

T0089  
1976/DS

1976.5  
(043) D.E

# THÈSE

présentée à

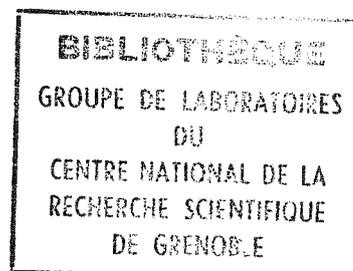
L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade  
de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Daniel FRUCHART**



SUJET

**ETUDES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE  
DES PEROVSKITES METALLIQUES**

**$Mn_3 MX$**

**CARBURES ( X = C, M = Zn, Ga, Sn )**

**NITRURES ( X = N, M = Ni, Cu, Zn, Ga,  
Rh, Ag, Sn, Sb, Pt )**

Soutenue le 30 Janvier 1976 devant la commission d'Examen

MM. L. NEEL Président

E.F. BERTAUT  
J. LABBE  
A. MICHEL  
R. PAUTHENET  
M. POUCHARD

} Examineurs



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

---

M. Michel SOUTIF : Président  
M. Gabriel CAU : Vice-président

---

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	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	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARDE 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
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	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
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	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
	JANIN Bernard	Géographie
	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
	LONGEQUEUE 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 Petrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	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
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	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.	CHEEKE John	Thermodynamique
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique
	CRABBE Pierre	CERMO
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	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.	AMELARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Danfel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	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.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	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.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

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

---

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanisme
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RASINS Michaël	Automatique
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FOULARD Claude	Automatique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORN François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNAITRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
PIERRARD Jean-Marie	Hydraulique

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

M. FRUCHART Robert	Directeur de recherche
M. ANSARA Ibrahim	Maître de recherche
M. DRIDLE Jean	Maître de recherche
M. MATHIEU Jean-Claude	Maître de recherche
M. MUNIER Jacques	Maître de recherche

Le travail faisant l'objet de 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 L. NEEL, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique, pour m'avoir fait le grand honneur de présider cette commission d'examen.

Ma plus vive reconnaissance va à Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a accueilli dans son laboratoire, pour les conseils et le soutien actif grâce auxquels ce travail a pu être réalisé.

Je suis de beaucoup redevable à Monsieur le Professeur A. MICHEL de l'Université de Paris-Sud, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, de son soutien auprès du C.N.R.S. de la confiance et des facilités qu'il m'a toujours prodiguées. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur R. PAUTHENET, Professeur à l'Institut Polytechnique de Grenoble, Directeur du Service National des Champs Intenses. Sa présence m'est particulièrement agréable et je le remercie bien sincèrement pour son concours à la matérialisation de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur le Professeur M. POUCHARD de l'Université de Bordeaux et Monsieur le Professeur J. LABBE de l'Université de Paris-Nord pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je ne puis exprimer ici toute la reconnaissance fraternelle que je dois à mon aîné Robert, ce travail en est un petit reflet.

Que tous les membres de l'Equipe de Recherche 155 du Centre National de la Recherche Scientifique trouvent ici mes remerciements les plus sincères. Leurs contributions ont été fondamentales pour la réalisation de ce travail.

Je remercie avec une même pensée amicale tous mes camarades du Laboratoire des Rayons X et plus particulièrement de l'équipe de Physique du Solide et Magnétisme.

Les chercheurs et techniciens du Laboratoire de Diffraction Neutronique, du Laboratoire de Magnétisme, du Service National des Champs Intenses et de l'Institut Laue Langevin n'ont jamais été avares ni de leurs conseils, ni de leur aide. Je les en remercie bien vivement.

Je n'oublierai pas le personnel de l'Atelier Central et du Bureau d'Etudes qui ont réalisé la partie technique de ce travail. Je leur témoigne ma reconnaissance.

Enfin je remercie très sincèrement Madame RIZK qui a assumé avec beaucoup de soin et d'efficacité la préparation matérielle de ce mémoire.

## P L A N

## INTRODUCTION

## PARTIE A : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre I : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES

## I.1. Préparation et identification

## I.1.1. Préparation des carbures

## I.1.2. Préparation des nitrures

## I.1.3. Identification

## I.2. Données bibliographiques

## I.2.1. Les pérovskites métalliques

I.2.2. Caractéristiques physiques de  $Mn_4 N$  et  $Fe_4 N$ 

## I.3. Propriétés cristallographiques et magnétiques

## I.3.1. Revue des caractéristiques physiques des pérovskites

## I.3.2. Etude des solutions solides entre pérovskites

I.4. Rôle du métal M dans la pérovskite  $Mn_3 M X$ 

## I.4.1. Evolution cristallographique

## I.4.2. Evolution magnétique

I.5. Rôle du métalloïde X dans la pérovskite  $Mn_3 M X$ 

## I.5.1. Rôle stabilisateur

## I.5.2. Influence des substitutions

Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSE

## II.1. La diffraction neutronique

## II.1.1. Généralités

## II.1.2. Conditions expérimentales de la diffraction des neutrons

## II.1.3. Analyse et interprétation des résultats

## II.2. Les mesures magnétiques

### II.2.1. Mesures d'aimantation

### II.2.2. Susceptibilité paramagnétique

## II.3. Résonance magnétique nucléaire et effet MOSSBAUER

### II.3.1. Caractéristiques des techniques

### II.3.2. Applications à la symétrie des composés $Mn_3 M X$

## II.4. Autres résultats - Autres techniques

## BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A

## PARTIE B : DIFFRACTION NEUTRONIQUE ET MESURES MAGNETIQUES

### Chapitre I : PROPRIETES MAGNETIQUES DES CARBURES

#### I.1. Etude de $Mn_3 Zn C$

##### I.1.1. Propriétés cristallographiques et magnétiques

##### I.1.2. Etude par diffraction des neutrons

##### I.1.3. Etude par R.M.N.

##### I.1.4. Etude par effet MOSSBAUER

#### I.2. Etude de $Mn_3 Ga C$

##### I.2.1. Propriétés cristallographiques et magnétiques

##### I.2.2. Etude par diffraction neutronique

##### I.2.3. Etude de $Mn_3 Ga C_{0,935}$

##### I.2.4. Etudes par R.M.N.

##### I.2.5. Effet MOSSBAUER sur les composés $Mn_3 Ga C_x$

#### I.3. Autres études sur les carbures pérovskites

#### I.4. Diagramme de phase des carbures

##### I.4.1. Analyse microscopique

##### I.4.2. Remarque sur les températures d'ordre

##### I.4.3. Etude de la transition du premier ordre de $Mn_3 Ga C$

##### I.4.4. Action d'un champ magnétique - Etude phénoménologique

##### I.4.5. Discussion

## Chapitre II : PROPRIETES MAGNETIQUES DES NITRURES PEROVSKITES CUBIQUES

II.1. Antiferromagnétique ( $k = 0$ ) cubique à trois sous-réseaux

II.1.1. Théorie des groupes

II.1.2. Analyse de FOURIER

II.2. Résultats de la diffraction des neutrons

II.2.1.  $Mn_3 Ga N$

II.2.2.  $Mn_3 Zn N$

II.2.3.  $Mn_3 Ni N$

II.2.4.  $Mn_3 Sn N$

II.2.5.  $Mn_3 Ag N$

II.2.6.  $Mn_3 Rh N_x$ ,  $Mn_3 Pt N_x$

II.3. Couplages et anisotropie

II.3.1. Anisotropie dans le plan (111) de facile aimantation

II.3.2. Le plan (111) n'est pas de facile aimantation

II.3.3. Résumé

## Chapitre III : PROPRIETES MAGNETIQUES DES NITRURES A DEFORMATION QUADRATIQUE

III.1. Propriétés magnétiques et structures de  $Mn_3 Cu N$  et  $Mn_3 Sn C$

III.1.1. Propriétés physiques

III.1.2. Diffraction neutronique

III.1.3. Analyse de la symétrie

III.1.4. Stabilité de la configuration

III.2. Etude de  $Mn_3 Sb N$

III.2.1. Propriétés cristallographiques et magnétiques

III.2.2. Etude par diffraction neutronique

III.3. Etudes neutroniques dans le système  $Mn_3 M N_x = M = Rh, Pt, O \quad x = 1$ .

III.3.1. Généralités

III.3.2. Etude par diffraction neutronique de  $Mn_3 Rh N_{0,8}$

III.3.3. Etude par diffraction neutronique de  $Mn_3 Pt N_{0,07}$

III.3.4. Transition A.F. A.F. de  $Mn_3 Pt$

III.4. Variations des propriétés magnétiques de  $Mn_3 Sn N$  avec la température

III.4.1. Présentation des aspects cristallographiques et magnétiques

III.4.2. Etudes neutroniques entre 357 K et 475 K

III.4.3. Etudes neutroniques sous 237 K

III.4.4. Détermination des structures magnétiques de basse température

III.4.5. Théorie des groupes

Chapitre IV : MESURES MAGNETIQUES SUR LES COMPOSES  $Mn_3 M X$

IV.1. Mesures magnétiques en champs intenses

IV.1.1. Résultats antérieurs

IV.1.2. Résultats présents

IV.2. Analyse de la susceptibilité paramagnétique

IV.2.1. Origines de la susceptibilité

IV.2.2. Analyse numérique de la susceptibilité

PARTIE C : DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS

Chapitre I : REVUE DES MODELES PROPOSES

I.1. Modèle ionique de  $Mn_4 N$  : MEKATA

I.2. Etat électronique du métalloïde

I.3. Déterminations de la configuration électronique

I.4. Diagramme de phase de GOODENOUGH

I.5. Modèle JARDIN-LABBE

I.5.1. Champ cristallin

I.5.2. Densité d'état au niveau de FERMI

Chapitre II : DISCUSSIONS

II.1. Distorsions et réseau

II.2. Transitions et interactions

II.3. Moment magnétique

II.4. Antiferromagnétisme dans les composés  $Mn_3 M X$

II.5. Conclusion, perspectives

CONCLUSION

Appendice

## INTRODUCTION

L'apparition du magnétisme et l'évolution des interactions magnétiques dans un système d'électrons itinérants constitue à l'heure actuelle un des grands thèmes du magnétisme. Malgré la diversité des méthodes expérimentales, souvent les résultats restent controversés particulièrement dans la première série des métaux de transition et leurs alliages. Cependant l'aspect collectif du comportement électronique permet d'expliquer les écarts au modèle d'Heisenberg, la susceptibilité différant d'une loi de Curie-Weiss, l'observation de valeurs non entières des aimantations à  $T = 0$ , l'existence de bandes d.....

La variété des structures cristallines des métaux 3d représente une autre difficulté pour la comparaison des résultats expérimentaux aux théories. L'introduction de métalloïdes tels que bore, carbone, azote, phosphore, arsenic, .. outre la stabilisation de nombreuses phases intermétalliques, a permis d'obtenir de grandes séries de composés aux propriétés mécaniques, magnétiques, électroniques, supraconductrices intéressantes.

La série des carbures et des nitrures pérovskite de formule  $M'_3 M X$  est particulièrement étendue et admet de nombreuses possibilités de substitution tant sur les éléments métalliques  $M'$  et  $M$  que sur le métalloïde  $X$ . Leur structure cristallographique particulièrement simple est à rapprocher de celle de  $\gamma$ -Mn. Cet aspect structural explique en partie l'intérêt du composé de base de la série  $Mn_4 N$  ( $M' = M = Mn$ ). L'observation de moments localisés écarte toute théorie simple d'électrons collectifs alors que le comportement paramagnétique de  $Mn_4 N$  permet de réfuter les considérations initiales d'un modèle ionique.

Dans les pérovskites, le jeu des substitutions du métal  $M$  et du métalloïde  $X$  intervenant sur la concentration électronique se révèle fructueux quant aux

propriétés cristallographiques et magnétiques. Les contributions de l'équipe de recherches groupée autour de R. FRUCHART et notamment de J.P. BOUCHAUD, R. MADAR, M. BARBERON sont essentielles pour la compréhension du rôle de l'environnement sur le comportement du manganèse. Nous nous sommes attachés à déterminer les structures magnétiques de composés de la série  $Mn_3 M X$  en utilisant principalement la diffraction des neutrons et accessoirement la R.M.N., l'effet MÖSSBAUER et les mesures sous champs magnétiques élevés.

Ce mémoire comprend trois parties :

La première partie est dédiée à l'historique et aux méthodes expérimentales. Dans son premier chapitre, nous rassemblons les caractéristiques principales déjà déterminées sur le plan cristallographique et celui des mesures magnétiques. Nous analysons les rôles respectifs du métal M et du métalloïde. Dans le deuxième chapitre, sont décrites les méthodes expérimentales et les méthodes d'analyse et de calcul. A la diffraction des neutrons, nous avons associé pour certains composés, la R.M.N. et l'effet MÖSSBAUER, deux outils complémentaires dont les traits essentiels sont brièvement décrits dans ce chapitre.

