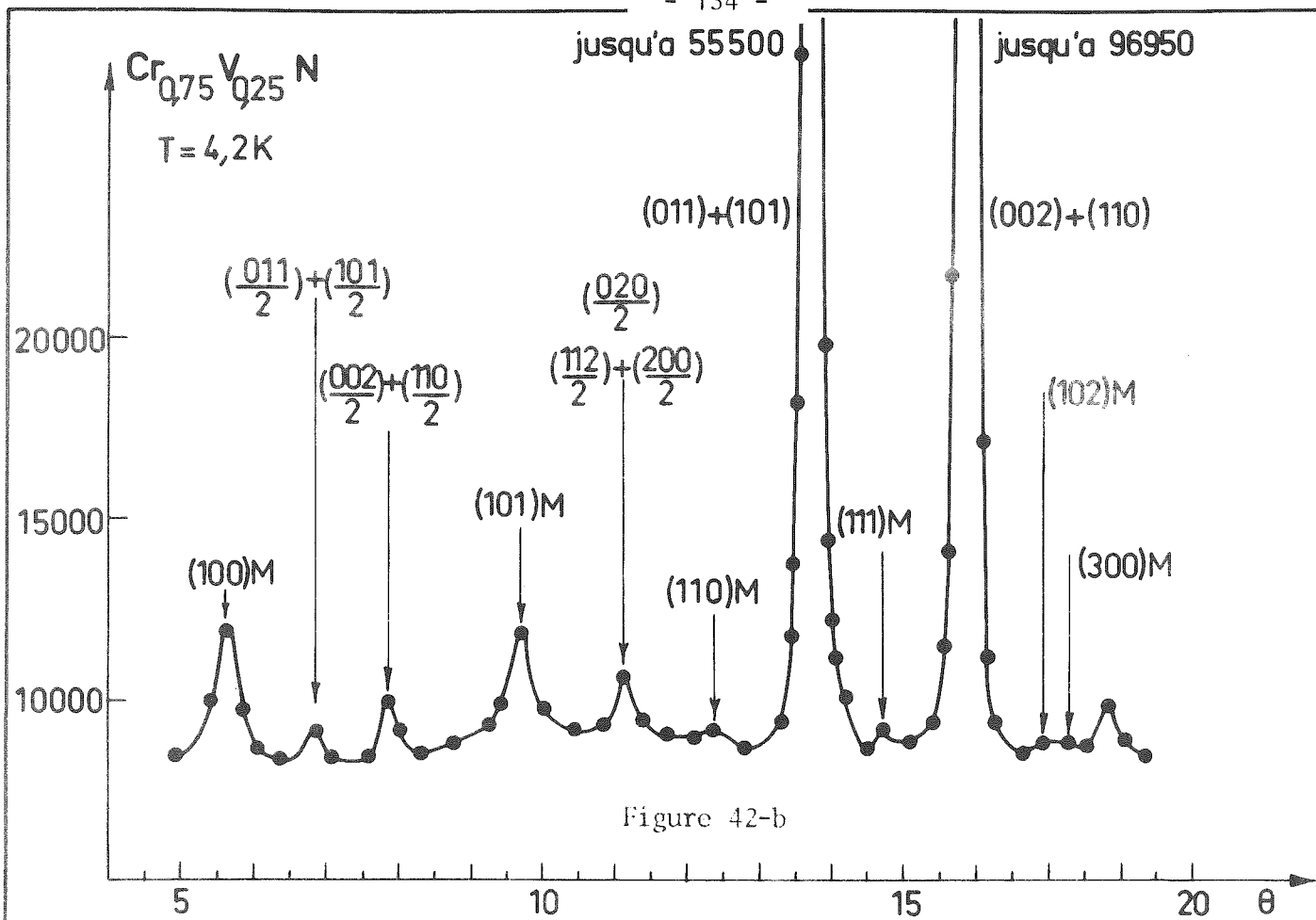


Figure 42-b

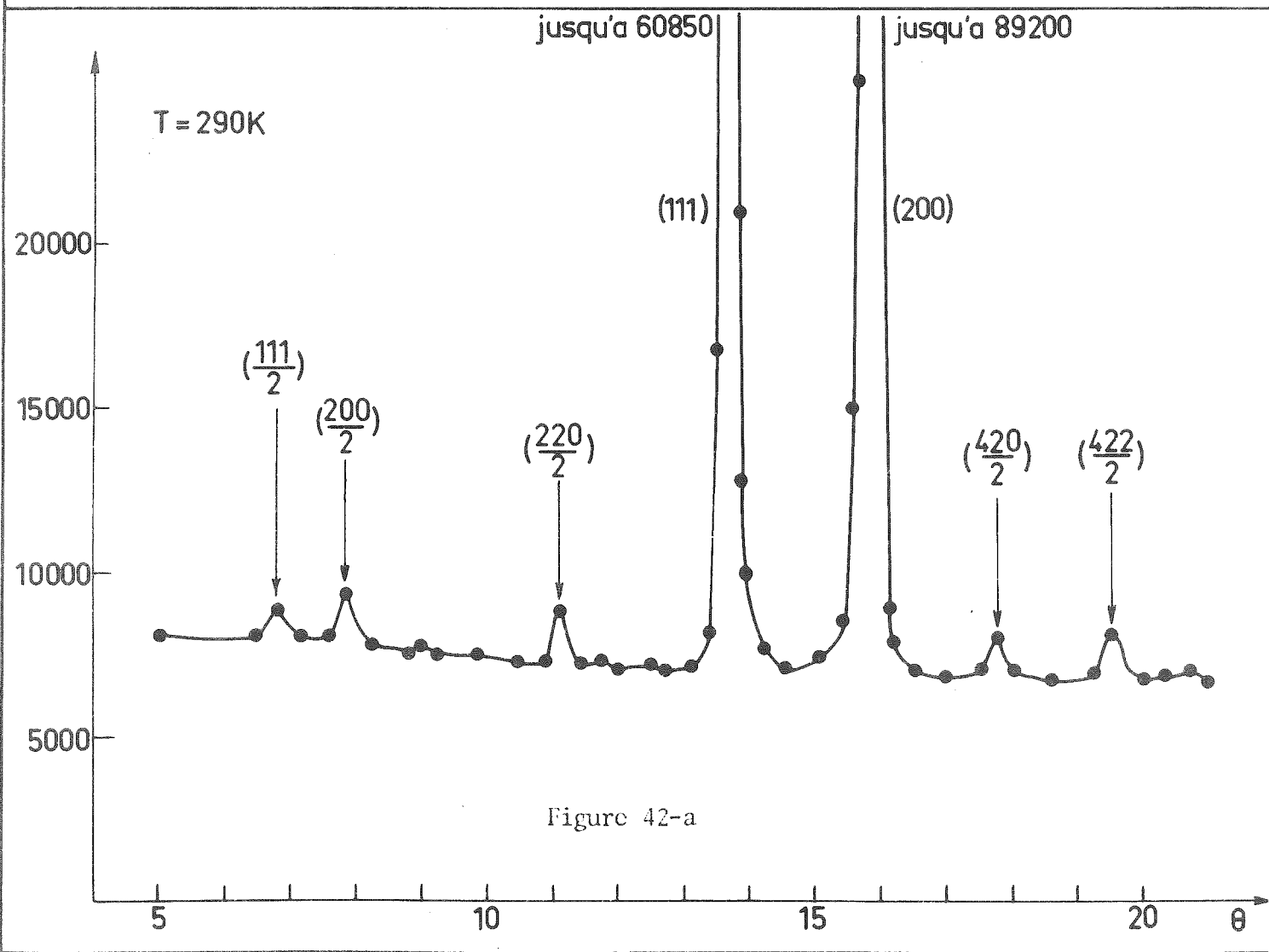


Figure 42-a

III - ETUDE A TEMPERATURE VARIABLE

Afin de suivre l'évolution de la structure magnétique des solutions solides en fonction de la température nous avons choisi d'étudier deux d'entre elles, $\text{Cr}_{7/8}\text{V}_{1/8}\text{N}$ et $\text{Cr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{N}$.

A l'aide d'un cryostat qui permet l'obtention des températures comprises entre 90 K et l'ambiante nous avons enregistré plusieurs diagrammes de diffraction de neutrons. L'ensemble de ces diagrammes nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

a - La structure antiferromagnétique de quatrième espèce se conserve jusqu'à la disparition de tout ordre magnétique à longue distance.

b - Le moment magnétique moyen m décroît en fonction de la température et ne présente aucune discontinuité.

Les figures 43 et 44 décrivent la variation du moment magnétique moyen en fonction de la température respectivement pour $x = \frac{1}{8}$ et $x = \frac{1}{4}$. Elles montrent que le moment magnétique s'annule à $T = 250$ K pour $x = \frac{1}{8}$ et $T = 225$ K pour $x = \frac{1}{4}$. Or ces deux températures sont égales aux températures de début de la déformation cristallographique T_D mesurées par diffraction de rayons X (voir chapitre III), ce qui indique que, comme dans le cas de CrN pur, l'ordre magnétique à longue distance s'accompagne, dans les solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$, d'une déformation cristallographique.

EN RESUME

Dans ce chapitre, nous avons étudié les solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ par diffraction de neutrons et nous avons montré que :

- pour $x \leq \frac{5}{16}$, les composés présentent un ordre antiferromagnétique de quatrième espèce identique à celui de CrN.