La deuxième partie rassemble principalement les résultats et leur analyse, obtenus par diffraction neutronique. Le chapitre I est consacré aux mesures physiques effectuées sur les carbures  $Mn_3 Ga C_x$  ( $x = 1$  et  $0,935$ ),  $Mn_3 Zn C$ ,  $Mn_3 Al C$ . Les résultats de résonance sont confrontés aux structures magnétiques établies à partir des diffractogrammes neutroniques. Un schéma d'ensemble est proposé.

Au chapitre II nous montrons l'importance de la structure antiferromagnétique triangulaire rencontrée avec les nitrures cubiques  $Mn_3 Ni N$ ,  $Mn_3 Zn N$ ,  $Mn_3 Ga N$ ,  $Mn_3 Ag N$ ,  $Mn_3 Sn N$  et  $Mn_3 Pt N$ . Une rotation de la configuration triangulaire est analysée en termes d'anisotropie d'échange.

Le chapitre III décrit les résultats obtenus avec des nitrures particuliers où l'ordre magnétique s'accompagne d'une distorsion du réseau cristallographique. De plus, la comparaison de  $Mn_3 Cu N$  et  $Mn_3 Sn C$  permet de faire la liaison entre les carbures et nitrures. Deux types principaux de structures sont aussi discutés : celui de  $Mn_3 Sb N$  avec  $Mn_3 Rh N_{0,8}$  et  $Mn_3 Pt N_{0,07}$  et celui de  $Mn_3 Sn N$ .

Le chapitre IV est consacré aux mesures magnétiques effectuées sous des champs intenses et à l'analyse des mesures de susceptibilité.

Dans la troisième partie, nous discutons des différents modèles déterminés pour rendre compte des propriétés magnétiques de ces composés et de  $Mn_4 N$ , en particulier.

P A R T I E   A

CHAPITRE I      DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II     TECHNIQUES EXPERIMENTALES



## CHAPITRE I

### DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES

Ce chapitre est consacré à l'évolution des propriétés physiques des pérovskites du manganèse. Il rassemble les faits essentiels ressortant des travaux de J.P. BOUCHAUD, R. MADAR et M. BARBERON, c'est-à-dire l'évolution structurale des pérovskites avec la température et les substitutions, le nombre et la variété des transitions, le comportement magnétique (ferro, A.F.,...). Nous ferons tout d'abord un bref rappel des méthodes de préparation.

#### I.1. PREPARATION ET IDENTIFICATION

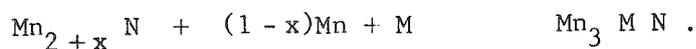
Tous les composés que nous avons étudiés ont été préparés au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry. Ils se présentent sous forme de poudres grises, d'aspect métallique, de grains durs, difficilement fritttables.

##### I.1.1. Préparation des carbures

Les carbures sont élaborés à partir de mélanges intimes des constituants. Ils subissent un premier recuit à basse température, généralement vers 400 C ; puis broyés, ils sont ensuite portés à des températures allant de 600 C à 800 C selon le composé. Des produits homogènes ne sont obtenus qu'à la suite de nombreux recuits entrecoupés de broyages. La température est ajustée de manière à éviter, soit la décomposition du carbure, soit la perte de carbone ou encore, par exemple, la distillation du zinc.

### I.1.2. Préparation des nitrures

Les phases  $Mn_3 M N$  sont préparées par diffusion dans l'état solide de mélanges de nitrures de manganèse, non stoechiométrique, de composition connue  $Mn_{2+x} N$ , de manganèse et de métal M très purs. Pour la nitruration des métaux de transition et du manganèse en particulier, les différents procédés couramment employés tels que la nitruration par l'azote entre 600 C et 1000 C, ou par l'ammoniac à des températures un peu inférieures, ont été utilisés. Le mélange des constituants de la pérovskite sont placés en ampoules de silice, scellées sous vide primaire et chauffées entre 500 C et 800 C suivant la nature du métal M et l'état d'avancement de la réaction qui s'écrit :



La granulométrie des éléments de départ et la température du recuit influent fortement sur les vitesses de réaction. Les nitrures pérovskites deviennent lacunaires par perte d'azote lorsqu'ils sont portés au-delà d'une température de décomposition située en général vers 850 C. Dans certains cas, cette décomposition intervient à des températures nettement inférieures, vers 650 C dans le cas de  $Mn_3 As N$  par exemple.

### I.1.3. Identification

Au fur et à mesure des recuits l'homogénéité des composés et ensuite la pureté de la phase sont contrôlées par diffraction X, à l'aide de chambre à focalisation. Les mesures sont faites par interpolation à partir des raies de diffraction d'un étalon interne de haute pureté, le silicium. L'analyse thermomagnétique permet aussi d'identifier les phases et de contrôler leur homogénéité.

## I.2. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

### I.2.1. Les pérovskites métalliques

Les pérovskites métalliques ont la formule générale  $M'_3 M X$  où  $M'$  désigne un métal de transition (ou une terre rare),  $M$  désigne un métal des groupes  $II_A$  à  $V_A$  et  $I_B$  à  $V_B$  de la classification périodique, et  $X$  représente un élément métalloïdique tel que l'azote, le carbone et même le bore ou l'oxygène.- Tableau 1. Ces phases adoptent la structure - type pérovskite - Figure 1 - de groupe d'espace  $Pm3m$ , avec  $M'$  en  $0 \ 1/2 \ 1/2, \ 1/2 \ 0 \ 1/2, \ 1/2 \ 1/2 \ 0$ , ici

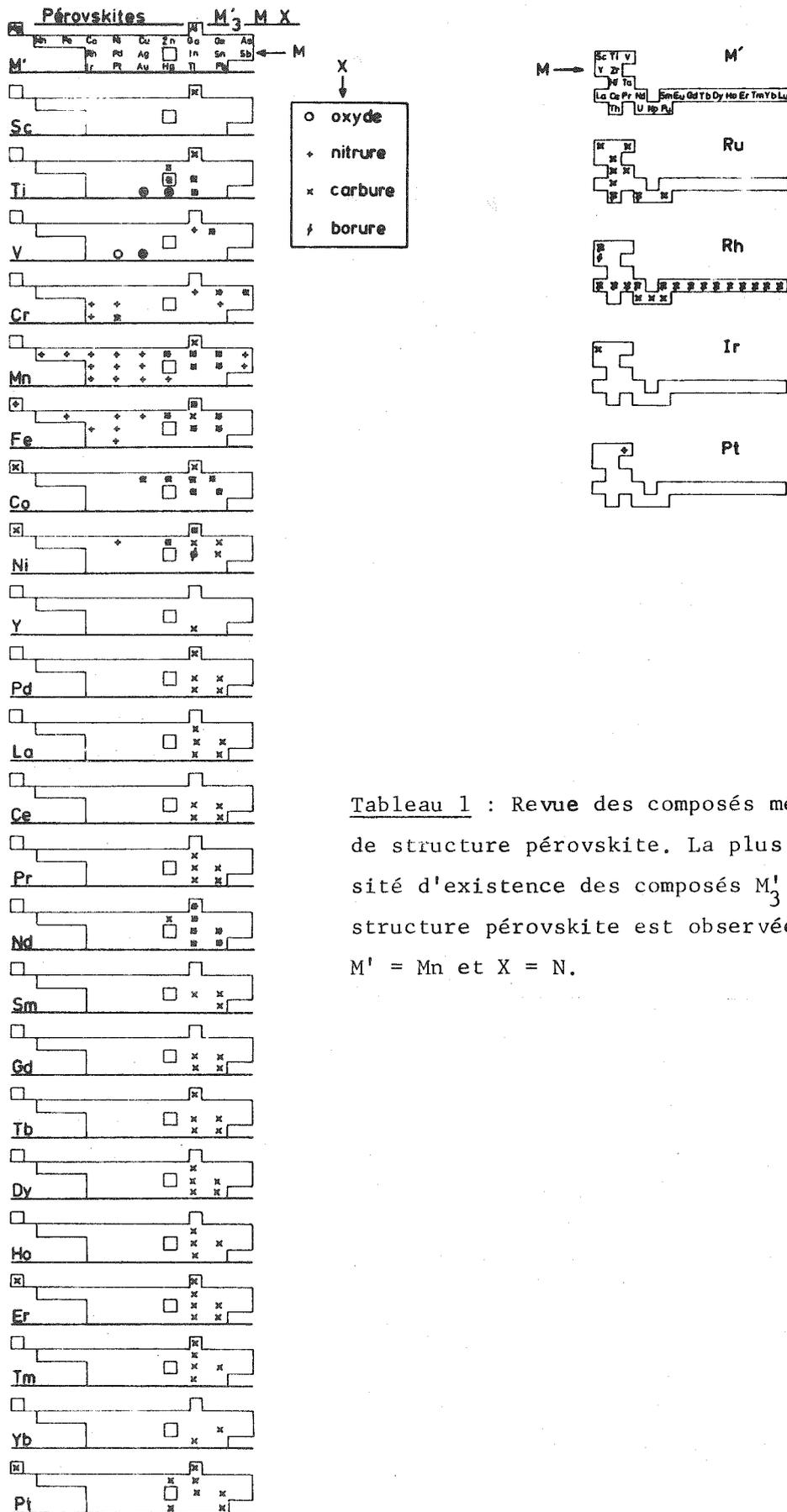


Tableau 1 : Revue des composés métalliques de structure pérovskite. La plus forte densité d'existence des composés  $M'_3 M X$  de structure pérovskite est observée avec  $M' = Mn$  et  $X = N$ .

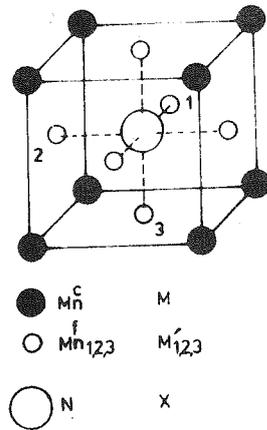


Figure 1 : Structure de la pérovskite  $Mn^c_3 M X$ . L'atome X occupe de manière ordonnée les lacunes métalliques octaédriques :  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  au lieu de  $1/2 \ 0 \ 0, 0 \ 1/2 \ 0, 0 \ 0 \ 1/2$ .

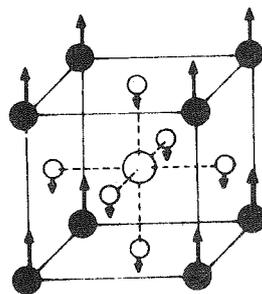


Figure 2 : Structure magnétique de  $Mn^c_4 N$ . Ici comme pour toute autre pérovskite métallique, nous numérotons 1, 2, 3 les atomes situés respectivement en  $0 \ 1/2 \ 1/2, 1/2 \ 0 \ 1/2$  et  $1/2 \ 1/2 \ 0$ , ils constituent le site noté f. L'atome en  $0 \ 0 \ 0$  occupe le site noté c.

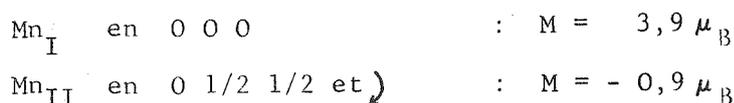
notés  $M_1^f$ ,  $M_2^f$ ,  $M_3^f$  respectivement, M situé en 0 0 0 et X en 1/2 1/2 1/2. L'arrangement métallique de ces composés peut nous conduire à rapprocher les phases lacunaires en métalloïde, des alliages du type  $Cu_3 Au$  correspondants. Mais en fait, le nombre d'alliages existant est bien inférieur à celui des pérovskites, l'atome métalloïdique occupant de manière ordonnée une lacune octaédrique sur quatre de l'arrangement métallique, stabilise les phases pérovskites. Les quatre lacunes octaédriques sont situées en 1/2 1/2 1/2, 1/2 0 0, 0 1/2 0, 0 0 1/2. On peut craindre surtout aux très hautes températures des "fautes de substitution" du métalloïde sur ces lacunes. On peut considérer aussi les composés  $M'_3 M X$  comme dérivant des nitrures  $M'_4 X$  tels que  $Mn_4 N$  et  $Fe_4 N$  où les atomes métalliques forment un arrangement cubique à faces centrées, par une double substitution ordonnée de  $M'$  et M au fer et au manganèse.

Depuis la découverte par MORRAL en 1930 (1) de la première forme pérovskite métallique, de nombreuses phases nouvelles ont été identifiées surtout par STADELMAÏER (2 à 17), NOWOTNY (18 à 23) et au C.E.C.M. VITRY (24 à 38). Parmi les pérovskites de la série des métaux ( $M'$ ) de transition, c'est avec le manganèse que l'on rencontre le plus grand nombre de composés et ensuite il en existe déjà moins avec le chrome et le fer. Tableau 1. Comme l'affinité métallique pour l'azote décroît du chrome vers le fer, il semble donc que la stabilité des pérovskites métalliques doit tenir compte des forces de liaison  $M' - X$  et des forces de liaison métallique  $M' - M$ .

### I.2.2. Caractéristiques physiques de $Mn_4 N$ et $Fe_4 N$

#### I.2.2.a. $Mn_4 N$

Nous pouvons considérer que le nitrure  $Mn_4 N$  est un composé interstitiel issu de  $\gamma$ -manganèse, par insertion d'azote dans les lacunes octaédriques situées en 1/2 1/2 1/2. JACK (39) a montré que l'azote est ordonné dans le réseau C.F.C. du manganèse. Cet ordre distingue deux sous-réseaux de manganèse différant par le nombre et la distance des voisins métalloïdiques.  $Mn_4 N$  s'ordonne magnétiquement à haute température,  $T_c = 756 K$  (29, 40 à 42) et les mesures d'aimantation à la température ambiante conduisent à la valeur de  $M = 1.17 \mu_B$ /mole. Par diffraction neutronique TAKEI et SHIRANE (41,43) ont établi la structure magnétique. Les deux sous-réseaux I et II couplés antiferromagnétiquement conduisent aux moments magnétiques dirigés selon  $[0 0 1]$  : Figure 2



valeurs en bon accord avec la résultante observée par des mesures magnétiques. Ces travaux et les résultats de résonance magnétique nucléaire ont conduit à diverses spéculations quant à la nature des liaisons. Suivant les auteurs, ZENER (44), GUILLAUD (45), WIERNER (40), JUZA (46 à 48), le rôle de l'azote est fort différent. Pour GOODENOUGH (49,50)  $Mn_4 N$  est un composé interstitiel à liaisons essentiellement covalentes.

#### I.2.2.b. $Fe_4 N$

La température de CURIE du composé,  $T_c = 778$  K est à peine supérieure à celle du nitrure alors que le moment à saturation nettement différent ( $M = 9 \mu_B$ /mole, permet d'envisager un couplage ferromagnétique des sous réseaux I et II, confirmé par la diffraction des neutrons :

$$M_{Fe_I} = 3 \mu_B \quad M_{Fe_{II}} = 2 \mu_B .$$

En conclusion, nous remarquerons que si l'évolution du moment de l'atome magnétogène placé en 0 0 0 semble être en accord avec l'accroissement du numéro atomique, le changement plus rapide et l'inversion de la valeur du moment du site II (de  $-0,9$  à  $2 \mu_B$ ) indique pour celui-ci une situation plus critique de la configuration électronique.

### I.3. PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES

#### I.3.1. Revue des caractéristiques physiques des pérovskites

Nous rappelons ici les propriétés des carbures et nitrures pérovskites du manganèse ayant fait l'objet de travaux détaillés, particulièrement dans l'équipe de R. FRUCHART.

##### I.3.1.a. $Mn_3 Al C$ (5, 52 à 55)

Ce composé est ferromagnétique avec  $T_c = 288$  K, on mesure l'aimantation extrapolée ( $H \infty, 0$  K) de  $M = 1,2 \mu_B$ /Mn. A 293 K le paramètre vaut  $3,871 \text{ \AA}$ , le composé reste cubique dans tout le domaine étudié.

##### I.3.1.b. $Mn_3 Zn C$ (28,31,54,56,57)

Cette pérovskite est cubique au-dessus de 233 K, ferromagnétique avec  $T_c = 378$  K et  $M = 1,35 \mu_B$ /Mn tandis qu'au-dessous de  $T_c = 233$  K la maille devient quadratique avec  $c/a = 0,9932$  à 4,2 K. Ce rapport évolue continuellement avec T jusqu'à la transition, ainsi que les autres paramètres physiques. La valeur  $M = 1,1 \mu_B$ /Mn mesurant l'aimantation extrapolée aux basses températures, a été confirmée par diffraction neutronique (57).

I.3.1.c. Mn<sub>3</sub>GaC (29,34,58 à 66)

Ce carbure présente une transition du premier ordre A.F.  $\leftrightarrow$  ferro à 164 K, étalée sur 5 K environ. La température de Curie est  $T_c = 248$  K, le composé restant cubique à cette transition. A 293 K, on mesure  $a = 3.894$  Å. Les études magnétiques à saturation donnent (59,60,65)

$$M = 1,2 \mu_B / \text{Mn} \text{ à } 170 \text{ K} \quad \text{et} \quad M = 1,3 \mu_B / \text{Mn} \text{ à } 4,2 \text{ K.}$$

Les propriétés de Mn<sub>3</sub>GaC évoluent rapidement avec la non stoechiométrie. Un déficit de 5 % de carbone fait disparaître la transition du premier ordre (67), le comportement étant alors celui de Mn<sub>3</sub>ZnC (65).

I.3.1.d. Mn<sub>3</sub>SnC (35,68 à 70)

Le composé est cubique à toute température ( $a_{298 \text{ K}} = 3.995$  Å) et présente à  $T_T = 293$  K une transition du premier ordre avec contraction brutale de paramètre (lorsque T croît). Les mesures magnétiques réalisées au-dessous de  $T_T$  conduisent à  $M = 0,9 \mu_B / \text{mole}$ .

I.3.1.e. Mn<sub>3</sub>GeC (71,72)

Signalons simplement ce carbure de type U<sub>3</sub>Si, préparé par BOLLER qui a affiné sa structure (pérovskite déformée). Figure 3.

I.3.1.f. Mn<sub>3</sub>NiN (27,33)

Mn<sub>3</sub>NiN a un comportement antiferromagnétique aux basses températures, et présente une zone de faible ferromagnétisme étalée sur environ 100 K sous la transition du premier ordre  $T_T = 266$  K. Si cette transition s'accompagne d'une contraction du paramètre de  $5/1000$  Å, le composé reste cubique dans tout le domaine de température,  $a_{4,2 \text{ K}} = 3.888$  Å.

I.3.1.g. Mn<sub>3</sub>CuN (22,27,33,73)

Ce nitrure présente au-dessous de  $T_T = 143$  K une déformation quadratique de la maille ( $c/a < 1$ ) accompagnant une transition magnétique du premier ordre "Ferri"  $\rightarrow$  Para. Par extrapolation ( $H = \infty$ ,  $T = 0$ ), on mesure  $M = 1,3 \mu_B / \text{mole}$ .

I.3.1.h. Mn<sub>3</sub>ZnN (28,30,31,33,52,66,74,75)

La pérovskite Mn<sub>3</sub>ZnN montre deux transitions magnétiques du premier ordre  $T_{T1}$  et  $T_{T2}$ , mises en évidence par MADAR (30,31,33). A 140 K la transition  $T_{T1}$  (AF  $\leftarrow$   $\rightarrow$  AF) peut présenter une large hystérèse, et à  $T_{T2} = 183$  K il s'agit du passage au paramagnétisme. Si le composé reste cubique, ces transitions sont marquées de discontinuités importantes du paramètre cristallin.

I.3.1.i. Mn<sub>3</sub>GaN (26,27,29,33,34,66,76)

Cette phase est cubique ; à la température ambiante, on mesure  $a = 3.886$  Å. L'étude de la susceptibilité moléculaire a mis en évidence une transition du premier ordre A.F.  $\rightarrow$  para à 298 K. La transition présente une hystérèse

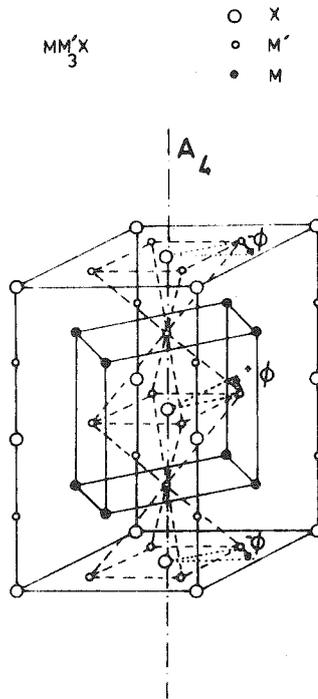


Figure 3 : Structure cristallographique de Mn<sub>3</sub> Ge C

de 7 degrés K environ et le paramètre se contracte de  $17/1000 \text{ \AA}$  au chauffage.

I.3.1.j. Mn<sub>3</sub>GeN (38,71,77,78)(Figure 3)

La structure cristallographique de Mn<sub>3</sub> Ge N aux basses températures est celle de Mn<sub>3</sub> Ge C (71,72). En plus d'une déformation quadratique de la maille (avec  $c/a < 1$ ), on observe selon l'axe  $[0 0 1]$  une rotation alternée des octaèdres de manganèse de  $\varnothing = 15$  degrés. Le composé présente alors une aimantation spontanée extrapolée, de  $M = 0.8 \mu_B/\text{mole}$ . A  $T_T = 529$  K vient une transition du premier ordre, Mn<sub>3</sub> Ge N devenant cubique et paramagnétique.

I.3.1.k. Mn<sub>3</sub>AsN (37,38,77,78)(figure 3)

Cette pérovskite a un comportement en tout point identique à la précédente et ici l'angle  $\varnothing$  vaut environ 12 degrés. La transition du premier ordre intervient à  $T_T = 400$  K. Dans l'état magnétiquement ordonné, l'aimantation spontanée extrapolée vaut  $M = 0,05 \mu_B/\text{mole}$ .

I.3.1.l. Mn<sub>3</sub>RhN (28,32,38)

Mn<sub>3</sub> Rh N reste cubique à toute température,  $a_{293 \text{ K}} = 3.936 \text{ \AA}$ , et une transition magnétique intervient à  $T_T = 650$  K. BARBERON (38) a mis en évidence et étudié l'apparition d'une forme hexagonale de symétrie  $P6_3/mmc$  lors de la solution solide entre Mn<sub>3</sub> Rh et Mn<sub>3</sub> Rh N. KREN a étudié ce problème et l'ordre magnétique par la diffraction des neutrons (79 à 87).

I.3.1.m. Mn<sub>3</sub>AgN (22,24,33,52)

Ce composé est caractérisé par deux transitions magnétiques : la première probablement du 2ème ordre  $T_T = 55$  K termine une zone à faible aimantation spontanée, extrapolée à  $M = 0,38 \mu_B/\text{môle}$ . La deuxième transition, du premier ordre  $T_T' = 295$  K s'accompagne d'une contraction du paramètre, le composé restant cubique mais devenant paramagnétique.

I.3.1.n. Mn<sub>3</sub>SnN (28,38,75)

Aux basses températures, Mn<sub>3</sub> Sn N est quadratique avec  $c/a (4,2 \text{ K}) = 1.015$ , ce rapport évoluant lentement jusqu'à  $T_{T_1} = 186$  K où il subit une première discontinuité. Une faible composante magnétique s'inverse à cette température. A  $T_{T_2} = 237$  K la maille devient brusquement cubique et le composé anti-ferromagnétique. A l'approche de  $T_{T_3} = 357$  K une faible composante ferromagnétique se développe et au-dessus de cette transition Mn<sub>3</sub> Sn N est quadratique avec  $c/a < 1$  et l'aimantation spontanée vaut  $M = 0,015 \mu_B/\text{môle}$ . A  $T_{T_4} = 475$  K le composé devient paramagnétique (88).

I.3.1.o. Mn<sub>3</sub>SbN (37,38,77,78)

Ce composé est quadratique ( $c/a > 1$ ) dans le domaine magnétiquement ordonné c'est-à-dire au dessous de  $T_T = 360$  K. A cette transition disparaît l'aimantation spontanée (extrapolée à  $M = 0.4 \mu_B/\text{môle}$ ), Mn<sub>3</sub> Sb N devient alors cubique et paramagnétique.

I.3.1.p. Mn<sub>3</sub> Pt N (28,32,38,79 à 87)

Mn<sub>3</sub> Pt N a le même comportement que Mn<sub>3</sub> Rh N et on rencontre de la même façon une phase hexagonale dans le domaine Mn<sub>3</sub> Pt N - Mn<sub>3</sub> Pt.