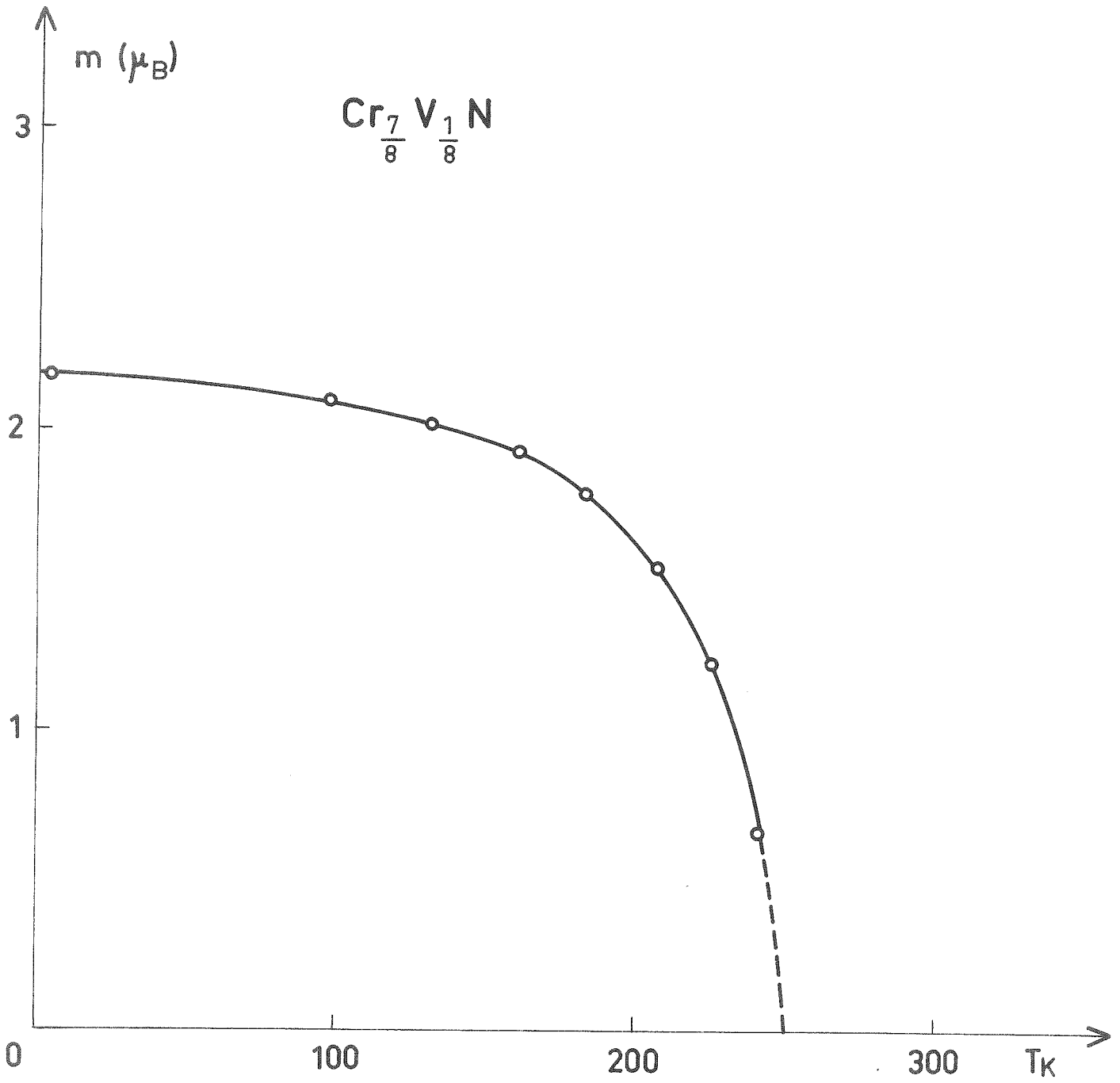


Figure 43

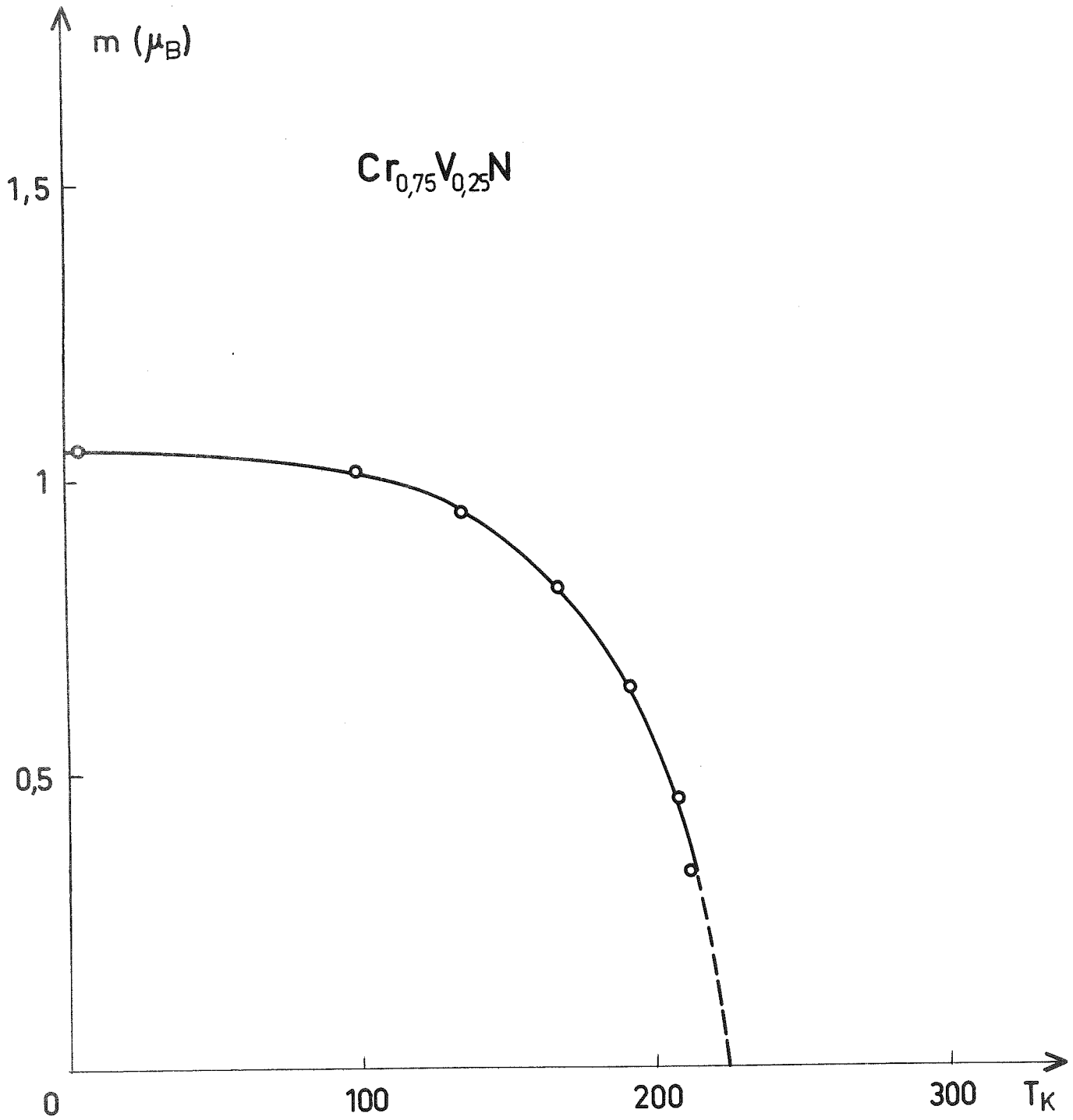


Figure 44

- pour $x \geq 0,4$, les composés ne présentent aucun ordre magnétique à longue distance.

- la température à laquelle apparaît l'ordre anti-ferromagnétique est confondue avec la température de début de la déformation cristallographique.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E V I I I

=====

- (1) P. LACOUR-GAYET, F. DUCASTELLE et P. COSTA
J. de Physique, 34, 1001 (1973)
- (2) M. NASR-EDDINE, E. F. BERTAUT, P. MOLLARD et J. CHAUSSY
Sol. State Communications, 13, 905 (1973)
- (3) M. NASR-EDDINE, E. F. BERTAUT, M. ROUBIN et J. PARIS
Conférence Internationale de Magnétisme, Moscou (1973)

CHAPITRE IX

=====

ETUDE DE LA TRANSITION

=====

DE PREMIER ORDRE OBSERVEE DANS CrN

=====

I - RAPPEL THERMODYNAMIQUE

Le potentiel thermodynamique (ou fonction de Gibbs)
s'écrit :

$$G = U - TS + PV - HM$$

où

- U = énergie interne
- T = température
- S = entropie
- P = pression
- V = volume
- H = champ magnétique
- M = aimantation

Si un système donné possède plusieurs phases (exemple de l'eau : solide, liquide et gaz), la phase la plus stable, à une température T et une pression P fixées, est celle qui correspond au potentiel thermodynamique G le plus faible.

Lorsque, à pression constante, et à une température T_c (température de transition), il y a passage (transition) d'une phase A à une phase B, nous avons :

$$G_A = G_B$$

Ehrenfest (1), par une analyse du théorème de Gibbs et une généralisation de la formule de Clapeyron, a proposé une classification thermodynamique des transitions :

une transition est de $n^{\text{ième}}$ ordre si les dérivées partielles de G d'ordre n , et d'ordre supérieur, sont discontinues.

I - 1 - TRANSITION DE PREMIER ORDRE

Toutes les dérivées partielles de premier ordre sont discontinues. Ainsi, une transition de premier ordre peut être caractérisée, entre autres, par :

- une discontinuité du volume spécifique,
- une discontinuité de la compressibilité isotherme,
- une discontinuité de l'aimantation,
- une chaleur latente L_{AB} donnée par la formule classique de Clapeyron

$$\frac{dT}{dP} = T \frac{V_A - V_B}{L_{AB}}$$

D'autre part, les transitions de premier ordre s'accompagnent, en général, par un phénomène d'hystérésis thermique.

I - 2 - TRANSITION DU DEUXIEME ORDRE

Si les dérivées partielles premières de G restent, comme G , parfaitement continues et les dérivées partielles secondes présentent des discontinuités, la transition serait du second ordre.

Une telle transition est caractérisée, entre autres, par :

- l'absence d'une chaleur latente L_{AB}
- une discontinuité de la chaleur spécifique C_p (et C_v)
- une discontinuité du coefficient de dilatation α

La formule de Clapeyron prend ici une forme indéterminée. Elle est remplacée par l'équation de Clapeyron généralisée :

$$\frac{dT}{dP} = T V \frac{\alpha_B - \alpha_A}{C_{pB} - C_{pA}}$$

La classification d'Ehrenfest prévoit des transitions de troisième ordre (et d'ordre supérieur) mais en réalité une telle transition n'a guère été observée. C'est là, d'ailleurs, une des critiques de la classification d'Ehrenfest.

Néanmoins, cette classification ne tient pas compte de la nature physique des transitions. Si les transitions électroniques (isolant-métal, par exemple) sont souvent de premier ordre, les transitions magnétiques sont, dans certains cas, de premier ordre et dans d'autres cas de second ordre.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les transitions magnétiques de premier ordre. Nous citons le modèle électronique de Blum ⁽²⁾, le modèle d'inversion d'échange de Kittel ⁽³⁾ et le modèle "magnétoélastique" de Bean et Rodbell ⁽⁴⁾.

II - ETUDE DE LA TRANSITION OBSERVEE DANS CrN

II - 1 - DONNEES EXPERIMENTALES

L'ensemble des études expérimentales nous permet de remarquer que la transition magnétique observée dans CrN s'accompagne :

- d'une discontinuité de l'aimantation ⁽⁵⁾ (figure (35))

- d'une discontinuité du volume ⁽⁶⁾ (figure (19)),
- d'une chaleur latente ⁽⁷⁾ (figure (45)),
- d'une hystérésis thermique ⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾.

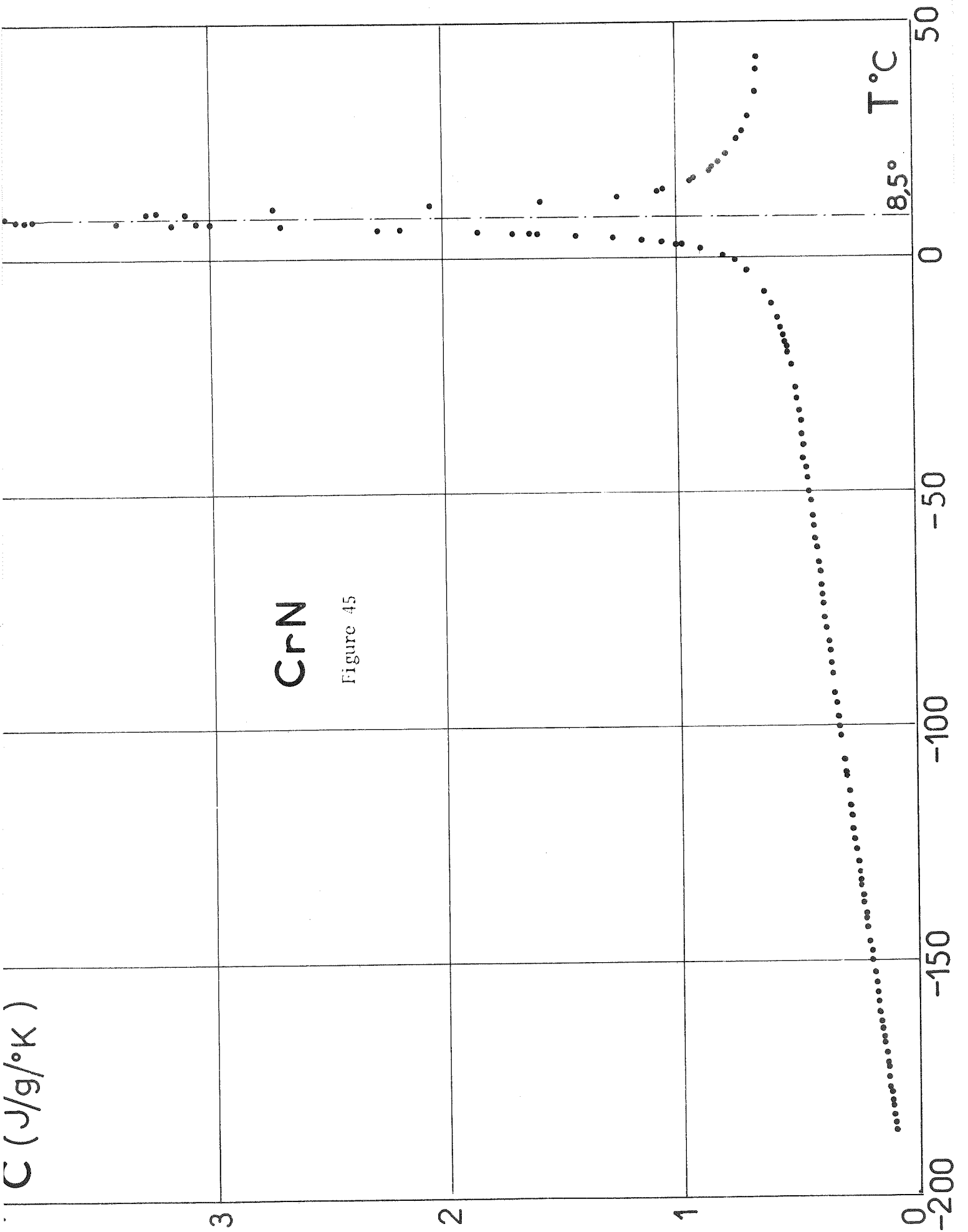
La transition est probablement de premier ordre. Afin de connaître l'origine physique de cette transition, nous avons proposé un modèle "magnétoélastique" ⁽⁵⁾ obtenu à partir du modèle de Bean et Rodbell ⁽⁴⁾ en tenant compte du déplacement atomique observé, dans CrN, à basse température $T < T_N$.