I.3.1.q. D'autres nitrures pérovskites au manganèse ont été également identifiés : Mn<sub>3</sub> Co N (33), Mn<sub>3</sub> Pd N (28), Mn<sub>3</sub> In N (28), Mn<sub>3</sub> Ir N (28), Mn<sub>3</sub> Au N (28), Mn<sub>3</sub> Hg N (28), et un carbure : Mn<sub>3</sub> In C (5).

Généralement la préparation de ces derniers est délicate, la stœchiométrie étant difficile à atteindre. Par ailleurs, Mn<sub>3</sub> Fe N est sans doute parfaitement désordonné sur les sous réseaux métalliques (33,89), comme dans les alliages  $\gamma$  Mn-Fe (33,89). L'ordre métallique de Mn<sub>3</sub> Co N serait de même partiel.

I.3.1.r. Signalons enfin que les différentes déformations rencontrées ici : T<sub>1</sub><sup>-</sup>, T<sub>1</sub><sup>+</sup>, T<sub>4</sub>, O<sub>8</sub>, R (Rhomb.) ont leur répliques exactes dans la série des pérovskites oxydes. Les différentes structures rencontrées dans les deux cas ont des groupes de symétrie qui sont des sous groupes du groupe de départ Pm3m. Selon que l'on conserve le groupe des translations ou la classe de symétrie on peut ainsi construire un "arbre" dont les ramifications vont vers les plus basses symétries.

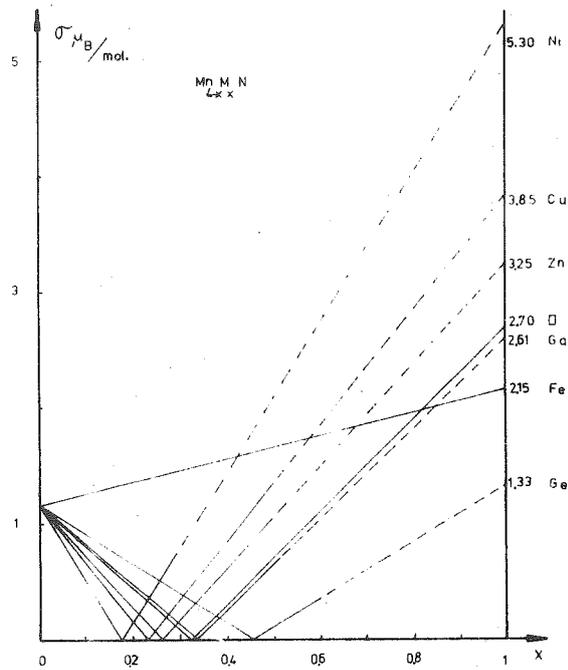
I.3.2. Etude des solutions solides entre pérovskites

L'existence de très nombreuses et diverses transitions magnétiques généralement du premier ordre, donne au problème des composés Mn<sub>3</sub> M X une ampleur telle qu'il ne peut être question de limiter l'étude à quelques cas particuliers. L'analyse magnétique du comportement des solutions solides entre pérovskites a constitué la première étape complémentaire aux travaux précédents. L'accent a été mis sur deux aspects convergents :

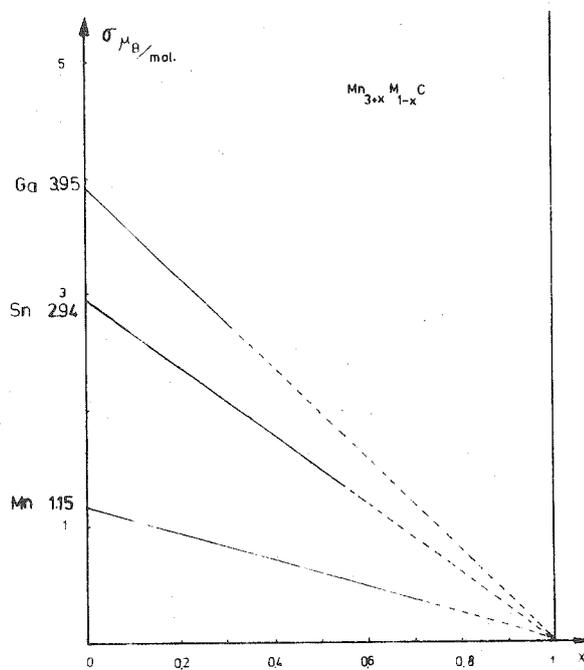
- La variation de l'aimantation (extrapolée à T = 0, H = ∞) des solutions solides en fonction du degré de substitution, particulièrement intéressante en partant de Mn<sub>4</sub> N dont la structure magnétique était connue.
- Des mesures magnétiques et cristallographiques en fonction de la température et de la substitution, en vue d'établir de véritables diagrammes de phase.

I.3.2.a. Comparaison des moments extrapolés (T = 0, H = ∞)

Partant de la structure ferrimagnétique de Mn<sub>4</sub> N (Figure 2), plusieurs études (29,33,46 à 48,69) indiquent une variation "normale" du moment du manganèse en (0 0 0) noté Mn<sup>c</sup>. Lors d'une substitution par un atome non magnétogène, le



**Figure 4** : Extrapolation du moment magnétique de  $Mn^f$  lorsque l'on substitue  $M^c$  à  $Mn^c$ , X étant l'azote. Le moment magnétique porté par le site c diminue proportionnellement au taux  $1-x$  de substitution. La structure "extrapolée" est ferromagnétique.



**Figure 5** : Extrapolation du moment magnétique de  $Mn^f$  lorsque l'on substitue  $M^c$  à  $Mn^c$ , X étant le carbone. Le moment magnétique porté par le site c diminue proportionnellement au taux  $1-x$  de substitution. La structure "extrapolée" est ferromagnétique.

moment attribué à ce site décroît linéairement avec le taux de substitution. Par contre, les atomes de manganèse situés au centre des faces (notés  $Mn_{1,2,3}^f$ ) - sites normalement magnétiques des pérovskites - ont au cours des substitutions des comportements variés. Dans la pérovskite  $Mn_3^f Mn^c N$  les atomes de manganèses  $Mn^f$  ont des spins parallèles ; dans une large gamme de composition on peut mesurer un moment "ferromagnétique" extrapolé et suivre cette évolution vers une structure "ferromagnétique hypothétique". Les résultats obtenus par MADAR pour différentes solutions solides font l'objet des Figures 4 et 5. Les lignes ainsi obtenues conduisent à un moment hypothétique qui s'extrapole linéairement depuis le cas de  $Mn_3 Ge N$  à celui de  $Mn_3 Ni N$ .

Pour les carbures le problème est légèrement différent puisque  $Mn_4 C$  n'existe pas, cependant des solutions solides ferrimagnétiques existent. Les extrapolations coïncident parfaitement du côté de  $Mn_4 C$  avec celle de la solution solide  $Mn_4 C_x N_{1-x}$  et aussi avec celles des carbures ferromagnétiques. La Figure 6 donne les valeurs des moments du manganèse  $Mn^f$  calculé d'après ce procédé. MADAR a noté le parallélisme entre la variation de moment extrapolé et le nombre d'électrons de valence du métal M dans le cas des nitrures (33), résultat souligné par l'HERITIER (70) dans le cas des carbures. Signalons que nous ne pouvons y joindre la comparaison avec  $Mn_3 Fe N$  et  $Mn_3 Co N$ , ces composés présentant un désordre métallique manifeste sur les sites c et f (89).

Il faut donc remarquer l'importance du nombre d'électrons portés par le métal M sans toutefois retenir le terme aussi précis qu'"électron de valence". Au cours de l'évolution des solutions solides avec le taux de substitution x du manganèse  $Mn^c$  par M, nous remarquons que le domaine ferrimagnétique permettant l'extrapolation s'étend souvent assez près de la composition pérovskite stoechiométrique. Alors intervient une transition T du premier ordre séparant le domaine ferrimagnétique de la structure magnétique de la pérovskite. Ce point marque la fin de la supériorité de l'échange  $J_{f,c}$  (entre les sites  $Mn^f$  et  $Mn^c$ ) sur  $J_{f,f}$  (entre les  $Mn^f$  eux-mêmes). Puisque  $J_{f,c}$  semble peu varier avec x (en accord avec les paramètres physiques des domaines ferrimagnétiques), comme le spin  $S_c$  (au site c) reste constant (29,33,46 à 48,69) l'énergie d'échange  $E_{f,c} = J_{f,c} \cdot S_f \cdot S_c$  dépend principalement de  $S_f$  (spin au site f) outre sa dépendance avec x. Nous relierons donc la température  $T_T$  d'ordre magnétique de la pérovskite à la valeur extrapolée de  $S_f$ . L'intervalle de composition entre T et la pérovskite stoechiométrique est généralement réduit et ne permet à l'énergie  $E_{ff}$  plus faible de faire écarter grandement  $T_T$  de l'estimation.

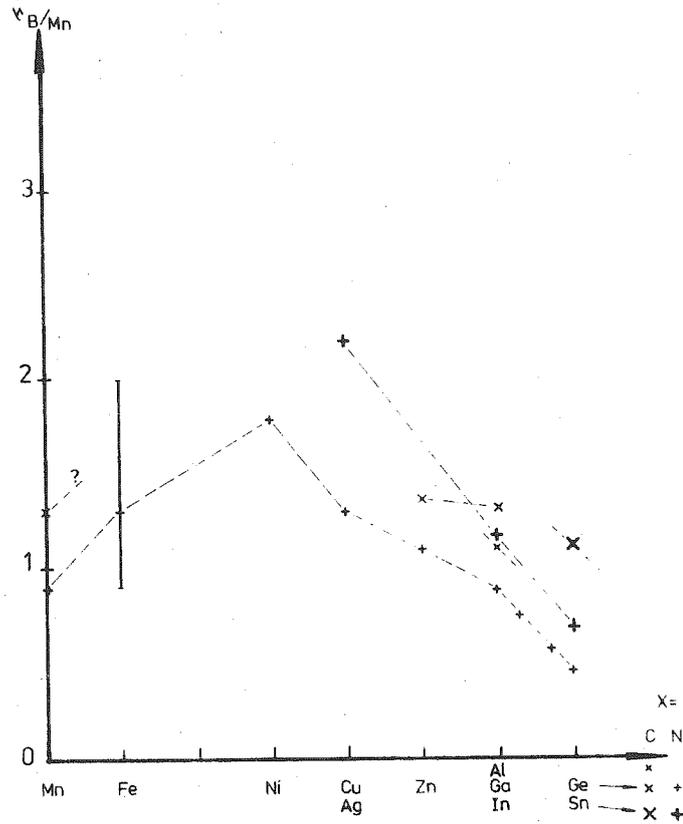


Figure 6 : Valeur du moment magnétique de  $Mn^f$  extrapolé (si la structure magnétique de  $Mn_3 M X$  était ferromagnétique) en fonction de l'élément M.

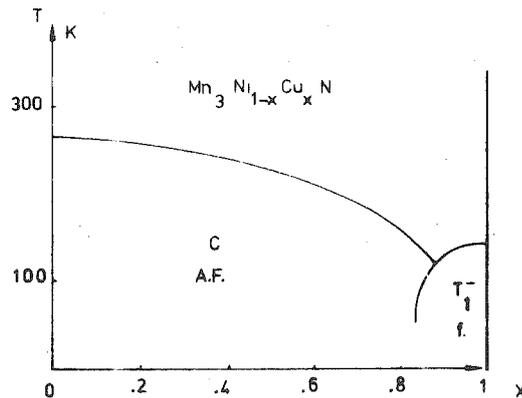


Figure 7 : Diagramme de phase cristallographique et magnétique de la solution solide  $Mn_3(Ni-Cu)N$ . Sur cette figure comme sur les suivantes, nous notons A.F. une phase antiferromagnétique, F ferromagnétique, f faiblement ferromagnétique, "F" désigne une phase ferromagnétique probablement non colinéaire. Les symboles C,  $T_1^+$ ,  $T_1^-$ ,  $T_4$  et  $O_8$  sont explicités dans le texte, et désignent les formes cristallographiques des composés.

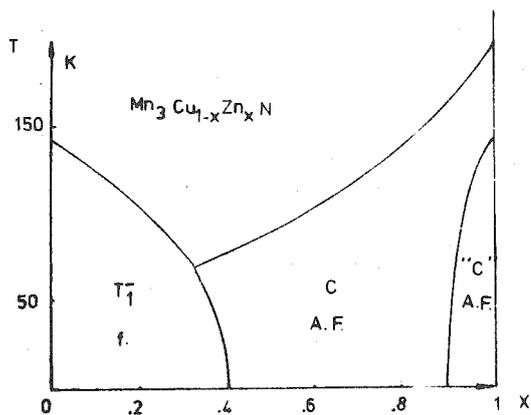


Figure 8 : Diagramme de phase cristallographique et magnétique (c. et m.) de la solution solide  $Mn_3 (Cu - Zn) N$ .

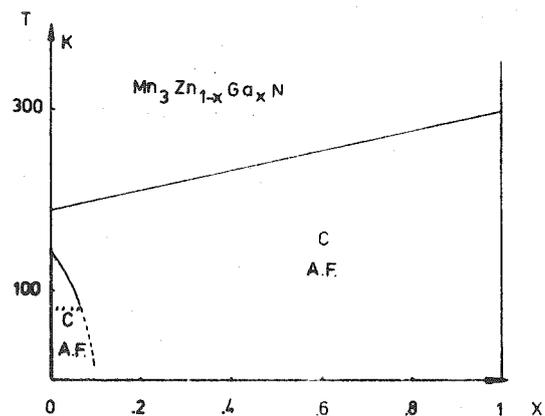


Figure 9 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Zn - Ga) N$ .

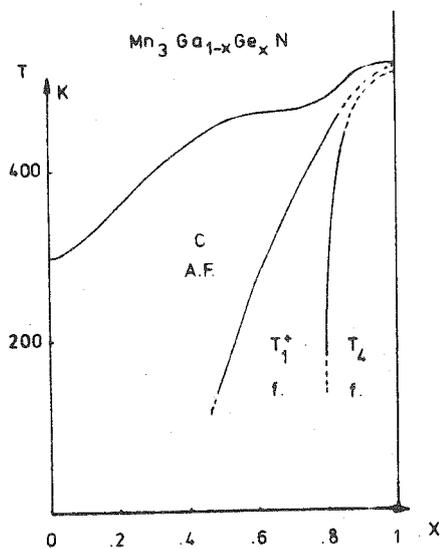


Figure 10 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Ga - Ge) N$ .

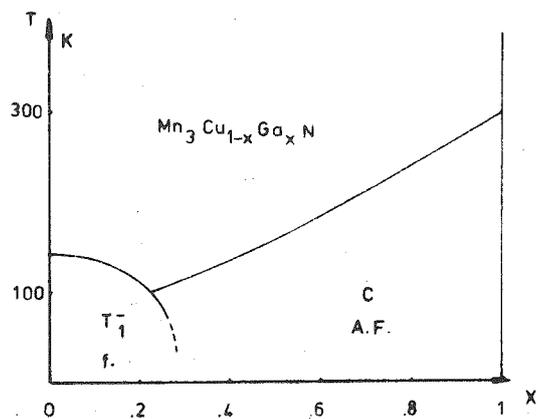


Figure 11 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Cu - Ga) N$ .

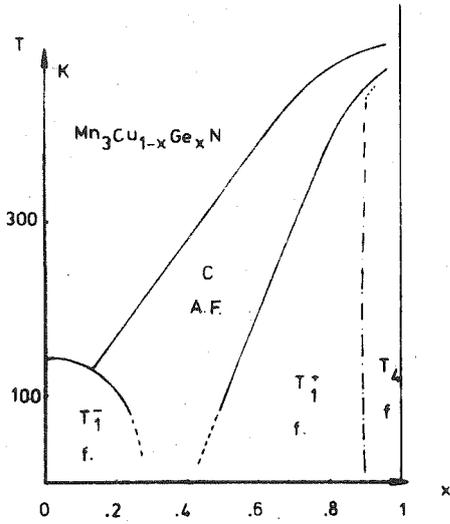


Figure 12 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Cu - Ge) N$ .

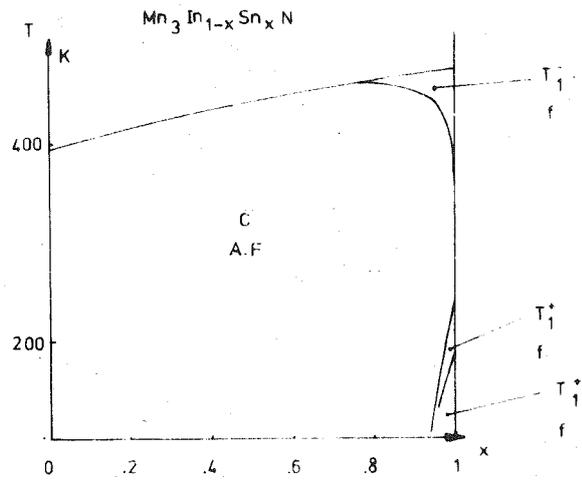


Figure 13 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (In - Sn) N$ .

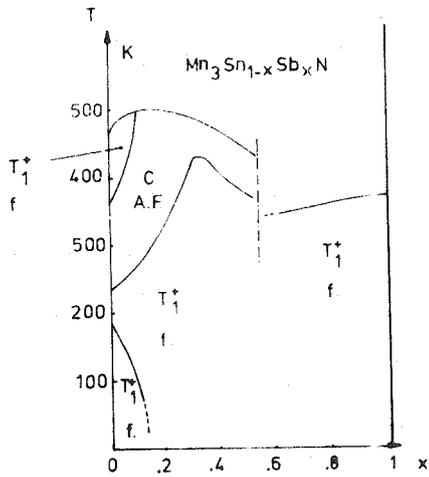


Figure 14 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Sn - Sb) N$ .

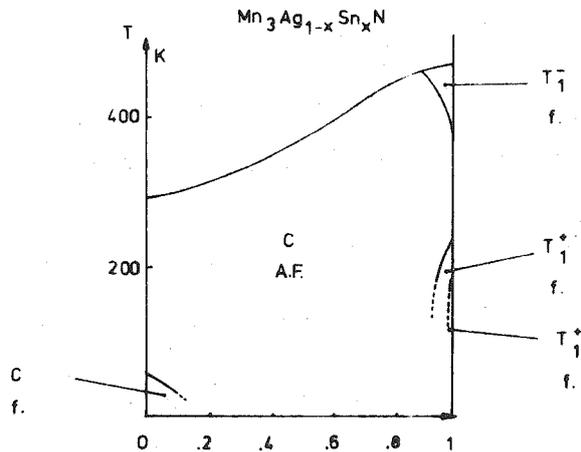


Figure 15 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Ag - Sn) N$ .

### I.3.2.b. Diagrammes de phases

On considère des phases cristallographiques et magnétiques délimitées par leur domaine de concentration et la variation thermique des points d'ordre. Les figures 7, 8, 9, 10 montrent de tels diagrammes réalisés entre deux métaux voisins de la première série de transition. On peut leur superposer ceux des solutions solides d'éléments plus extrêmes tels Cu-Ga ou Cu-Ge. Figures 11, 12. Les mêmes comparaisons se font aussi dans la deuxième série des métaux de transition, Figures 13, 14, 15.

De tels parallèles ayant aussi lieu avec des composés lacunaires en métal-loïde (Figures 13, 15 et 16, 17 et 18) le rôle de l'azote ou du carbone comme celui de M est essentiellement électronique. A partir des travaux de BOUCHAUD, MADAR et BARBERON nous développons ces deux aspects dans les pages suivantes.

## I.4. ROLE DU METAL M DANS LA PEROVSKITE $Mn_3 M X$

### I.4.1. Evolution cristallographique

#### I.4.1.a. Types de structures rencontrées

Les résultats des mesures magnétiques et cristallographiques sur les composés de formule  $Mn_3 M X$  précédemment décrits font apparaître un grand nombre de transitions du premier ordre accompagnées de déformation de la maille sinon de variation brutale du paramètre cristallin. L'usage nous a fait apparaître commode d'adopter les dénominations suivantes :

- $T_1^+$  : Simple distorsion quadratique, le rapport  $c/a$  peut être supérieur ( $T_1^+$ ) ou inférieur ( $T_1^-$ ) à 1. On ne garde de la symétrie cubique  $Pm\bar{3}m$  que les éléments compatibles avec un axe d'ordre 4 : Soit  $P4/mmm$ . Alors que la maille reste cubique (C) dans tout le domaine de température pour :  $Mn_3 Al C$ ,  $Mn_3 Ga C$  (\*),  $Mn_3 Sn C$ ,  $Mn_4 N$ ,  $Mn_3 Ni N$ ,  $Mn_3 Zn N$ ,  $Mn_3 Ga N$ ,  $Mn_3 Rh N$ ,  $Mn_3 Ag N$ ,  $Mn_3 Pt N$ , on rencontre :
  - $T_1^-$  avec  $Mn_3 Zn C$ ,  $Mn_3 Cu N$ ,  $Mn_3 Sn N$  et diverses solutions solides
  - $T_1^+$  avec  $Mn_3 Ge N$ ,  $Mn_3 Sn N$ ,  $Mn_3 Sb N$  et d'autres solutions solides.
- $T_4$  : dénote une déformation quadratique de la maille avec  $c/a < 1$  et une rotation alternée des octaèdres de manganèse de  $\emptyset$ ,  $-\emptyset$ ,  $\emptyset$ ,  $-\emptyset...$  autour de l'axe OZ (Figure 3) ce qui multiplie la maille par 4.  $Mn_3 Ge C$ ,  $Mn_3 Ge N$ ,  $Mn_3 As N$  présentent une forme  $T_4$ . La maille cristallographique de symétrie  $I_4/mcm$  (72) a pour paramètres  $a = \sqrt{a_p}$ ,  $2 = b$ ,  $c = 2c_p$  où

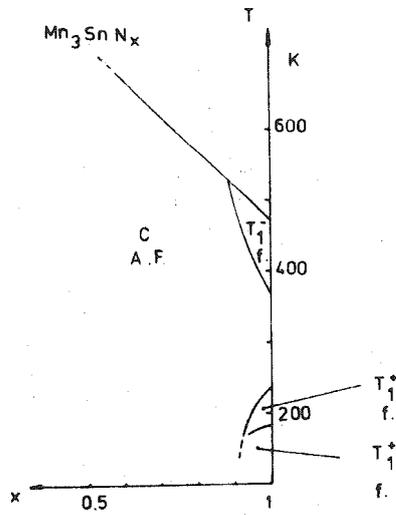


Figure 16 : Diagramme de phase c. et m. de  $Mn_3 Sn N_x$  en fonction de  $x$ .

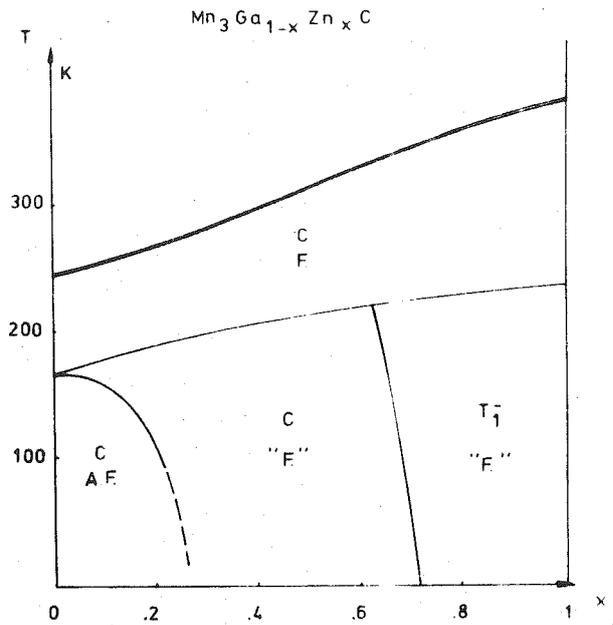


Figure 17 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Ga-Zn) C$ .

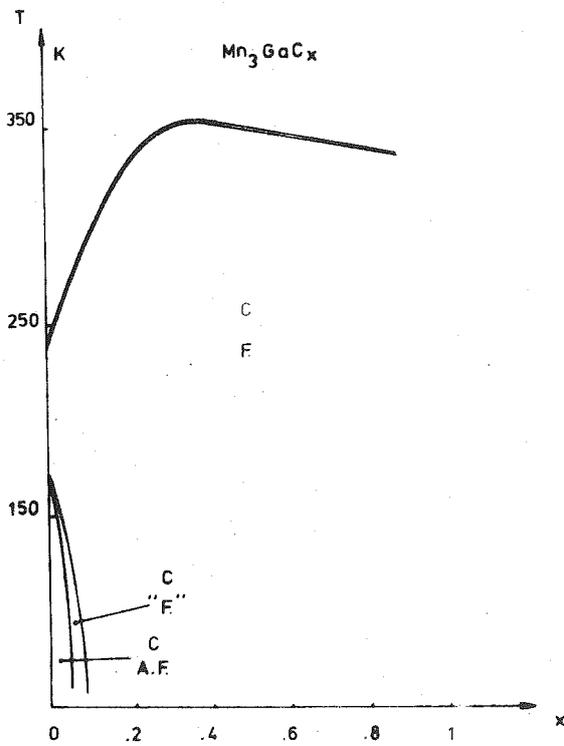


Figure 18 : Diagramme de phase c. et m. de  $Mn_3 Ga C_x$  en fonction de  $x$ .