II - 2 - ASPECT PHYSIQUE DU MODELE

Le traitement ordinaire des transitions ordre-désordre magnétique consiste à considérer les interactions entre les moments magnétiques comme des fonctions indépendantes des distances interatomiques. A basse température, il existe une plus ou moins complète aimantation ou bien un parfait ordre magnétique à longue distance. Quand la température croît, les vibrations thermiques tendent à détruire cet ordre et l'aimantation décroît. L'aimantation est décrite par la fonction de Brillouin et s'annule à la température d'ordre sans aucune discontinuité. C'est une transition du second ordre.

En réalité, les coefficients d'échange dépendent des distances interatomiques et par suite l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance est, en grande partie, liée à une distorsion (y compris la dilatation thermique) du réseau cristallin. Le traitement de Bean et Rodbell ⁽⁴⁾ tient compte de cette réalité.

L'énergie libre du système peut être, alors, abaissée par la distorsion du réseau dans le sens de l'accroissement de la température d'ordre ⁽⁴⁾⁽⁹⁾. La distorsion du réseau introduit dans l'énergie libre un terme qui contribue à l'augmenter. Ainsi la température d'ordre est déterminée par un compromis entre l'énergie d'échange et l'énergie élastique due à la distorsion. Dans le cas d'une transition ordre-désordre magnétique, le couplage magnéto-



CrN

Figure 45

élastique peut, parfois, altérer le caractère de la transition et en particulier si ce couplage est assez grand, une transition de premier ordre peut avoir lieu ⁽⁴⁾(9).

Ceci s'explique par le fait que la distorsion tend à stabiliser l'ordre magnétique jusqu'aux températures supérieures à T_0 , température à laquelle l'ordre magnétique devait disparaître si le cristal était rigide (ne se dilatait pas). L'accroissement de la température diminue progressivement la distorsion (et l'aimantation) jusqu'à une certaine température T_c où la distorsion ne peut plus diminuer sans s'annuler brusquement : l'énergie libre de la phase désordonnée devient inférieure à celle de la phase ordonnée.

Il est à noter que la dilatation thermique n'est pas la seule forme de déformation rencontrée en physique du solide. Le changement de structure présente une remarquable distorsion cristalline qui peut être, dans de nombreux cas, le facteur décisif dans la stabilisation de l'ordre magnétique à basse température.

II - 3 - MODELE PROPREMENT DIT

Le modèle proposé par Bean et Rodbell ⁽⁴⁾ s'avère insuffisant pour expliquer la transition observée dans CrN. En effet, dans l'application de ce modèle, d'autres auteurs ⁽¹⁰⁾ ont signalé quelques difficultés : elles seraient liées à l'existence d'une anisotropie rendant difficile le calcul des paramètres introduits par Bean et Rodbell.

Afin de bien comprendre ce problème, notons le caractère dynamique du modèle de Bean et Rodbell où une distorsion (au sens de dilatation ou de compression) se produit d'une manière isotrope sans créer de déplacements particuliers d'atomes (ou de plans réticulaires). Or dans CrN, l'apparition de nouvelles raies dans les diagrammes de rayons X à basse température ⁽⁶⁾ montre clairement l'existence de déplacements d'atomes suivant l'axe des x. Nous avons pensé que, sans avoir à renoncer au caractère dynamique,

l'introduction du déplacement (anisotrope) d'atomes peut traduire cette anisotropie de déformation et résoudre les difficultés de l'interprétation.

Remarquons que deux moments de même signe sont toujours séparés par une même distance ($d_2 \approx b$) et deux moments de signe opposé sont séparés par une autre équidistance ($d_1 \approx a$) (voir figure (33)). Un calcul simple et immédiat nous a permis (chapitre VI) d'écrire :

$$\Delta x = \frac{b^2 - a^2}{2a^2} \approx \frac{b - a}{a} = \frac{d_2 - d_1}{a} \quad (\text{IX-1})$$

D'autre part les angles de superéchange Cr-N-Cr dépendent aussi de Δx ; en effet, si nous appelons $\phi^{+-} = \phi^{-+}$ l'angle de superéchange Cr-N-Cr entre deux moments premiers voisins et anti-parallèles, et $\phi^{++} = \phi^{--}$ l'angle de superéchange entre deux moments premiers voisins parallèles, nous avons :

$$\text{tg } \frac{\phi^{+-}}{2} = 1 - \frac{b - a}{b} \approx 1 - \Delta x \quad (\text{IX-2})$$

et

$$\text{tg } \frac{\phi^{++}}{2} = 1 + \frac{b - a}{a} = 1 + \Delta x \quad (\text{IX-3})$$

Ces deux équations, jointes à (IX-1) montrent l'important rôle que joue le déplacement atomique dans la stabilisation de la configuration magnétique observée dans CrN.

Dans le calcul, nous prenons, comme paramètre susceptible de décrire le déplacement atomique, la quantité :

$$\xi = \frac{d_2 - d_1}{a}$$

qui est égale à Δx .

Nous travaillerons dans l'approximation du champ moléculaire qui s'écrit :

$$\vec{H}_i = - n^{\pm} \left(\vec{M}_i + \epsilon \sum_{j \neq i} \vec{M}_j^{\pm} \right) \quad (\text{IX-4})$$

où \vec{M}_i et \vec{M}_j sont respectivement les aimantations dans les sous-réseaux i et j. Le signe \pm exprime que le moment $\vec{M}_{i,j}$ a, ou non, le même signe que le moment central (situé au point où l'on calcule \vec{H}_i).

II - 3 - a - Calcul de la variation de la température de transition T_N avec la pression

Notre principale hypothèse est de considérer que le coefficient de champ moléculaire n^\pm dépend de la distorsion du réseau et s'écrit sous la forme :

$$n^\pm = n_0 + \omega \frac{\delta n}{\delta \omega} \pm \frac{\delta n}{\delta \xi} \xi \quad (\text{IX-5})$$

avec $\omega = \frac{(V - V_0)}{V_0}$; V et V_0 sont respectivement les volumes à T K et à zéro degré K.

$$\frac{\delta n}{\delta \omega} = - \frac{1}{K} \frac{\delta n}{\delta P} \quad (\text{IX-6})$$

K et P sont respectivement la compressibilité isotherme et la pression.

La température de Néel s'écrit, C étant la constante de Curie,

$$T_N = \frac{C}{12} (2n^+ - n^-) \quad (\text{IX-7})$$

Nous négligeons dans cette expression la contribution des premiers voisins qui est de l'ordre de $\frac{\delta n}{\delta \xi} \epsilon \xi$.

D'autre part, si nous considérons $n^+ = n^- = n$, nous obtenons l'expression de T_N , généralement donnée pour la structure de quatrième espèce :

$$T_N = \frac{nC}{12} \quad (\text{IX-8})$$

Grâce aux équations (IX-5) et (IX-7), nous pouvons écrire :

$$\boxed{T_N = T_0 (1 + \beta\omega + \lambda\xi)} \quad (\text{IX-9})$$

avec

$$\beta = - \frac{1}{KT_0} \frac{dT_N}{dP} \quad (\text{IX-10})$$

et

$$T_0 = \frac{n_0 C}{12} \quad (\text{IX-11})$$

L'hypothèse de Bean et Rodbell peut être retrouvée en faisant $\xi = 0$.

L'énergie de Gibbs par gramme à pression nulle et pour un système de spin j , s'écrit ^{(4) (5) (11)} :

$$\begin{aligned} G = & - \frac{3}{2} \frac{j}{j+1} N k T_N \sigma^2 + \frac{1}{2K} \omega^2 V_0 - T S_r \\ & - N k T \left[\ln(2j+1) - \frac{3}{2} \frac{j}{j+1} \sigma^2 - \frac{9}{20} \frac{[(2j+1)^4 - 1]}{[2(j+1)]^4} \sigma^4 + \dots \right] \\ & + \gamma\xi + A \xi^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{IX-12})$$

La quantité $\gamma\xi + A \xi^2$ est la partie anisotrope de l'énergie élastique, négligée dans le modèle de Bean et Rodbell. Le coefficient γ est identiquement nul car si l'on change ξ en $-\xi$ on retrouve la même structure et, par suite, la même énergie élastique ; le paramètre A peut dépendre de la pression et de la température.

Dans l'équation (IX-12), nous avons :

k = constante de Boltzmann

$$\sigma = \frac{M}{M_S}$$

M = moment du chrome à la température T

M_S = moment du chrome à saturation ($T = 0$ K)

$S_r = C_V \ln T + \frac{\alpha}{K} (V - V_0)$ = entropie du réseau

N = nombre de moments magnétiques par gramme
 = coefficient de dilatation
 C_V = chaleur spécifique à volume constant
 T = température en degré Kelvin

En remplaçant dans (IX-12), T_N par l'expression (IX-9) et en minimisant G par rapport au volume V , nous obtenons :

$$\omega = \frac{3}{2} \frac{j}{j+1} N k K T_0 \beta \sigma^2 \frac{1}{V_0} + \alpha T \quad (\text{IX-13})$$

Si V_1 et V_2 sont les volumes à la température de transition, respectivement aux deux états paramagnétique et antiferromagnétique, nous pouvons écrire :

$$\omega_1 = \frac{V_1 - V_0}{V_0} = \alpha_1 T \quad (\text{IX-14})$$

$$\omega_2 = \frac{V_2 - V_0}{V_0} = \frac{3}{2} \frac{j}{j+1} \frac{N k K T_0 \beta}{V_0} \sigma^2 + \alpha_2 T \quad (\text{IX-15})$$

et

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_1 - \omega_2 \\ &= - \frac{3}{2} \frac{j}{j+1} \frac{N k K T_0 \beta}{V_0} \sigma^2 + (\alpha_1 - \alpha_2) T \end{aligned} \quad (\text{IX-16})$$

où α_1 et α_2 sont les coefficients de dilatation volumique respectivement aux états paramagnétique et antiferromagnétique à condition de corriger α_2 de la contribution magnétique pour ne conserver que la contribution du réseau.

Des équations (IX-10) et (IX-16) nous déduisons :

$$\frac{dT_N}{dP} = - K T_0 \beta = \frac{\omega + (\alpha_2 - \alpha_1) T}{\frac{3}{2} \frac{j}{j+1} N k \sigma^2} V_0 \quad (\text{IX-17})$$

A l'aide d'une température de Debye $\theta_D = 620$, obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique de Chaussy et ses collaborateurs ⁽⁷⁾ et de Lacour-Gayet et ses collaborateurs ⁽¹⁵⁾,

nous avons interpolé la courbe de la dilatation du cristal paramagnétique jusqu'à zéro K (figure (19)). Nous avons trouvé un volume de la maille cubique égal à $v_0 = 70,815 \text{ \AA}^3$.

En remplaçant dans (IX-17), V_0 , $\omega = 0,56 \cdot 10^{-2}$ et $\sigma = 0,93$ par leur valeurs respectives et en négligeant, en première approximation $(\alpha_2 - \alpha_1)T$ devant ω , nous obtenons :

$$\frac{dT_N}{dP} = 0,89 \cdot 10^{-9} \text{ degré cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$$

cette valeur est voisine des résultats expérimentaux $0,74 \cdot 10^{-9}$ et $0,85 \cdot 10^{-9}$ obtenus respectivement par Browne et al. ⁽¹⁰⁾ et Bloch et al. ⁽⁸⁾.