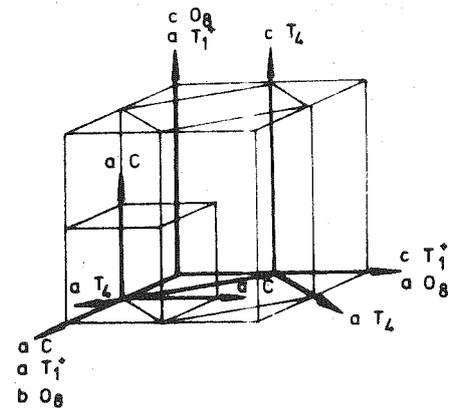


Figure 19 : Construction de la maille  $O_8$  comme résultante géométrique des mailles  $T_4$  et  $T_1^+$ .

$a_p$  et  $c_p$  désignent les paramètres de la pérovskite.

$O_8$  : BARBERON (37) a mis en évidence, lors d'études cristallographiques sur la solution solide  $Mn_3 Sb_x As_{1-x} N$ , une forme orthorhombique notée  $O_8$  contenant huit pseudomailles de pérovskite. Cette symétrie (groupe Fmmm) résulte de la combinaison de  $T_1^+$  et  $T_4$  selon deux axes orthogonaux (Figure 19), les octaèdres pivotant selon l'axe propre à  $T_4$ . Par contre la solution solide  $Mn_3 Ge N - Mn_3 Sn N$  a permis d'observer un domaine de composition où  $T_1^+$  et  $T_4$  se combinent suivant le même axe (38).

\* Les diffractogrammes de rayons X réalisés au laboratoire sur  $Mn_3 Ga C$  (63,66) ont montrés que la phase antiferromagnétique était accompagnée aux basses températures par un élargissement systématique de réflexions de Bragg, caractéristique d'une distorsion rhomboédrique où  $\alpha = 4,5$  minutes d'angle. Cependant ce phénomène n'a pas été confirmé sur d'autres échantillons, avec un autre appareillage (90). Dans la plage de résolution d'un diffractomètre aux rayons X, c'est l'unique observation d'une telle distorsion dans la famille des pérovskites (nitride ou carbure).

#### I.4.1.b. Evolution avec les substitutions

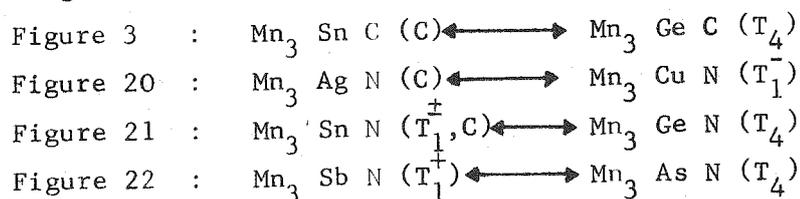
L'augmentation du nombre d'électrons extérieurs portés par le métal M conduit à la succession des formes



Les figures 8 à 12 et 17 illustrent parfaitement ce fait. Le diagramme de phase attaché à  $Mn_3 Cu_{1-x} Ge_x N$  recouvre exactement les diagrammes intermédiaires. De même les diagrammes  $Mn_3 In_{1-x} Sn_x N$  et  $Mn_3 Ag_{1-x} Sn_x N$  sont comparables en leurs parties "isoélectroniques". Cette règle a été systématisée par les études de BARBERON sur les couples de nitrures Cu-Sn, Ga-Sn, Sn-Sb...(38).

Pour des atomes M de valences isoélectroniques la distorsion devient plus faible lorsque le rayon métallique de M croît.

Cette constatation est constamment vérifiée, en particulier on peut comparer les figures suivantes :



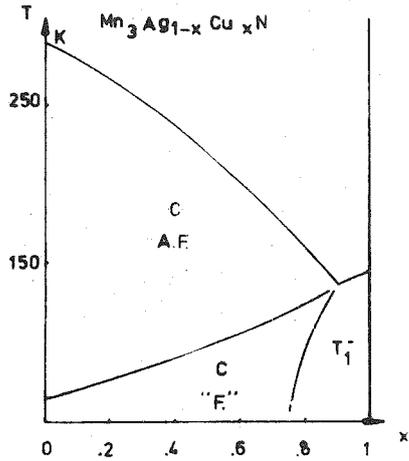


Figure 20 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Cu - Ag) N$ .

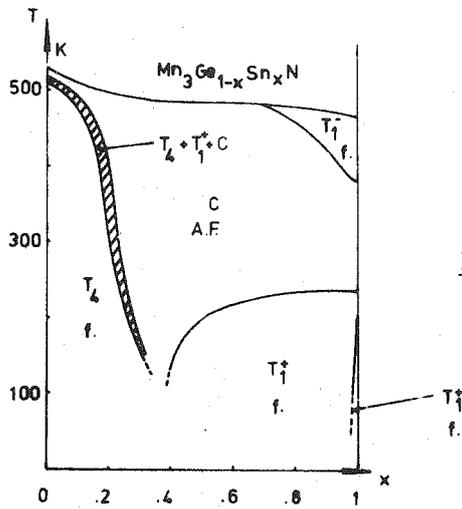


Figure 21 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (Ge - Sn) N$ .

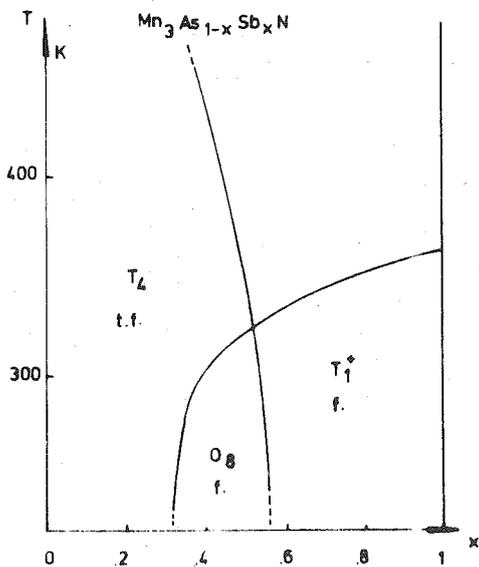


Figure 22 : Diagramme de phase c. et m. de la solution solide  $Mn_3 (As - Sb) N$ .

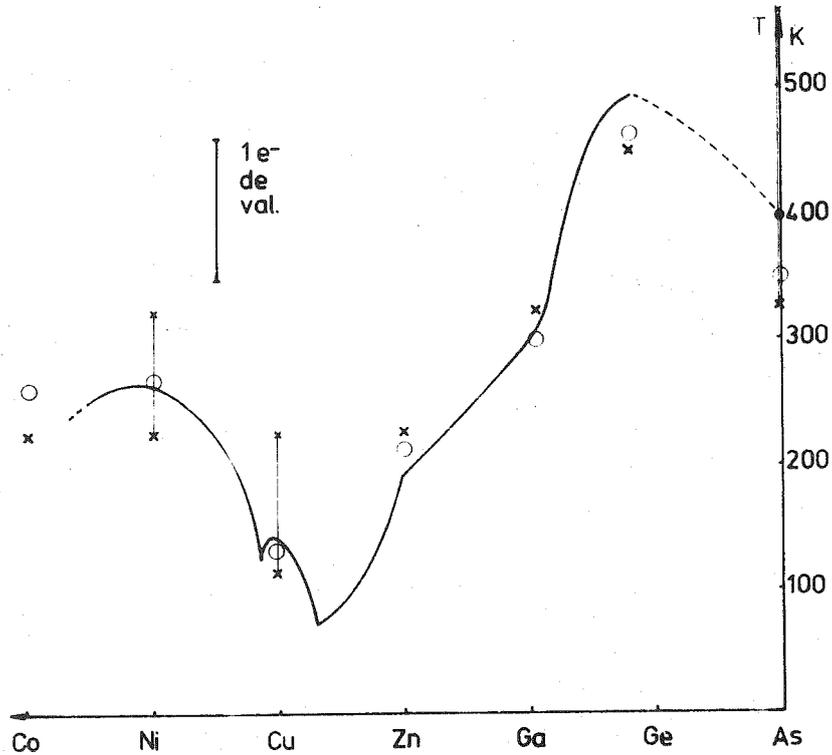


Figure 23 : Evolution avec M (appartenant à la première série des métaux de transition et au-delà) de la température d'ordre magnétique des nitrures  $Mn_3 M N$  (lignes et points noirs). Nous avons également reporté par des croix la valence de l'élément M en prenant une échelle adéquate pour normaliser les températures au nombre d'électrons de valence. Les grandes croix désignent les valences les plus fréquentes et les petites croix, les moins fréquentes. Les cercles représentent la transformation des grandes croix après normalisation par la compression de l'atome M dans la pérovskite. La compression est définie comme le rapport du rayon occupé dans la maille au rayon atomique de M.

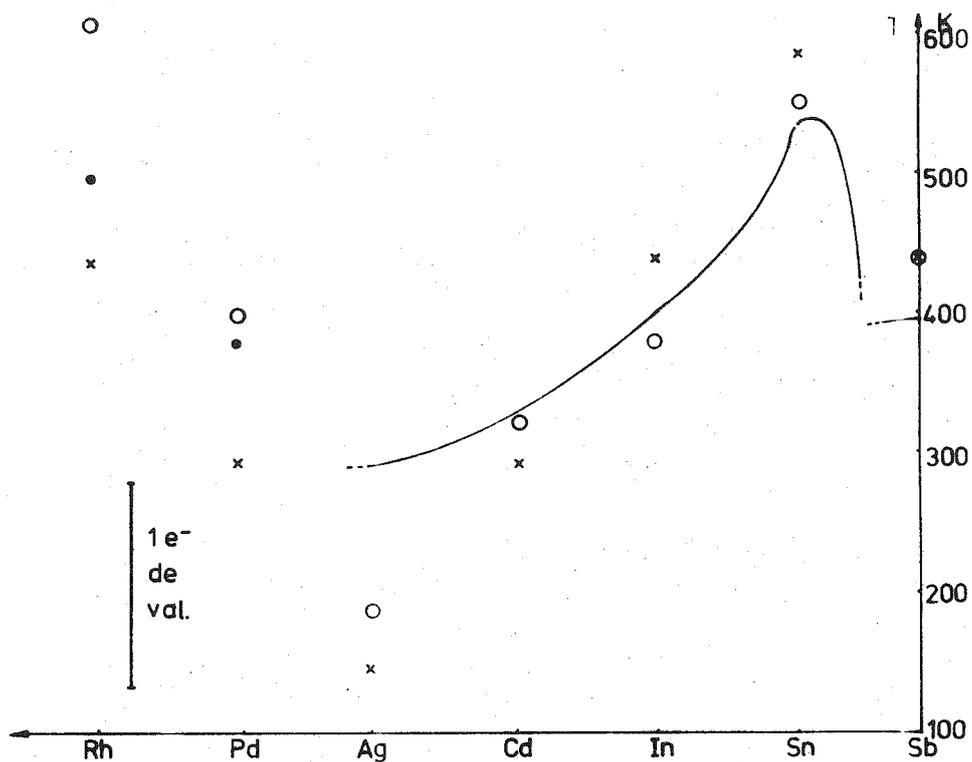


Figure 24 : Même légende que pour la figure 23. Ici M appartient à la deuxième série des métaux de transition et au-delà.

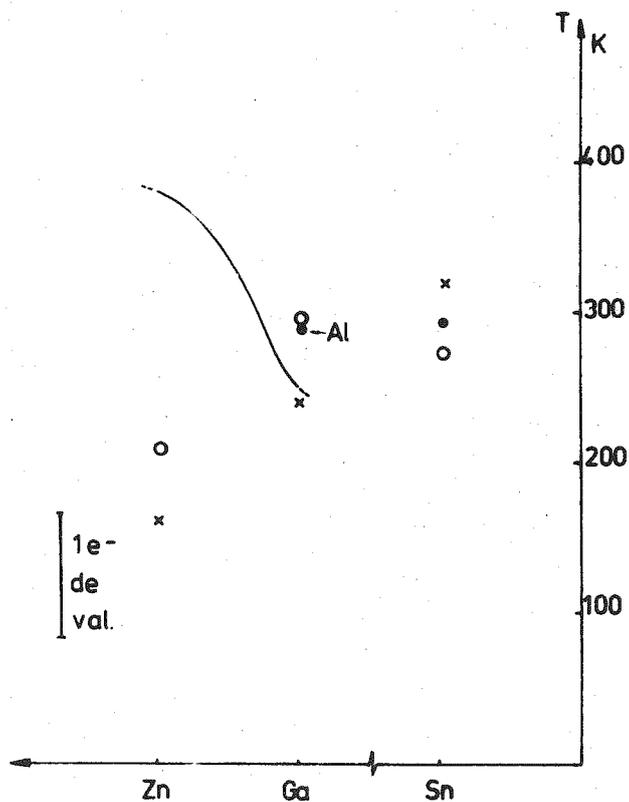


Figure 25 : Même légende que pour les figures précédentes. Il s'agit ici des carbures.

#### I.4.2. Evolution magnétique

Les résultats de la diffraction des neutrons permettent de mieux saisir les relations entre les structures cristallographiques et magnétiques, on peut cependant noter que :

- a. Les formes cubiques ont un comportement ferromagnétique dans les carbures et antiferromagnétique dans les nitrures (sauf  $Mn_3 Sn C$ ).
- b. Les formes  $T_1^\pm$  présentent généralement une aimantation spontanée, l'ordre de grandeur de celle-ci est environ le tiers du moment "ferromagnétique" extrapolé.
- c. Les formes  $T_4$  possèdent une faible aimantation spontanée.

En se référant aux diagrammes de phases et aux extrapolations de moment, on constate une évolution continue et parallèle en fonction du nombre d'électrons extérieurs du métal M.

Le moment "ferromagnétique" extrapolé décroît avec l'augmentation du numéro atomique du métal M dans une même série.

Le moment extrapolé augmente avec le rayon du métal M dans une même colonne de la classification périodique.

En conclusion, nous remarquons que l'ordre magnétique, la température de transition et la nature de la déformation sont étroitement tributaires du nombre d'électrons périphériques et du rayon du métal M. Ceci a même été confirmé avec  $Mn_3 Ga C$  étudié sous pression hydrostatique (65). Les figures 23, 24, 25 montrent l'évolution de la température de transition magnétique ordre-désordre, en fonction de la variation du nombre d'électrons de "valence" de M.

### I.5. ROLE DU METALLOIDE DANS LA PEROVSKITE METALLIQUE

#### I.5.1. Rôle stabilisateur

Nous avons signalé dans l'introduction le rôle stabilisateur du métal-loïde dans la structure pérovskite, le nombre d'alliages connus du type  $Cu_3 Au$  étant nettement inférieur à celui des composés  $M_3^I M X$ . Le caractère ordonné des sites métalliques octaédriques effectivement occupé par le métal-loïde place ce dernier dans un environnement  $M^I$  presque exclusivement magnétique (Tableau I) et le prédispose à arbitrer les interactions magnétiques interatomiques.

### I.5.2. Influence des substitutions

Bien que les possibilités soient moins grandes qu'avec le métal M (ici X = C, N ou  $\square$ ) la variation du nombre d'électrons apportés par le métalloïde conduit aux remarques suivantes :

- a. L'extrapolation des moments "ferromagnétiques" à partir de  $Mn_4 X$  donne des valeurs systématiquement plus faibles avec l'azote qu'avec le carbone. De même que l'insertion d'azote dans  $Mn_3 Pt$  et  $Mn_3 Rh$  réduit rapidement le moment du manganèse (79, 81 à 83), en accord avec les études précédentes de composés lacunaires en métalloïde (34,41,43).
- b. L'évolution cristallographique de  $T_1^-$  à  $T_4$  des carbures est décalée plus à gauche dans la classification périodique que celle des nitrures (évolution en fonction de la nature du métal M).
- c. La température ordre-désordre magnétique est généralement plus élevée lorsque le métalloïde porte moins d'électrons. GIVORD a montré que le comportement magnétique de  $Mn_3 Ga C$  s'identifiait rapidement à celui de  $Mn_3 Zn C$  (65), et de même si le diagramme de phase de  $Mn_3 Sn N$  recouvre en partie celui de  $Mn_3 In_x Sn_{1-x} N$  (ou de  $Mn_3 Ag_x Sn_{1-x} N$ ) (figures 13, 15, 16), la transition ordre-désordre magnétique croît lorsque le taux de lacunes  $\square$  augmente.

De nombreux auteurs se sont penchés sur la nature des liaisons Mn-X, au vu des faibles possibilités de substitution de X et de son rôle symétrique à celui du métal M (40,44 à 47,91 à 95). Plusieurs travaux indiquent un caractère très faiblement électronégatif sinon neutre au métalloïde, la liaison Mn-X aurait un caractère covalent certain.



## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSE

#### II.1. LA DIFFRACTION NEUTRONIQUE

##### II.1.1. Généralités

L'interaction neutron-matière est largement décrite dans de nombreux ouvrages et cours (voir par exemple : 96, 97, 98, 99) ; nous rappelons ici brièvement les aspects multiples caractérisant cette diffusion.

Le potentiel d'interaction procède de deux origines :

- des forces nucléaires internes à très faible portée, responsables de la liaison des neutrons et protons dans le noyau. Pour sa part le spin du neutron incident résonne avec le spin nucléaire.
- des forces magnétiques dipolaires liant le spin neutronique à la distribution électronique dont le moment magnétique est d'origine orbitale et de spin. Ces forces sont à longue portée bien que plus faibles, et la section efficace résultante est comparable à celle du potentiel nucléaire.

Alors que les radiations électromagnétiques X n'interagissent efficacement qu'avec le nuage électronique, leur énergie est élevée, voisine de  $10^8 K.k_B$ . Pour des longueurs d'onde équivalentes ( $\lambda \simeq 1 \text{ \AA}$ ) les neutrons dits "thermiques" correspondent à une température voisine de  $3.10^2 K$ . C'est précisément la gamme d'énergie des excitations thermiques du solide. Il se dégage de la diffusion des neutrons deux aspects complémentaires selon que le neutron échange ou non de l'énergie lors de l'interaction.

Dans le premier cas, le processus inélastique permet de classer les excitations du milieu selon leur nature (électronique, nucléaire...) et de les relier aux propriétés de la matière telles que force de liaison, chaleur spécifique, conductivité... L'échantillon doit être en général monocristallin.

Le processus élastique ou diffraction permet de mesurer la qualité de l'ordre de la matière.

On peut alors considérer un autre classement des processus de diffusion selon la qualité de l'ordre de la matière : diffusion cohérente ou diffusion incohérente. L'ordre nucléaire dépend de la répartition isotopique dans la matière, de l'orientation des spins nucléaires. Les corrélations électroniques sont responsables de l'existence et de l'ordre des moments magnétiques.

C'est l'aspect cohérent de la diffusion élastique nucléaire et magnétique qui nous intéresse ici. Dans le cas des rayons X la périodicité magnétique est très difficilement détectable et nécessite d'énormes précautions expérimentales (100).

Nos échantillons se présentent sous forme de poudre, les possibilités expérimentales sont donc limitées. Cependant la diversification des longueurs de FERMI permet un bien meilleur contrôle de l'ordre nucléaire qu'avec les rayons X.

### II.1.2. Conditions expérimentales de la diffraction des neutrons

Nous avons utilisé les diffractomètres classiques du réacteur Siloé du C.E.N. Grenoble ainsi qu'un appareillage multicompteur (400 : répartis sur  $40^\circ\theta$ ). Il en existe deux versions, employées toutes deux, au C.E.N.G. et au réacteur de l'I.L.L. Ce dernier appareillage multicompteur est de plus mobile dans un plan horizontal, autour de l'échantillon.

Avec ce dispositif on obtient très rapidement des diagrammes à haut taux de comptage, bien résolus avec de grandes longueurs d'onde (jusqu'à  $2,44 \text{ \AA}$ ). Par un déplacement de l'appareil on peut affiner les profils de raies. Pour les études aux basses températures nous nous sommes servis des cryostats classiques disponibles sur place et d'un montage déjà décrit (66). Nous avons construit un cryostat à température variable à circulation du gaz d'échange afin d'homogénéiser la température. Pouvant fonctionner sans interruption entre 77 K et 750 K il évite le changement des conditions de diffusion dues à l'environnement. Il est présentement adapté pour l'enregistrement aussi bien sur diffractomètre que sur multicompteur. Il peut accueillir un aimant permanent donnant

$H \simeq 6$  Koe.

Des mesures de diffraction sous champ magnétique (20 Koe) ont été réalisées au C.E.N.G. grâce à un électroaimant classique à axe horizontal, et un cryostat à queue fine.

### II.1.3. Analyse et interprétation des résultats

Deux méthodes ont inspiré l'analyse des symétries magnétiques, elles sont dues à BERTAUT (101, 102, 103) nous n'en redécrivons pas ici les principes (66), les exemples et les applications sont à présent fort nombreux. Signalons cependant une présentation récente et complète de ces méthodes dans un cours de l'école d'été d'AUTRANS 72 (104). Même pour des configurations colinéaires ou très simples, il n'est généralement pas possible de comparer et calculer les intensités magnétiques sans le secours d'ordinateur. Nous avons écrit un programme ALGOL permettant ce travail, les diverses variables (modules et angles) évoluant pas à pas. Ainsi une grande partie de nos résultats expérimentaux ont été analysés de cette manière. Par la suite nous avons utilisé un programme d'affinement des structures magnétiques. Il est tout à fait général et compatible avec la théorie des groupes, il a été mis au point au laboratoire par P. WOLFERS (105) et est actuellement implanté à l'I.L.L.

## II.2. LES MESURES MAGNETIQUES

### II.2.1. Mesures d'aimantation

Ces mesures ont été faites en grande partie par nos collègues de l'E.R.155. Après détection des transitions magnétiques à l'aide de thermobalances magnétiques, des mesures précises de l'aimantation ont été effectuées par la méthode dite d'extraction axiale sur électro-aimant développant jusqu'à 26,6 Koe. Nous avons repris et complété certaines de ces mesures notamment aux très basses températures ou à des températures supérieures à l'ambiante, sur les appareillages analogues mis à notre disposition par le laboratoire du magnétisme de Grenoble.

De nombreux cycles d'hystérésis caractérisant ainsi les différentes phases magnétiques ont été enregistrés.

Pour connaître le comportement de ces composés sous des champs magnétiques d'un ordre de grandeur supérieur aux précédents (25 Koe - 150 Koe) nous avons utilisé les montages du service national des champs intenses de Grenoble (Dir. M. PAUTHENET). La méthode d'extraction axiale est utilisée sur des bobines de BITTER (106-107) développant 5 MW. D'autres mesures en champs élevés ont été faites par GIVORD par la technique des champs pulsés (65) développée au laboratoire du magnétisme. Cependant par cette technique il faut craindre la naissance de courants de FOUCAULT dans les échantillons conducteurs qui perturbent la mesure. L'application de champs statiques est préférable, et pour pallier à une rotation éventuelle des grains de la poudre, les échantillons ont été "gelés" soit par de la colle, soit par de la glycérine.

#### II.2.2. Susceptibilité paramagnétique

Les mesures effectuées par nos collègues de l'E.R. 155 et particulièrement par l'HERITIER (108-109) concernent tous les composés de notre étude. L'appareil utilisé est une balance de torsion de type FARADAY, à mesure auto-compensée, automatisée pour le programme thermique et la sortie des résultats. Il est muni d'un four pour les hautes températures (293 K - 1250 K) et a été étalonné avec un échantillon de  $Mn_2 P_2 O_7$ . Nous avons analysé les courbes de susceptibilité inverse sur ordinateur. La méthode est présentée avec les résultats.

### II.3. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ET EFFET MOSSBAUER

Conjointement aux expériences de diffraction neutronique LE DANG KHOI à Orsay a étudié plusieurs carbures parmi les pérovskites métalliques au manganèse, par la technique de résonance magnétique nucléaire. Par ailleurs SENATEUR a dopé bon nombre de composés en  $^{57}Fe$  dans des quantités aussi faibles que possible. La complexité coutumière des spectres MOSSBAUER enregistrés n'a pu être expliquée qu'à partir des résultats de diffraction des neutrons. D'autres études par effet MOSSBAUER sur les composés contenant de l'étain sont le fruit d'une collaboration avec une équipe de BUDAPEST dans le cadre de la convention franco-hongroise du C.N.R.S.

#### II.3.1. Caractéristiques des techniques

Nous présentons ici rapidement les caractéristiques de ces techniques en renvoyant pour plus de détails aux ouvrages spécialisés (110) récents.