D'autre part, en donnant à $\frac{dT_N}{dP}$ sa valeur expérimentale obtenue par Bloch et al. à l'aide du même échantillon ($0,85 \cdot 10^{-9}$) et en prenant $\alpha_1 = 2,19 \cdot 10^{-5}$ (affiné pour $T = \infty$), nous avons calculé α_2 et trouvé :

$$\alpha_2 = 2,1 \cdot 10^{-5}$$

II - 3 - b - Détermination de β et de T_0

Afin de calculer les constantes β et T_0 introduites dans l'équation (IX-9), nous allons nous servir de la loi de Curie-Weiss qui régit la susceptibilité magnétique à haute température ⁽⁸⁾ :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{(IX-18)}$$

θ est la température de Curie asymptotique, que, par analogie avec l'expression (IX-9), nous écrivons sous la forme :

$$\theta = \theta_0 (1 + \beta\omega) = \theta_0 (1 + \alpha_1 \beta T) \quad \text{(IX-19)}$$

indépendante de λ car il n'y a pas de déplacement d'atomes à l'état paramagnétique ($\xi = 0$). La susceptibilité (IX-18) s'écrit alors :

$$\chi = \frac{C^*}{T - \theta^*} \quad \text{(IX-20)}$$

où C^* et θ^* sont les quantités mesurables ⁽¹¹⁾ :

$$C^* = \frac{C}{1 - \alpha_1 \beta \theta_0} \quad (\text{IX-21})$$

$$\theta^* = \frac{\theta_0}{1 - \alpha_1 \beta \theta_0} \quad (\text{IX-22})$$

En utilisant la valeur théorique de $C = 2,02 \cdot 10^{-2}$ pour un gramme de CrN ayant un moment magnétique par atome du chrome égal à $2,4 \mu_B$, et les valeurs expérimentales de $C^* = 3,19 \cdot 10^{-2}$ et $\theta^* = -2600$, nous tirons des équations (IX-21) et (IX-22) les valeurs :

$$\beta = -10,26$$

$$\theta_0 = -1641 \text{ K}$$

Cette valeur de θ_0 est voisine de celle (-1650) trouvée par Chaussy et al. ⁽⁷⁾ par une méthode légèrement différente.

Admettant une valeur de la compressibilité isotherme :

$$K = 6,33 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$$

que nous avons tirée de la courbe empirique de compressibilités isothermes des solides, proposée par Plendl et al. ⁽¹²⁾, nous aurons, d'après l'équation (IX-17) :

$$T_0 = -\frac{1}{K\beta} \frac{dT_N}{dP} = 141 \text{ K}$$

II - 3 - c - Interprétation de la transition

En minimisant l'énergie de Gibbs G par rapport à ξ , nous obtenons :

$$\frac{\lambda}{A} = \frac{1}{0,9 N k T_0 \sigma^2} \xi \quad (\text{IX-23})$$

Avec les valeurs de β , T_0 , $\omega_2 = -0,32 \cdot 10^{-2}$ et $T_N = 285$ K, l'équation (IX-9) donne :

$$\lambda = 0,99 \frac{1}{\xi} \quad (\text{IX-24})$$

Remplaçons dans l'équation (IX-12) ω et ξ par leurs valeurs respectives données par les expressions (IX-13) et (IX-23) et développons G en fonction de σ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{G_{\min}}{N k T_0} = & - \frac{T}{T_0} \left[\text{Ln} (2j + 1) + \frac{S_r}{Nk} \right] \\ & + \frac{3}{2} \frac{j}{j+1} \left(\frac{T}{T_0} - 1 - \alpha T \right) \sigma^2 \\ & + \frac{9}{20} \frac{(2j+1)^4 - 1}{[2(j+1)]^4} \left(\frac{T}{T_0} - \eta_j \right) \sigma^4 + \dots \end{aligned} \quad (\text{IX-25})$$

avec

$$\eta_j = \frac{5}{2} \frac{[4j(j+1)]^2}{(2j+1)^4 - 1} N k K T_0 \left(\frac{\beta^2}{V_0} + \frac{\lambda^2}{KA} \right) \quad (\text{IX-26})$$

Des équations (IX-23), (IX-24) et (IX-26), jointes aux valeurs expérimentales, nous déduisons pour $j = \frac{3}{2}$:

$$\eta_{3/2} = 2,94$$

Bean et Rodbell ⁽⁴⁾ ont montré que la transition est du premier ordre si le coefficient de σ^4 devient négatif à la température T. Pour cela, il faut que η_j , paramètre essentiel dans la théorie de Bean et Rodbell, soit plus grand que l'unité (dans le cas où η_j est plus petit que l'unité, la transition serait du second ordre).

La valeur de η_j pour $j = \frac{3}{2}$ rend négatif le coefficient de σ^4 :

$$\frac{T_N}{T_0} - \eta_{3/2} = -0,9$$

à la température de transition.

Remarquons que la quantité $\frac{\lambda^2}{KA}$ dans (IX-26) ne dépend pas du paramètre ξ ; le module de celui-ci n'a donc aucune influence sur la valeur du paramètre η .

En négligeant l'énergie de déplacement $A \xi^2$ (modèle de Bean et Rodbell), on aurait obtenu $\eta = 0,13$, ce qui pourrait expliquer les difficultés rencontrées par d'autres auteurs dans l'interprétation d'une transition dont la nature, de premier ordre, est évidente par ailleurs.

Le modèle que nous venons de proposer suppose que les moments magnétiques sont essentiellement localisés. L'étude par diffraction de neutrons a confirmé cette supposition et a donné un moment de chrome égal à $2,4 \mu_B$. La réduction de spin observée est, donc, de 20 %, du même ordre de grandeur que dans LaCrO_3 ⁽¹³⁾ et s'explique par la covalence ⁽¹⁴⁾.

II - 3 - d - Calcul de la chaleur latente de la transformation

Le caractère de premier ordre de la transition nous permet d'utiliser la formule de Clapeyron. Nous avons :

$$L_{AB} = T_N (V_A - V_B) \frac{1}{\frac{dT_N}{dP}} \quad (\text{IX-27})$$

En remplaçant T_N , $V_A - V_B$ et $\frac{dT_N}{dP}$ par leurs valeurs respectives, nous trouvons :

$$L_{AB} = 29 \text{ j/gramme}$$

Cette valeur est égale à celle (29 j/gramme) trouvée par Chaussy et al. ⁽⁷⁾ et proche de celle (37 j/gramme) calculée par Browne et al. ⁽¹⁰⁾.

II - 3 - e - Signification physique du paramètre A

Dans l'équation (IX-12), la quantité $\frac{1}{2K} \omega^2 V_0$ représente l'énergie élastique isotrope. Si nous écrivons la partie

anisotrope A ξ de l'énergie élastique sous la même forme que l'énergie isotrope, nous obtenons :

$$A \xi^2 = \frac{1}{2K'} \xi^2 V_0 \quad (\text{IX-28})$$

Le paramètre ξ étant, comme ω , sans dimensions, la constante K' a donc les dimensions d'une compressibilité isotherme.

En remplaçant, dans (IX-23) et (IX-24), A par $\frac{1}{2K'} V_0$, et en prenant ξ comme égal au déplacement effectif des atomes ($\xi = \Delta x = 0,031$), nous obtenons :

$$K' = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$$

Cette valeur est inférieure à K d'environ 10 %. Ceci nous amène à considérer K' comme étant probablement la compressibilité isotherme de CrN antiferromagnétique.

RESUME

Dans ce chapitre, et à l'aide de l'hypothèse d'un cristal non rigide, nous avons calculé l'expression théorique de la variation de la température de Néel en fonction de la pression ; elle fait intervenir les coefficients de dilatation volumique, la discontinuité du volume et celle de l'aimantation. Nos mesures aux rayons X et aux neutrons de ces quantités conduisent à une valeur numérique de $\frac{dT_N}{dP} = 0,89 \cdot 10^{-9} \text{ degré cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$, qui est en bon accord avec les déterminations directes sous pression variable.

Grâce à l'introduction d'une énergie anisotrope de déformation, nous avons proposé une généralisation du modèle de Bean et Rodbell et justifié théoriquement la nature de premier ordre de la transition (négativité, à la transition, du coefficient de σ^4 dans l'expression de G).

La formule de Clapeyron, jointe aux valeurs numériques que nous possédons, nous a permis de calculer la chaleur latente de la transformation : $L_{AB} = 29$ j/gramme.

Enfin, nous avons proposé une méthode de calcul de la compressibilité isotherme dans la phase magnétiquement ordonnée. Nous avons trouvé une valeur, $K' = 5,6 \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$, légèrement inférieure à celle de la phase paramagnétique.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E I X

=====

- (1) P. EHRENFEST
Proc. Amst., 36, 153 (1933) ou
Leiden Comm. Suppl., 75 b (1933)
- (2) M. BLUM
Phys. Rev., 141, 517 (1966)
- (3) C. KITTEL
Phys. Rev., 120, 335 (1960)
- (4) C. P. BEAN et D. S. RODBELL
Phys. Rev., 126, 104 (1962)
- (5) M. NASR-EDDINE et E. F. BERTAUT
Sol. State Comm., 9, 717 (1971)
- (6) M. NASR-EDDINE, F. SAYETAT et E. F. BERTAUT
C. R. Acad. Sc. Paris, 269, 574 (1969)
- (7) J. CHAUSSY, R. GEORGES, P. MOLLARD et J. VOIRON
Conférence Internationale de Magnétisme, Grenoble (1970)
Journal de Physique, 32, C1, 977 (1971)
- (8) D. BLOCH, P. MOLLARD et J. VOIRON
C. R. Acad. Sc. Paris, 269, 553 (1969)

- (9) L. PAL
Acta Physica Acad. Sci. Hungaricae, 27, 47 (1969)
- (10) J. D. BROWN, T. MILLS, A. J. DEMPSTER et R. STREET
Conférence Internationale de Magnétisme, Grenoble (1970)
Journal de Physique, 32, C1, 974 (1971)
- (11) R. W. DE BLOIS et D. S. RODBELL
Phys. Rev., 130, 1347 (1963)
- (12) J. N. PLENDL et P. J. M. GIELISSE
Colloque International sur les Propriétés Physiques des
Solides sous Pression, C.N.R.S., N° 188, p. 423
- (13) R. NATHANS, G. WILL et D. E. COX
Proc. Int. Conf. Mag., p. 327, Nottingham (1964)
- (14) J. HUBBARD et W. MARSHALL
Proc. Phys. Soc., 86, 561 (1965)
- (15) P. LACOUR-GAYET, F. DUCASTELLE et P. COSTA
Journal de Physique, 34, 1001 (1973)

CHAPITRE X

=====

ANALYSE DES TRANSITIONS OBSERVEES

=====

DANS LES COMPOSES $Cr_{1-x}V_xN$

=====

I - SITUATION EXPERIMENTALE ET DISCUSSION PRELIMINAIRE

L'étude, par diffraction de rayons X, de l'ensemble des solutions solides $Cr_{1-x}V_xN$, nous a montré que, pour $x \leq \frac{5}{16}$, une déformation orthorhombique de la maille cristalline commence à s'installer au-dessous d'une température T_D (propre à chacun des composés). La figure (46) montre la décroissance linéaire de T_D en fonction de x ⁽¹⁾.

L'étude par diffraction de neutrons nous a permis de montrer que, seuls les composés qui se déforment à basse température ($T < T_D$) présentent un ordre magnétique à longue distance ⁽¹⁾. L'étude à température variable, de quelques composés, nous a indiqué que la température (du début) de l'établissement de l'ordre magnétique ⁽²⁾ est confondu avec T_D . La figure (47) montre que T_D est une fonction linéaire de la quantité $m(m+1)$, m étant le moment magnétique moyen mesuré par diffraction de neutrons à 4,2 K. Ceci montre que la relation :

$$\frac{T_D}{m} = \frac{T_N(\text{CrN})}{m(\text{CrN})} \quad (\text{X-1})$$

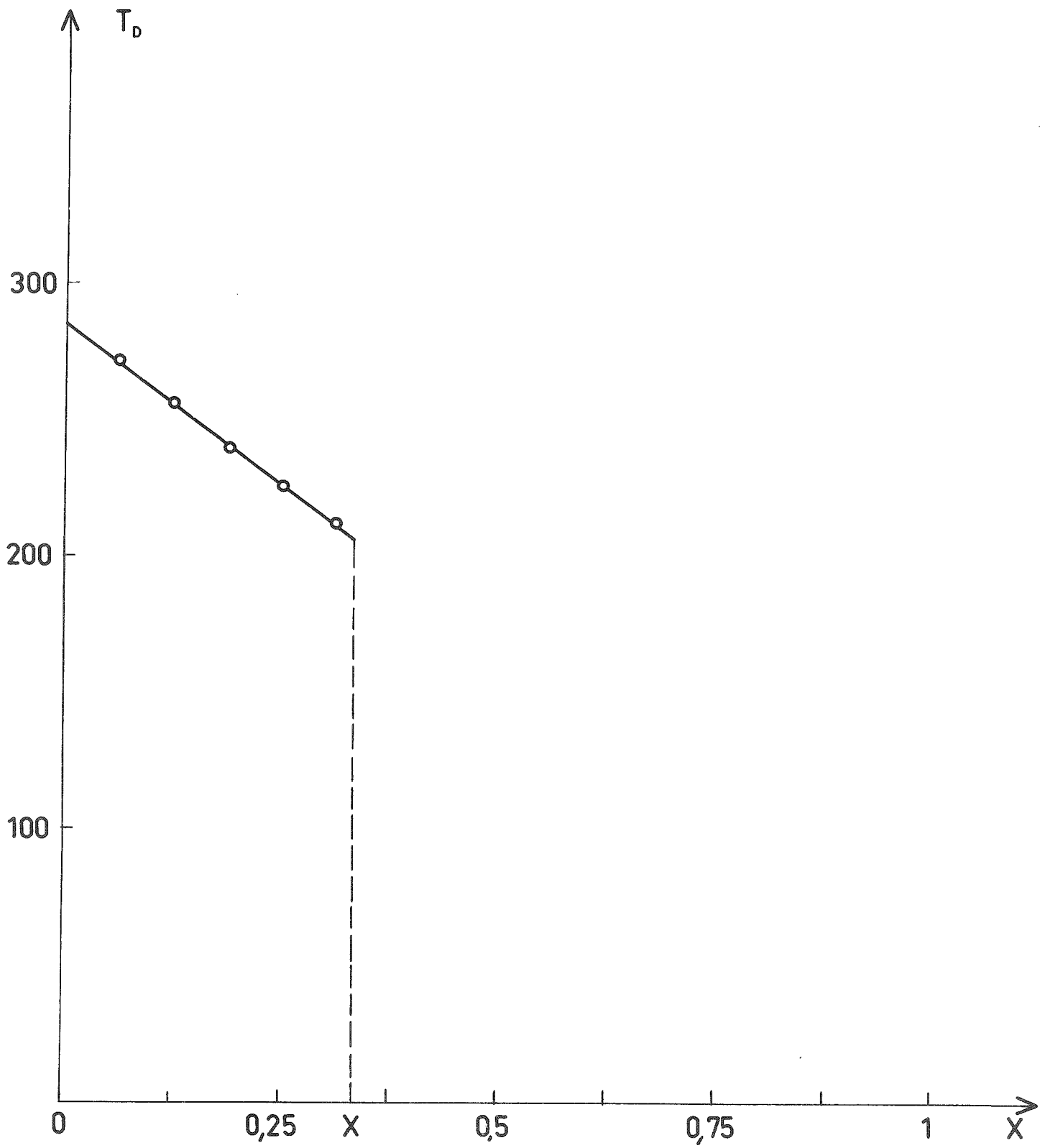


Figure 46

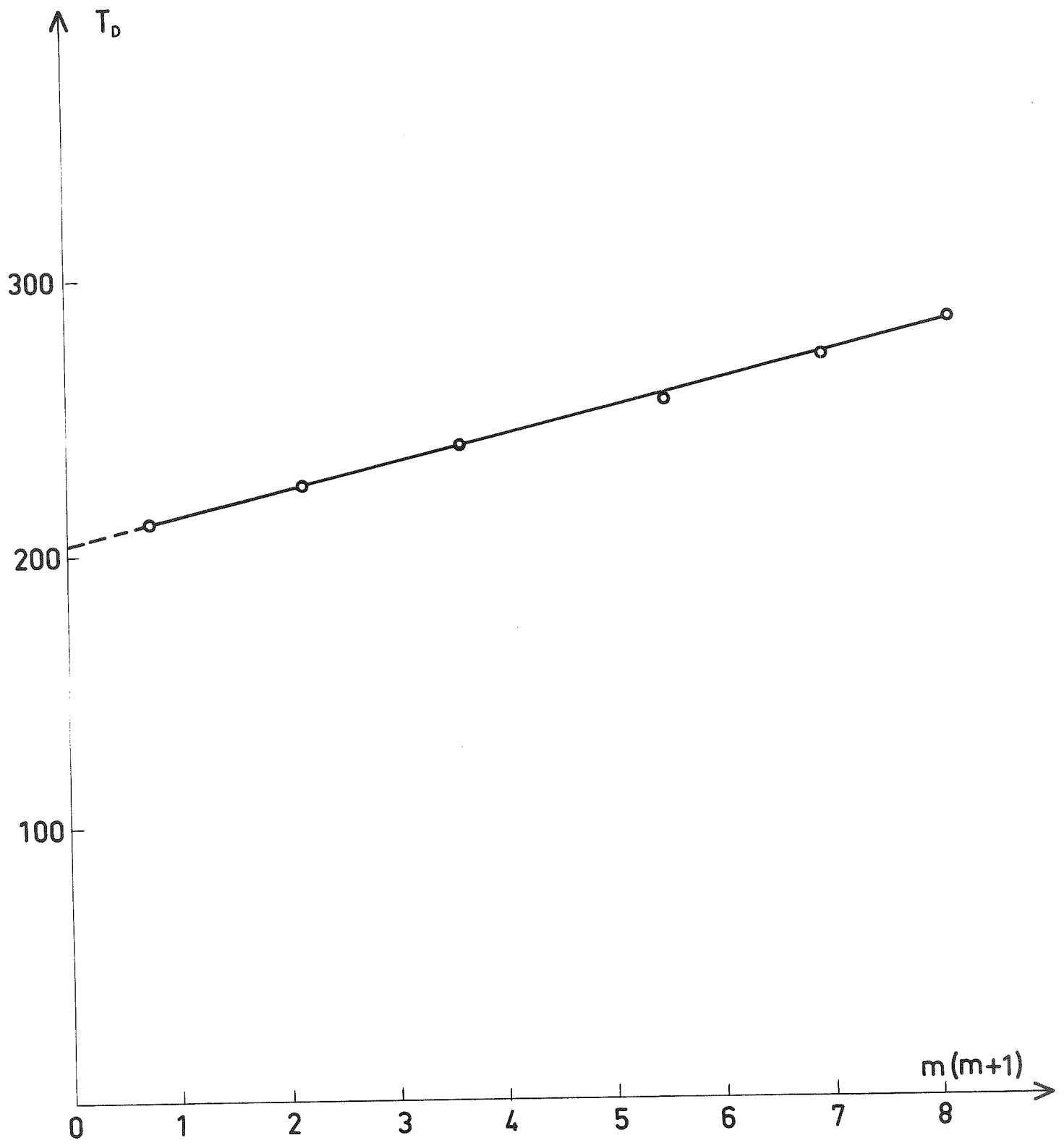


Figure 47

vérifiée par de nombreux alliages du chrome ⁽³⁾, ne se vérifie pas ici ; ce qui exclut toute explication de nos résultats expérimentaux par la théorie de bande rigide ou par simple dilution des moments magnétiques.

Des deux figures (46) et (47), nous tirons une relation entre le moment moyen m et la concentration en vanadium x ⁽¹⁾ :

$$x = -0,04 m (m + 1) + 0,33 \quad (X-2)$$

La parabole représentative de cette équation coupe l'axe des x en $x_0 = \frac{1}{3}$. Autrement dit, le moment magnétique moyen m est nul pour $x > x_0$. Ceci est en parfait accord avec les résultats de diffraction de neutrons. Aucun ordre magnétique à longue distance n'est observé pour $x > x_0$.

Cette valeur de $x_0 = \frac{1}{3}$ est relativement inférieure à la concentration critique que donne la théorie de percolation ($x_{p0} \approx 0,8$).

La figure (47), interpolée jusqu'à $m = 0$, indique que, pour un moment magnétique m infiniment petit, la température de l'établissement de l'ordre magnétique est relativement grande $T_D > 200$ K. Ceci nous paraît difficile à expliquer avec l'hypothèse d'une simple transition antiferromagnétique.

Dans un article récent, Lacour-Gayet et ses collaborateurs ⁽⁴⁾ ont montré que le remplacement, dans CrN, d'une faible quantité du chrome par du vanadium fait apparaître un terme linéaire en chaleur spécifique à basse température. Autrement dit, le vanadium rend CrN métallique en créant une bande d'impureté au niveau de Fermi et en perturbant la structure de bande de CrN : les atomes de vanadium contribuent à délocaliser les électrons de la bande d pour enrichir la bande de conduction et diminuer, donc, le moment magnétique du chrome.

Ce dernier aspect nous permet d'émettre une explication probable à la destruction de l'ordre magnétique pour $x > \frac{1}{3}$. Nous

considérons qu'au-delà de x_0 nous ne sommes plus en présence d'électrons localisés mais plutôt d'électrons (de conduction) délocalisés et les composés tendent à ne plus s'ordonner magnétiquement à basse température ⁽¹⁾.

Une autre explication de la destruction de l'ordre magnétique pour $x > \frac{1}{3}$ peut être également proposée à l'aide d'un modèle identique à celui de Jaccarino-Walker ⁽⁵⁾ : l'état magnétique d'un atome de chrome dépend sûrement de son voisinage immédiat ; il peut avoir un moment non nul si le nombre des chromes premiers voisins est supérieur ou égal à n_0 et nul si ce nombre est inférieur à n_0 . Or dans le calcul du moment magnétique m (Cr) nous ne distinguons pas, entre les chromes porteurs et non porteurs de moments, ce qui diminue la valeur trouvée pour m . Pour $x > \frac{1}{3}$, la probabilité d'existence des atomes porteurs de moments est assez faible pour qu'on ne puisse pas observer un ordre magnétique à longue distance.

Néanmoins, ces deux modèles ne permettent pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux. En effet, l'ensemble de nos études par diffraction de rayons X et de neutrons nous ont permis de constater, outre la décroissance du moment du chrome et la destruction de l'ordre magnétique pour $x > \frac{1}{3}$, les caractéristiques suivantes :

- La transition magnétique n'est pas brusque et s'étale sur un grand intervalle de températures.

- La déformation cristallographique ne s'achève pas dans la plupart des cas, même aux très basses températures.

- Les courbes de dilatation thermique, correspondant au paramètre de la maille cubique, présentent, à T_D , des anomalies.

- La déformation cristallographique (cubique-orthorhombique) s'accompagne d'une discontinuité (contraction) de volume.

Ces données expérimentales ne permettent pas de trancher sur la nature des transitions observées. En effet, l'étalement de la transition exclut la présence d'une simple transition de premier ordre ; la discontinuité du volume, lors de la déformation (chapitre V), exclut la présence d'une simple transition du second ordre.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de telles transitions, nous nous proposons de nous servir du modèle semi-microscopique de Kachi et Asano ⁽⁶⁾ qui a été utilisé, avec quelques modifications, par d'autres auteurs ^{(7) (8)} pour l'interprétation des propriétés magnétiques de l'invar (alliage de fer-nickel en phase cubique à faces centrées $Fe_{1-x}Ni_x$ pour $0,20 < x < 0,50$).

II - ASPECT PHYSIQUE DU MODELE

L'hypothèse principale de ce modèle est de considérer que l'échantillon est formé de plusieurs cellules dont les concentrations en vanadium peuvent être différentes de la concentration théorique x . Ces cellules sont supposés, d'une part, suffisamment grandes pour qu'un ordre coopératif à longue distance puisse s'installer et, d'autre part, suffisamment petites pour qu'il n'y ait pas de fluctuations de concentration au sein de chacune d'elles.

Chaque cellule i possède les propriétés du composé homogène idéal infini de concentration en vanadium x_i ; elle s'ordonne magnétiquement (antiferromagnétisme) à une température de Néel T_{Ni} si x_i est inférieur à une certaine concentration critique x_c que nous tâcherons de déterminer par la suite.

Le modèle de Kachi et Asano ⁽⁶⁾ suppose que les cellules sont indépendantes les unes des autres. Seules les dimensions d'une cellule i et sa concentration en vanadium déterminent ses propriétés physiques. Ceci revient à dire que l'énergie libre de l'échantillon est égale à la somme des énergies libres des cellules i :

$$U = \sum_i U_i \tag{X-3}$$

La modification proposée par Rechenberg et ses collaborateurs ⁽⁷⁾ est l'introduction, dans l'expression de U, des termes dûs aux interactions entre les cellules i et j :

$$U = \sum_i U_i + \sum_{i>j} U_{ij} \quad (X-4)$$

où Σ' signifie que la sommation est limitée aux cellules premières voisines ⁽⁷⁾.

III - ETUDE DES TRANSITIONS OBSERVEES

La loi de répartition $y(x_i)$ des concentrations locales x_i est décrite par une gaussienne centrée sur la concentration moyenne x avec une largeur τ . En supposant que le chrome et le vanadium se trouvent, dans le composé, statistiquement désordonnés, nous pouvons écrire ⁽⁷⁾ :

$$v\tau^2 = x(1-x) \quad (X-5)$$

où v est le nombre d'atomes métalliques (Cr ou V) dans chaque cellule i. Il est évident que v peut changer d'une cellule à une autre mais, pour plus de commodité dans le calcul, nous supposons, par la suite, que v ne dépend ni de x_i ni de x.

La fonction $y(x_i)$ s'écrit alors :

$$y(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau^2}} \exp. - \frac{(x - x_i)^2}{2\tau^2} \quad (X-6)$$

Il est à noter que pour $x = 0$ (CrN pur) et $x = 1$ (VN pur) la fonction de répartition des concentrations se réduit à un pic de Dirac.

Ce modèle ainsi décrit et qui traduit l'inhomogénéité des solutions solides étudiées, est susceptible de nous fournir une explication satisfaisante de l'étalement de la transition. Pour plus de commodité, nous raisonnons avec l'hypothèse de cellules homogènes et indépendantes les unes des autres (modèle de Kachi et al.).

III - 1 - ASPECT MAGNETIQUE

Le moment magnétique moyen m_i dans la cellule i est susceptible de varier, avec la température, de zéro à m_{iS} (moment à saturation). L'énergie libre de la cellule i à la température T s'écrit $U_i(x_i, m_i)$. L'expression complète de U_i est identique à celle développée lors de l'étude de la transition observée dans CrN pur (relation IX-12) ; la température de Néel T_N est remplacée par T_{Ni} (propre à la cellule i), le volume V est remplacé par V_i , σ est remplacé par $\sigma_i = \frac{m_i(T_{Ni})}{m_{iS}}$, etc...

Le mécanisme décrit dans le cas de la transition de CrN peut être répété ici : la transition magnétique à T_{Ni} (si transition il y a) dans la cellule i est une transition de premier ordre ; elle doit s'accompagner, entre autres :

- d'une chaleur latente L_i
- d'une discontinuité du volume V_i et de l'aimantation m_i
- d'une déformation orthorhombique de la maille cristallographique.

Le seul ordre magnétique à longue distance que nous ayons observé par diffraction de neutrons est celui qui correspond à la structure antiferromagnétique de quatrième espèce. La température de Néel T_{Ni} s'écrit (voir relation IX-7) :

$$T_{Ni} = \frac{C_i}{12} (2n_i^+ - n_i^-) \quad (X-7)$$

où C_i = Constante de Curie

n_i^+ et n_i^- sont les coefficients du champ moléculaire définis par la relation (IX-4).

Les constantes C_i , n_i^+ et n_i^- dépendent de la concentration x_i et par suite la température de Néel T_{Ni} devient une fonction

de la concentration locale x_i . Le fait que x_i peut varier de zéro à 1 entraîne l'existence de plusieurs transitions de premier ordre au sein du même échantillon.

Ainsi, nous pouvons imaginer le mécanisme du phénomène qui se produit dans un composé $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ de la façon suivante ; si nous partons d'une assez haute température (ambiante par exemple) et que nous commençons à refroidir, les cellules les plus pauvres en vanadium s'ordonnent d'abord, puis les moins pauvres, etc... ce qui provoque l'aspect étalé de la "transition". La courbe de l'aimantation doit prendre la forme d'un escalier à "marches" très rapprochées et très inégales en hauteur (à cause de la distribution gaussienne) ; mais, d'un côté les fluctuations au sein de la cellule même et d'un autre côté l'interaction entre les cellules (modèle de Rechenberg et al.) détruisent cette forme de l'escalier et donnent à la courbe de l'aimantation une allure continue (voir figures (43) et (44)).

Ce même aspect apparaît sur les courbes de susceptibilité magnétique. Les anomalies observées à T_D correspondent donc à l'établissement de l'ordre dans la (ou les) cellule la plus riche en chrome. Les anomalies observées à plus basses températures dans le cas de certaines solutions solides ⁽⁴⁾ (voir chapitre I) ne sont probablement pas dues à l'établissement d'un quelconque ordre magnétique. En effet, une étude de $\text{Cr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{N}$ par diffraction de neutrons ⁽²⁾ a montré que l'ordre magnétique à 100 K est identique à celui observé à 4,2 K et que le moment magnétique mesuré à 100 K ($1,03 \mu_B$) est très voisin de celui mesuré à 4,2 K ($1,05 \mu_B$). Les anomalies observées à $T = 30$ K et $T = 85$ K n'ont donc pas perturbé l'ordre magnétique observé.

Toutefois nous pouvons penser que les cellules ayant des concentrations $x_i > x_c$ et qui ne présentent pas un ordre magnétique à longue distance, se comportent à basses températures comme des "verres" magnétiques ⁽⁴⁾. En effet, une transition paramagnétique-verre magnétique provoque un comportement de la susceptibilité magnétique semblable à celui produit par une transition paramagnétique-

antiferromagnétique. D'autre part, un tel arrangement de spins en verre magnétique ne donne pas de raies de diffraction de neutrons (en accord avec nos résultats) mais par contre l'établissement d'un tel ordre doit faire apparaître sur la courbe de la chaleur spécifique une certaine anomalie. Or, une étude de la chaleur spécifique de $\text{Cr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{N}$ en collaboration avec Chaussy ⁽²⁾ n'a révélé aucune anomalie vers $T = 85 \text{ K}$. Ceci nous amène à abandonner une telle interprétation des anomalies.

Une autre explication peut être évoquée ⁽⁹⁾ ; elle consiste à dire que les cellules correspondant à $x_i > x_c$ se comportent à très basses températures comme un liquide de Fermi paramagnétique ⁽¹⁰⁾. Un tel comportement est en effet observé dans les cas du palladium Pd ⁽¹¹⁾ et $\alpha\text{-Mn}$ ⁽¹²⁾⁽¹³⁾ ainsi que dans d'autres composés métalliques.

Pour qu'une transition puisse s'installer il faut que, pour $T < T_{Ni}$, l'énergie libre de l'état antiferromagnétique soit inférieure à celle de l'état paramagnétique :

$$U_i (T, \sigma_i) \leq U_i (T, 0)$$

L'absence de l'ordre magnétique dans les cellules i tel que $x_i > x_c$ peut avoir son origine dans l'impossibilité d'avoir une telle équation ou bien dans la modification de la structure de bandes au sein de la cellule dans le sens d'une délocalisation des électrons d . Cette deuxième possibilité est renforcé par les résultats de Costa et al. ⁽⁴⁾, à savoir le terme linéaire en chaleur spécifique qui peut traduire le caractère métallique des cellules i qui ne présentent pas un ordre magnétique à longue distance.

Ce caractère métallique des cellules i ($x_i > x_c$) rend possible l'explication des anomalies de la susceptibilité magnétique par la théorie du liquide de Fermi paramagnétique.

III - 2 - ASPECT CRISTALLOGRAPHIQUE

La description de l'inhomogénéité de l'échantillon par une distribution gaussienne de concentrations ne modifie pas le paramètre de la maille cubique mesuré à l'ambiante. Le centre de

gravité d'une raie de diffraction de rayons X obtenue à l'aide d'un échantillon qui présente une telle fluctuation de concentration se confond avec le centre de gravité de la même raie à l'aide d'un échantillon parfaitement homogène. L'inhomogénéité produit un élargissement des raies de diffraction. Toutefois, cet élargissement reste faible dans le cas de nos solutions solides. La figure (11), qui donne le paramètre a' de la maille cubique en fonction de la concentration moyenne x , reste donc valable ; elle peut éventuellement être utilisée pour tirer la valeur du paramètre d'une maille cubique appartenant à une cellule i ayant une concentration locale en vanadium x_i .

L'établissement de l'ordre magnétique de quatrième espèce dans les cellules i ayant un $x < x_C$, entraîne, comme dans CrN pur, une déformation orthorhombique. L'étalement de la transition magnétique entraîne évidemment un étalement dans la déformation de l'échantillon. La partie de l'échantillon qui conserve la symétrie cubique aux très basses températures, correspond aux cellules i qui ne s'ordonnent pas magnétiquement $x_i > x_C$.

A une température $T < T_D$, l'échantillon $Cr_{1-x}V_xN$ (où $x < 0,33$) est formé de deux parties :

- la première possède une symétrie orthorhombique et a une concentration moyenne en vanadium x_1 tel que $x_1 < x$
- la deuxième possède une symétrie cubique et a une concentration moyenne en vanadium x_2 tel que $x_2 > x$.

La figure (11) montre que le paramètre a' de la maille cubique décroît avec la concentration moyenne en vanadium. Elle montre, donc, que le paramètre moyen a' correspondant à x_2 est inférieur à celui correspondant à la concentration de départ x . Ceci nous permet d'émettre une explication probable aux anomalies de dilatation observées, à T_D , sur les courbes qui décrivent les variations de a' (x) en fonction de T (figures (23)(24)(25) et (26)). En effet, la décroissance de la température, à partir de T_D , entraîne une augmentation de la concentration x_2 et par suite, une diminution du paramètre de la maille.

IV - CALCUL DU MOMENT MAGNETIQUE MOYEN MESURABLE AUX NEUTRONS

Afin de calculer le moment magnétique moyen m susceptible d'être mesuré aux neutrons nous supposons que, à l'intérieur de chaque cellule i (où $x < x_c$), le vanadium se comporte comme une impureté non magnétique dans une matrice magnétique. Autrement dit, nous avons quel que soit $x_i < x_c$:

$$m_{Cr} = \mu = 2,4 \mu_B$$

$$m_V = 0$$

A l'intérieur de chaque cellule, le moment magnétique moyen est égal à :

$$m_i = (1 - x_i) m_{Cr} \quad (X-8)$$

Cette formule (X-8) est valable à toute température. Le traitement de la totalité de l'échantillon à température variable demande la connaissance exacte du comportement de la température de Néel T_{Ni} en fonction de x_i et introduit des difficultés à l'échelle du calcul numérique. Toutefois, afin de tester notre modèle, nous allons nous contenter de calculer le moment magnétique moyen m à zéro K. Il s'écrit :

$$m = \int_0^{x_c} (1 - x_i) \mu \cdot y(x_i) dx_i \quad (X-9)$$

où μ est le moment de chrome et $y(x_i)$ est donné par l'équation (X-6).

$$m = \mu \int_0^{x_c} y(x_i) dx_i - \mu \int_0^{x_c} x_i y(x_i) dx_i \quad (X-10)$$

La quantité $\int_0^{x_c} y(x_i) dx_i$ représente la totalité des cellules qui possèdent un x_i tel que $x_i < x_c$; autrement dit, elle représente la proportion de l'échantillon qui possède, à zéro K, la symétrie orthorhombique. Cette proportion a été mesurée à 5 K par diffraction de rayons X (voir figure (16)). L'équation

(X-10) peut alors s'écrire :

$$m = \mu p - \mu I$$

avec
$$p = \int_0^{x_c} y(x_i) dx_i \quad (X-11)$$

et
$$I = \int_0^{x_c} x_i y(x_i) dx_i \quad (X-12)$$

IV - 1 - CALCUL DE L'INTEGRALE I

En remplaçant, dans (X-12), $y(x_i)$ par sa valeur donnée par l'équation (X-6), nous obtenons :

$$I = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_c} \frac{1}{\tau} x_i \exp - \frac{(x_i - x)^2}{2\tau^2} dx_i \quad (X-13)$$

Nous pouvons écrire aussi :

$$I = x \int_0^{x_c} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \tau} \exp - \frac{(x_i - x)^2}{2\tau^2} dx_i + \int_0^{x_c} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \tau} (x_i - x) \exp - \frac{(x_i - x)^2}{2\tau^2} dx_i \quad (X-14)$$

$$I = x p + E \quad (X-15)$$

avec
$$E = \int_0^{x_c} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \tau} (x_i - x) \exp - \frac{(x_i - x)^2}{2\tau^2} dx_i \quad (X-16)$$

Afin de calculer E, nous allons faire le changement de variable :

$$z = \frac{(x_i - x)^2}{2\tau^2} \quad (X-17)$$

La quantité E s'écrit donc :

$$E = \frac{\tau}{\sqrt{2\pi}} \int_{z_0}^{z_c} e^{-u} dU \quad (X-18)$$

$$E = - \frac{\tau}{\sqrt{2\pi}} (e^{-z_c} - e^{-z_o}) \quad (X-19)$$

avec
$$z_o = \frac{1}{2} \frac{x^2}{\tau} \quad (X-20)$$

et
$$z_c = \frac{1}{2} \left(\frac{x_i - x}{\tau} \right)^2 \quad (X-21)$$

Le moment magnétique moyen m s'écrit :

$$m = \mu (p - x p - E) \quad (X-22)$$

$$m = \mu (1 - x) p + \frac{\mu\tau}{\sqrt{2\pi}} (e^{-z_c} - e^{-z_o}) \quad (X-23)$$

$$m = m_h + \Delta m \quad (X-24)$$

La quantité :

$$m_h = \mu (1 - x) p \quad (X-25)$$

correspond au moment magnétique de la proportion p de l'échantillon supposée homogène et ayant une concentration en vanadium égale à la concentration moyenne de tout l'échantillon. La quantité :

$$\Delta m = \frac{\mu\tau}{\sqrt{2\pi}} (e^{-z_c} - e^{-z_o}) \quad (X-26)$$

introduit, dans l'expression de m , la correction due à l'inhomogénéité de l'échantillon.

Les équations (X-20) et (X-21) montrent que la correction Δm s'annule pour $x = \frac{x_c}{2}$.

D'autre part, nous avons :

$$\Delta m < 0 \quad \text{pour} \quad x < \frac{x_c}{2}$$

$$\Delta m > 0 \quad \text{pour} \quad x > \frac{x_c}{2}$$

Or, un raisonnement simple nous montre que m_h sous estime m car la concentration moyenne en vanadium de la proportion p de l'échantillon est inférieure ou égale à x . Il est donc impossible, physiquement, d'avoir un $\Delta m < 0$.

L'existence mathématique d'une correction Δm négative provient du modèle même, à savoir la distribution gaussienne. En effet, pour $x < \frac{x_c}{2}$, la valeur de $y(x_i)$ pour $x_i = 0$ n'est pas négligeable (figure (48)). Autrement dit,

$$\int_0^{+\infty} y(x_i) dx_i < 1$$

L'équation (X-23) doit donc s'écrire, suivant la valeur de x , sous l'une des deux formes suivantes :

pour $x \leq \frac{x_c}{2}$:

$m = \mu (1 - x) p$	(X-27)
---------------------	--------

et pour $x > \frac{x_c}{2}$:

$m = \mu (1 - x) p + \frac{\mu \tau}{\sqrt{2\pi}} (e^{-z_c^2} - e^{-z_0^2})$	(X-28)
--	--------

pour des concentrations x assez faibles, la quantité p reste voisine de 1. L'approximation d'un échantillon homogène, où le vanadium se trouve dilué dans CrN, donne des résultats en assez bon accord avec la réalité expérimentale.

IV - 2 - CALCUL NUMERIQUE

Dans le calcul littéral précédent, nous avons introduit deux paramètres essentiels : le nombre v des atomes métalliques dans une cellule et la concentration critique x_c , au-dessus de laquelle il n'y a plus d'ordre magnétique au sein de la cellule i . Nous allons essayer de les déterminer à partir de nos résultats expérimentaux.

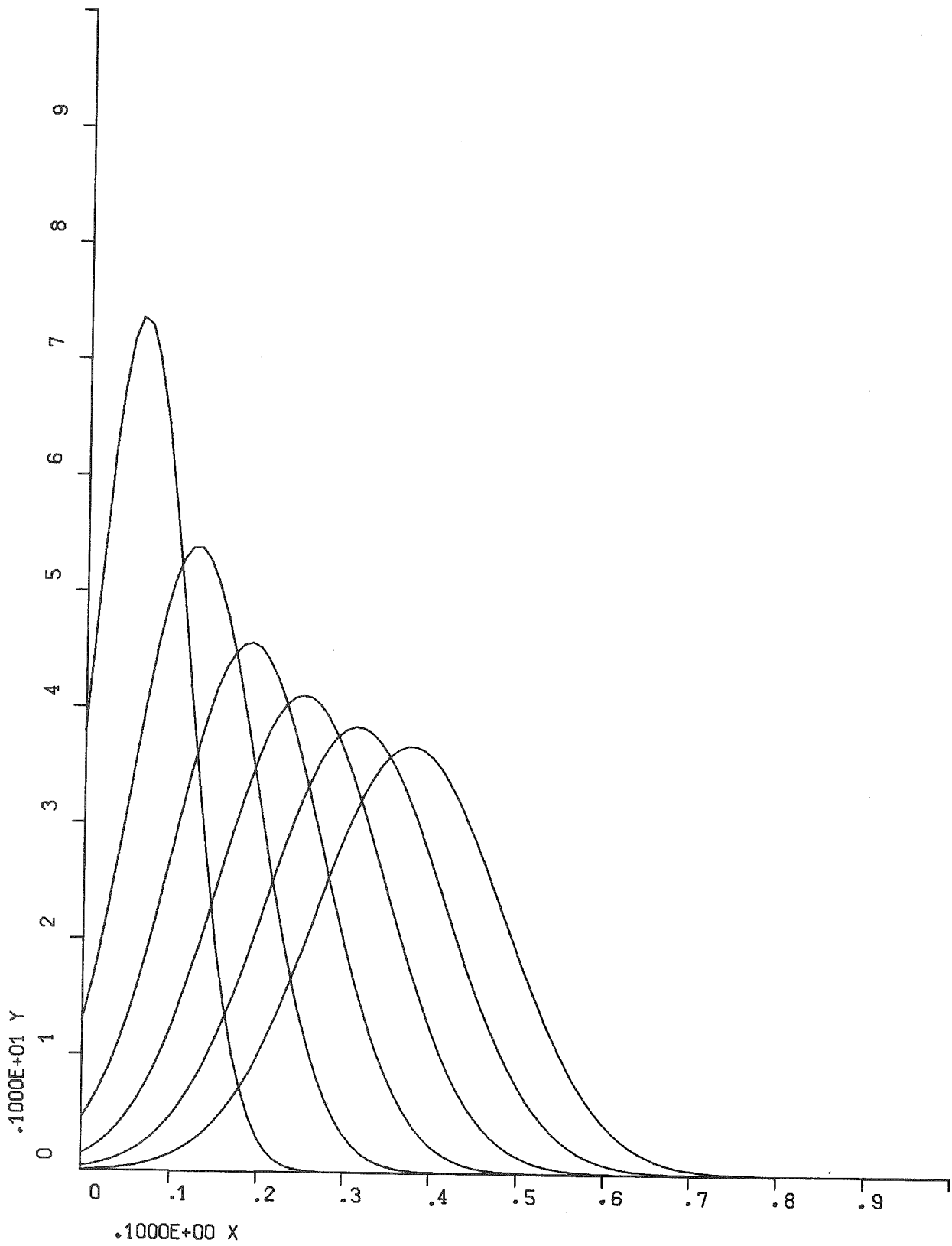


Figure 48

A partir des valeurs de p tirées de la figure (16), nous avons tracé la courbe représentative de m_h en fonction de x . Elle doit se confondre avec la courbe expérimentale tracée à l'aide des valeurs résumées dans le tableau 13 (chapitre VIII). La comparaison des deux courbes (figure (49)) nous fournit $x_c = 0,26 \pm 0,02$. En effet, à partir de $\frac{x_c}{2} = 0,13 \pm 0,1$, les deux courbes s'éloignent l'une de l'autre. Une correction doit être faite conformément à l'équation (X-26). La comparaison des valeurs expérimentales de m et des valeurs calculées par l'équation (X-28) (voir tableau 14) nous donne $\nu = 20$.

Tableau 14

x	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{16}$
p	0,97	0,91	0,73	0,53	0,25
$\mu (1 - x) p$	2,18	1,91	1,42	0,96	0,41
$m_h + \Delta m$	2,18	1,91	1,47	1,05	0,50
m	2,18	1,91	1,46	1,05	0,50

La figure (48) donne les courbes de distribution des concentrations locales pour les composés correspondant à $x = \frac{1}{16}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{16}$, $\frac{4}{16}$, $\frac{5}{16}$ et $\frac{6}{16}$, ν étant égal à 20 atomes par cellule.

V - DISCUSSION DU MODELE

Le modèle semi-microscopique (ou cellulaire), que nous venons de décrire, se base essentiellement sur deux hypothèses :

- L'existence d'une concentration critique x_c au-delà de laquelle il n'existe plus d'ordre magnétique à longue distance.
- La distribution gaussienne des concentrations locales.

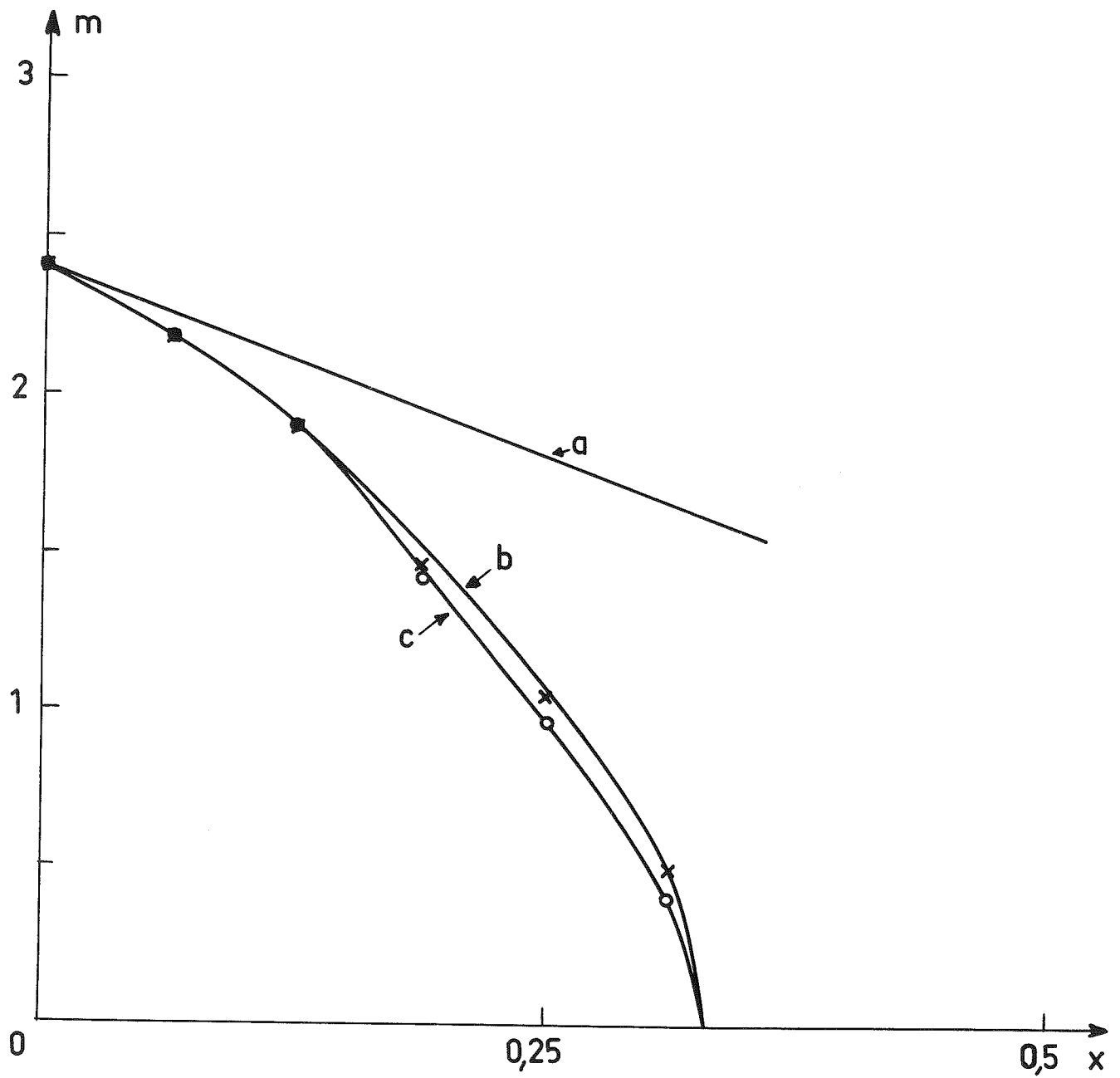


Figure 49

- a) $m = \mu (1 - x)$
- b) courbe expérimentale
- c) $m = \mu (1 - x) p$

Cependant, si nous négligeons la correction Δm devant m , la formule :

$$m = \mu (1 - x) p$$

reste valable sans avoir besoin de la deuxième hypothèse. En effet, si nous supposons que l'inhomogénéité de l'échantillon est décrite par une fonction $y' (x)$ quelconque, la quantité :

$$p = \int_0^{x_c} y' (x) d x_i$$

reste égale à celle que nous mesurons à zéro K (ou à 5 K) par diffraction de rayons X.

L'avantage de l'hypothèse de la distribution gaussienne est de pouvoir exprimer la correction Δm en fonction des grandeurs physiques connues ou susceptibles de l'être.

RESUME

Dans ce chapitre, nous avons décrit un modèle cellulaire qui représente l'inhomogénéité de l'échantillon par une distribution gaussienne des concentrations locales. Il nous a permis de lier le caractère étalé de la transition magnétique à l'existence, dans l'échantillon, de plusieurs cellules, indépendantes ou non, qui s'ordonnent à des températures de Néel différentes.

La réduction du moment moyen et la disparition de l'ordre magnétique à longue distance pour $x > \frac{1}{3}$ sont dues à la présence de cellules (donc d'une partie de l'échantillon) qui ne s'ordonnent pas magnétiquement.

D'autre part, le modèle semi-microscopique nous a permis de trouver l'expression du moment magnétique moyen mesurable aux neutrons et de démontrer que pour une concentration locale $x_i < 0,26$, le moment magnétique du chrome reste égal à $2,4 \mu_B$.

R E F E R E N C E S

=====

C H A P I T R E X

=====

- (1) M. NASR-EDDINE, E. F. BERTAUT, M. ROUBIN et J. PARIS
Conférence Internationale de Magnétisme, Moscou
Vol. IV, p. 429 (1973)
- (2) M. NASR-EDDINE, E. F. BERTAUT, P. MOLLARD et J. CHAUSSY
Solid State Communications, 13, 905 (1973)
- (3) W. C. KOEHLER et R. M. MOON
Phys. Rev., 151, 405 (1966)
- (4) P. LACOUR-GAYET, F. DUCASTELLE et P. COSTA
Journal de Physique, 34, 1001 (1973)
- (5) V. JACCARINO et L. R. WALKER
Phys. Rev. Letters, 15, 258 (1965)
- (6) S. KACHI et H. ASANO
J. Phys. Soc. Jap., 27, 536 (1969)
- (7) H. RECHENBERG, L. BILLARD, A. CHAMBEROD et M. NATTA
J. Phys. Chem. Solids, 34, 1251 (1973)
- (8) M. NATTA et L. BILLARD
Sol. State Comm., 13, 47 (1973)

- (9) S. MISAWA
Communication privée

- (10) S. MISAWA
Phys. Let., 32 A, 153 (1970)

- (11) S. MISAWA
Phys. Rev. Letters, 26, 1632 (1971)

- (12) G. T. MEADEN et P. PELLOUC-GERVAIS
Cryogenics, 7, 161 (1967)

- (13) S. MISAWA
Physics Letters, 44 A, 333 (1973)

C O N C L U S I O N

=====

I - ETUDE DE CrN

Le nitrure de chrome CrN est un composé interstitiel qui présente à $T_N = 285$ K une transition paramagnétique-antiferromagnétique. L'étude par diffraction de rayons X à température variable a montré que cette transition s'accompagne :

- d'une déformation de la maille cristallographique ; la phase basse température, $T < T_N$, est orthorhombique de groupe d'espace Pnmm ;

- d'une discontinuité du volume et des trois paramètres a , b et c de la maille orthorhombique ;

- d'un déplacement atomique ;

L'étude par diffraction de neutrons a indiqué que :

- la structure magnétique est colinéaire (antiferromagnétique de quatrième espèce) ; le moment magnétique du chrome, mesuré à 4,2 K, est égal à $2,4 \mu_B$;

- la transition magnétique s'accompagne d'une discontinuité de l'aimantation égale à $\sigma = 0,93$.

A l'aide des considérations de symétrie (théorie macroscopique de Bertaut) et d'un calcul d'énergie dipolaire, nous avons pu retrouver la structure magnétique observée expérimentalement.

Le caractère de premier ordre de la transition observée a été justifié à l'aide d'un modèle magnéto-élastique que nous avons proposé. Ce modèle, introduit dans l'expression de l'énergie libre, un terme qui tient compte des déplacements atomiques négligés par Bean et Rodbell.

II - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$

Le nitrure de vanadium est un composé interstitiel qui reste paramagnétique (de Pauli) jusqu'aux très basses températures. Il présente vers 8 K une transition métal-supraconducteur dont la nature (sous champ magnétique extérieur nul) est de deuxième ordre. La précision de nos mesures du paramètre de la maille à température variable ($\approx 10^{-5}$) ne nous a permis de déceler la discontinuité du coefficient de dilatation vers 8 K.

Les mesures des susceptibilités magnétiques des solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ ont montré que le remplacement, dans CrN, d'une faible quantité de chrome par du vanadium détruit le caractère brusque de la transition : celle-ci devient molle et s'étale sur un grand intervalle de températures.

Ce caractère étalé de la transition se trouve confirmé par d'autres études. En effet, l'étude par diffraction de rayons X à température variable a montré que :

- pour $x < \frac{1}{3}$, une déformation orthorhombique s'installe progressivement en diminuant la température sans s'achever complètement en ce sens qu'une partie "cubique" de l'échantillon subsiste à très basses températures ; la phase orthorhombique possède le groupe d'espace Pnmm ;

- pour $x > \frac{1}{3}$, aucune déformation n'est observée ;

- la déformation de la maille s'accompagne d'une discontinuité du volume et des paramètres a, b et c de la maille orthorhombique.

L'étude par diffraction de neutrons à basse température a montré :

- que les composés $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$, tels que $x < \frac{1}{3}$, présentent à basse température un ordre magnétique identique à celui observé dans CrN (antiferromagnétique de quatrième espèce) ; le moment magnétique moyen m mesuré à 4,2 K décroît avec x pour s'annuler pour $x_0 = \frac{1}{3}$;

- qu'aucun ordre magnétique à longue distance n'est observé dans les composés correspondant à $x > \frac{1}{3}$.

L'étude à température variable de quelques composés ($x = \frac{1}{8}$ et $x = \frac{1}{4}$) a montré que le moment moyen m décroît progressivement quand on augmente la température et s'annule, à T_D , sans aucune discontinuité.

L'ensemble des résultats expérimentaux concernant les solutions solides a été analysé à l'aide d'un modèle semi-microscopique basé sur le modèle de Kachi et Asano ; ce modèle, qui décrit l'inhomogénéité de l'échantillon par une distribution gaussienne des concentrations locales, nous a permis :

- de justifier l'étalement de la transition et la présence, à très basses températures, d'une partie de l'échantillon qui continue à posséder la symétrie cubique : la "transition" est alors considérée comme une série de transitions élémentaires de premier ordre ;

- de calculer le moment magnétique moyen mesurable aux neutrons à 4,2 K.

Pour des solutions solides homogènes (idéales), telles que $x < x_C = 0,26$, le moment de chrome reste constant et égal à $2,4 \mu_B$. Pour $x > x_C$, les solutions solides "idéales" deviennent métalliques et ne présentent aucun ordre magnétique à longue distance.

Ce modèle est cependant perfectible et susceptible de décrire le comportement des solutions solides à température variable. Néanmoins, une telle étude nécessite la connaissance de la variation de la température de Néel (du composé idéal) en fonction de x ainsi que le comportement électrique des solutions solides homogènes au voisinage de x_c .

L E G E N D E D E S F I G U R E S

=====

<u>Figures</u>	<u>Pages</u>
(A) Montage Seeman-Bohlin	8
(B) Cryostat à température variable	9
(C) Support du cryostat	10
(1) Susceptibilité magnétique $\chi(T)$ de CrN	20
(2) $1/\chi(T)$ de CrN	21
(3) $\chi(T)$ pour $x = \frac{1}{16}$	23
(4) $\chi(T)$ pour $x = \frac{1}{8}$	24
(5) $\chi(T)$ pour $x = 0,25$	25
(6) $\chi(T)$ pour $x = 0,5$	26
(7) Structure cristallographique de type NaCl	32
(8) Diagramme de rayons X à l'ambiante correspondant à CrN	34
(9) Diagramme à 22,8 K pour CrN	34
(10) Relation entre la maille orthorhombique et la maille cubique	39
(11) Variation du paramètre a' en fonction de x	47
(12) Diagrammes de rayons X à l'ambiante (12-a) et à 5 K (12-b) correspondant à $x = \frac{1}{16}$	51
(13) Diagrammes de rayons X à l'ambiante (13-a) et à 5 K (13-b) pour $x = \frac{1}{8}$	52
(14) Variation de p en fonction de la température T pour $x = \frac{1}{8}$	56

<u>Figures</u>	<u>Pages</u>
(15) Diagramme de rayons X à 5 K pour $x = 0,25$	58
(16) Variation de p à 5 K en fonction de x	59
(17) Variation de E_p en fonction de d	66
(18) Variation de a , b et c en fonction de T pour CrN	70
(19) Variation du volume v en fonction de T pour CrN	72
(20) Dilatation thermique de VN	84
(21) Variation de a , b et c en fonction de T pour $x = \frac{1}{16}$	89
(22) Variation de a , b et c en fonction de T pour $x = \frac{1}{8}$	90
(23) $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ en fonction de T pour $x = \frac{1}{16}$	93
(24) $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ en fonction de T pour $x = \frac{1}{8}$	94
(25) $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ en fonction de T pour $x = \frac{3}{16}$	95
(26) $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ en fonction de T pour $x = \frac{1}{4}$	96
(27) $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ en fonction de T pour $x = 0,4$	98
(28) $\frac{a'\sqrt{2}}{2}$ en fonction de T pour $x = 0,5$	99
(29) Structures magnétiques de première espèce (29-a) et de troisième espèce (29-b)	106
(30) Structures magnétiques de deuxième espèce	108
(31) Structures magnétiques de quatrième espèce	111
(32) Diagrammes de neutrons à 300 K et à 77 K pour CrN	114
(33) Structure magnétique de CrN	118
(34) Diagramme de neutrons à 200 K pour CrN	119
(35) Variation de l'aimantation en fonction de T pour CrN	121
(36) Angles de superéchange Cr-N-Cr	124
(37) Diagramme de neutrons à l'ambiante pour $x = \frac{1}{16}$	148
(38) Diagramme de neutrons à 4,2 K pour $x = 0,4$	150
(39) Diagramme de neutrons à 4,2 K pour $x = \frac{1}{16}$	151
(40) Diagramme de neutrons à 4,2 K pour $x = \frac{1}{8}$	152

<u>Figures</u>	<u>Pages</u>
(41) Diagrammes de neutrons à 4,2 K pour $x = \frac{3}{16}$	153
(42) Diagrammes de neutrons à l'ambiante (42-a) et à 4,2 K (42-b) pour $x = 0,25$	154
(43) Variation du moment m en fonction de T pour $x = \frac{1}{8}$	156
(44) $m(T)$ pour $x = 0,25$	157
(45) Chaleur spécifique de CrN	165
(46) Variation de T_D en fonction de x	180
(47) Variation de T_D en fonction de m ($m + 1$)	181
(48) Distribution gaussienne des concentrations locales pour les concentrations théoriques $x = \frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{3}{16},$ $\frac{1}{4}, \frac{5}{16}$ et $\frac{6}{16}$	194
(49) Variation de m (à 4,2 K), calculé et mesuré, en fonction de x	196