Le noyau chargé, de moment cinétique  $J = \hbar I$  de spin  $I$  (entier ou demi-entier) de moment magnétique  $\mu = \gamma \hbar I$  ( $\gamma$  moment gyromagnétique - avec  $\mu \approx 10^{-3} \mu_B$ ) voit ses niveaux énergétiques modifiés par l'environnement électronique. Ces interactions sont de deux types

- interactions du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique créé par les électrons.
- interactions du moment quadrupolaire nucléaire avec le gradient de champ électrique créé par les électrons si l'énergie d'excitation nucléaire est fournie sous forme radio-fréquence (q.q. MHz à  $10^3$  MHz), la R.M.N. permet d'atteindre quatre données essentielles.
- knight-shift, glissement de fréquence dû à la nature de l'environnement magnétique.
- le temps de relaxation spin-spin.
- le temps de relaxation spin-réseau.
- l'écart entre les niveaux ZEEMAN.

Une technique fine utilisée par LE DANG KHOI consiste à s'affranchir des inhomogénéités du champ statique appliqué et des perturbations des temps de relaxation. Ainsi  $Mn_3 Ga C$  (111-112),  $Mn_3 Al C$  (111)  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  (111-112-113) et  $Mn_3 Zn C$  (113) ont été analysés par la technique d'échos de spins.

L'effet MOSSBAUER procède de l'interaction noyau-photons (extérieurs) par absorption résonante sans recul ( $E_A$  : 1 eV à 10 keV). L'état électromagnétique conditionnant le noyau se mesure à partir des :

- déplacement isomérique ou effet de taille du noyau
- effet quadrupolaire ou effet de forme du noyau
- interactions magnétiques directes, transférées...

Melle. GRANDJEAN (114-115-116) s'est attachée à suivre l'évolution de plusieurs solutions solides et en particulier des systèmes déficitaires en carbone.

SENATEUR a obtenu pour sa part une analyse très précise des spectres de  $Mn_3 Zn C$ ,  $Mn_3 Ga C$  et  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  (117-118) dopés en  $^{57}Fe$ .

### II.3.2. Applications à la symétrie des composés $Mn_3 MX$

#### II.3.2.a. Substitutions : $^{57}Fe$

Le fer est substitué uniquement sur le site du manganèse, la symétrie du site c (Ga, Zn...) est cubique et la présence de fer s'y traduirait par l'apparition d'une seule raie qui n'est pas observée par effet MOSSBAUER.

II.3.2.b. Symétrie D<sub>4h</sub>

Le gradient de champ électrique dépend localement de la répartition électronique des atomes environnants.

La symétrie D<sub>4h</sub><sup>f</sup> de Mn<sup>f</sup> impose à l'axe Mn<sup>f</sup> - X - Mn<sup>f</sup> d'être aussi celui du gradient de champ électrique. Ainsi pour une structure colinéaire selon l'axe ternaire un seul spectre apparaît. Si l'axe de la structure est d'ordre quatre on peut mettre en évidence deux spectres de poids respectifs 1 : 2. Cet effet peut être renforcé par l'introduction d'une déformation quadratique.

II.3.2.c. Interactions hyperfines

Elles sont liées aux interactions de type dipolaire entre spins nucléaires et électroniques. Dans des symétries élevées elles peuvent être exprimées facilement (110), ainsi le champ hyperfin anisotrope et le moment magnétique M sont liés tensoriellement, cette relation pouvant être très facilement approximée sous une forme scalaire

$$\vec{H}_a = a \cdot \vec{M} \quad (a \text{ souvent négatif}) \quad (119)$$

Lorsqu'un atome est non magnétique (site M de Mn<sub>3</sub> M X) on considère que son champ hyperfin est essentiellement dû à la polarisation des électrons de conduction, il est donc isotrope. Une étude sous champ magnétique extérieur permet de connaître cette polarisation.

Sur un atome magnétique, la partie isotrope H<sub>i</sub> (électrons s) si elle est importante correspond à l'équation précédente, une partie transférée faible peut également provenir du voisinage magnétique. La partie anisotrope H<sub>a</sub> du champ interne a essentiellement deux origines

- l'anisotrope de répartition des électrons (d par exemple) d'où H<sub>d.él.</sub>
- le champ dipolaire créé par les moments ordonnés environnants (120-121) d'où H<sub>d.s.</sub>

$$\vec{H} = a \vec{M} + \vec{H}_{d. \text{él.}} + \vec{H}_{d. s.}$$

Lorsque sur un site magnétique on observe la structure fine correspondant aux diverses transitions nucléaires

$m \leftrightarrow m - 1$  permises par les règles de sélection on observe un glissement de fréquence :

$$\nu_m (m \leftrightarrow m - 1) = \nu_i + (\nu_a - \nu_Q (m - 1/2)) (3 \cos^2 \theta - 1) / 2$$

avec  $\nu_i$  déplacement de fréquence dû à la partie isotrope  
 et  $\nu_a$  " " " " anisotrope du  
 champ interne

$\nu_Q$  déplacement dû à l'effet quadrupolaire  
 et  $\theta$  angle entre le moment M et le gradient de champ électrique.

Puisque la technique R.M.N. d'échos de spin observe l'effet résonnant dans les parois, il apparaît que la symétrie cubique peut masquer la structure fine. Si le composé est ferromagnétique avec les spins dirigés selon un axe ternaire, les parois de Bloch sont soit à  $109^\circ$  ou à  $71^\circ$ , et la valeur moyenne de  $\cos^2 \theta$  est précisément de  $1/3$ .

ABE (119) a donné une approximation de second ordre permettant de calculer un spectre de R.M.N. effectué sur un cliché de poudre par échos de spins. Pour la transition

$m \longleftrightarrow m - 1$  le décalage de fréquence devient

$$\nu_m = \nu_i - \nu_a/2 + (\nu_Q/2) (m - 1/2) - (\nu_Q^2 / 16 \nu_i) (3m^2 - 3m - 29/4)$$

#### II.3.2.d. L'effet quadrupolaire

Dans nos composés il est lié à la direction

$$Mn^f - X - Mn^f, \text{ et négatif}$$

indique une distribution électronique à forte densité selon l'axe précédent, s'il est positif il traduit la disposition contraire, perpendiculairement à l'axe. En général il est peu ou pas du tout perturbé par l'établissement de l'ordre magnétique contrairement au champ hyperfin.

Si  $q$ ,  $Q$  et  $I$  sont respectivement la charge, le moment quadrupolaire et le moment nucléaire, la constante quadrupolaire  $e^2 q Q / \mathcal{H}$  a les dimensions d'une fréquence (MHz) et l'hamiltonien quadrupolaire s'écrit

$$H_Q = (e^2 q Q / 4 I(2I - 1))(3I_z^2 - I(I + 1))$$

#### II.4. AUTRES RESULTATS - AUTRES TECHNIQUES

Nous avons bénéficié de quelques mesures de résistivité (29-33) qui montrent une brutale variation à la transition du premier ordre. Cette variation est cependant bien inférieure à un ordre de grandeur, et le sens de la variation n'est pas unique.

Des mesures d'A.T.D. ont également confirmé le caractère du premier ordre de la plupart des transitions étudiées, tandis que par des mesures de chaleur spécifique aux basses températures (122) BONNEROT a pu mesurer pour les composés  $Mn_3 Ga C$ ,  $Mn_3 Zn N$  et  $Mn_3 Ni N$ , le terme électronique  $\gamma$ .

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A

CHAPITRE I      Réf. (1) à Ref. (95)

CHAPITRE II     Réf. (96) à Réf. (122)

-o-o-o-o-o-

ILLUSTRATIONS DE LA PARTIE A

CHAPITRE I      Fig. 1 à Fig. 25

Tab. 1

## CHAPITRE I

- (1) MORRAL  
J. Iron Steel Inst. 130, 419 (1930)
- (2) L. HÜTTER and H. STADELMAIER  
Acta Met. 6, 367 (1958)
- (3) H. STADELMAIER and L. HÜTTER  
Acta Met. 6, 367 (1958)
- (4) H. STADELMAIER and L. HÜTTER  
Acta Met. 7, 415 (1959)
- (5) L. HÜTTER et H. STADELMAIER  
Z. Metallk. 50, 199 (1959)
- (6) H. STADELMAIER, L. HÜTTER and W. HARDY  
Z. Metallk. 51, 210 (1960)
- (7) H. STADELMAIER, L. HÜTTER and N. KOTHARI  
Z. Metallk. 51, 41 (1960)
- (8) A. STADELMAIER et K. HARDY  
Metall. 14, 778 (1960)
- (9) H. STADELMAIER et S. YUN  
Z. Metallk. 52, 477 (1961)
- (10) H. STADELMAIER  
Z. Metallk. 52, 758 (1961)
- (11) H. STADELMAIER and J. DUPLESSIS  
Metall. 15, 763 (1961)
- (12) H. STADELMAIER and F. HAMMAD  
Metall. 15, 124 (1961)
- (13) H. STADELMAIER and W. HARDY  
Z. Metallk. 52, 391 (1961)
- (14) H. STADELMAIER and J. WALLER  
Metall. 15, 125 (1961)

- (15) H. STADELMAIER et A.C. FRAKER  
Z. Metallk. 53, 48 (1962)
- (16) H. STADELMAIER, R. DRAUGHN and G. HOFER  
Z. Metallk. 54, 640 (1963)
- (17) J. SCHÖBEL et H. STADELMAIER  
Z. Metallk. 55, 378 (1964)
- (18) H. HASCHKE, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY  
Monatsh. Chem. 97, 716 (1966)
- (19) H. HASCHKE, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY  
Monatsh. Chem. 97, 1045 (1966)
- (20) H. HASCHKE, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY  
Monatsh. Chem. 97, 1469 (1966)
- (21) H. HASCHKE, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY  
Monatsh. Chem. 98, 273 (1967)
- (22) H. NOWOTNY, W. JEITSCHKO, H. GORETZKI, A. WITTMANN et H. VOLLENKLE  
Colloque Int. du CNRS - Orsay n° 157, 67 (1967)
- (23) H. HASCHKE, H. NOWOTNY et F. BENESOVSKY  
Monatsch. Chem. 98, 273 (1967)
- (24) C. SAMSON, J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART  
C. R. Acad. Sc. 259, 392 (1964)
- (25) J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART  
Bull. Soc. Chim. France 1579 (1964)
- (26) J.P. BOUCHAUD, E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART  
C. R. Acad. Sc. 262, 640 (1966)
- (27) R. FRUCHART, J.P. BOUCHAUD, E. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. MADAR et A. ROUAULT  
Mat. Res. Bull. 2, 1009 (1967)
- (28) R. MADAR, L. GILLES, A. ROUAULT, J.P. BOUCHAUD, E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et  
R. FRUCHART  
C. R. Acad. Sc. 264, 308 (1967)
- (29) J.P. BOUCHAUD  
Thèse Université de Paris n° 1592 CNRS (1967)
- (30) R. MADAR, M. BARBERON, G. LORTHIOIR, E. FRUCHART et R. FRUCHART  
C. R. Acad. Sc. 267, 1404 (1968)

- (31) R. MADAR, M. BARBERON, E. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. FRUCHART  
Séminaire de Chimie de l'Etat Solide - J.P. SUCHET Ed. Masson, 3, 67 (1968)
- (32) M. BARBERON, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART  
Bull. Soc. Chim. France 7, 2329 (1969)
- (33) R. MADAR  
Thèse Université de Paris n° 686 CNRS (1970)
- (34) J.P. BOUCHAUD  
Ann. Chim. 3, 81 (1971)
- (35) E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART  
C. R. Acad. Sc. 275C, 1415 (1972)
- (36) M. NARDIN, G. LORTHIOIR, M. BARBERON, R. MADAR, E. FRUCHART et R. FRUCHART  
C. R. Acad. Sc. Paris 274, 2168 (1972)
- (37) M. BARBERON, E. FRUCHART, R. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. MADAR et M. NARDIN  
Mat. Res. Bull. 7, 109 (1972)
- (38) M. BARBERON  
Thèse Université de Paris-Orsay n° 702 CNRS (1973)
- (39) JACK  
Proc. Roy. Soc. A195, 34 (1947)
- (40) C.W. WIENER et J.A. BERGER  
J. Metals 7, 360 (1955)
- (41) W. TAKEI, R. HEIKES et G. SHIRANE  
Phys. Rev. 125, 1893 (1962)
- (42) M. MEKATA  
J. Phys. Soc. Japan 17, 796 (1962)
- (43) W. TAKEI, G. SHIRANE et B.C. FRAZER  
Phys. Rev. 119, 122 (1960)
- (44) ZENER  
Phys. Rev. 82, 403 (1951)
- (45) GUILLAUD et WYART  
Rev. Mod. Phys. 25, 119 (1953)
- (46) R. JUZA, H. PUFF and F. WAGENKNECHT  
Z. Electrochem. 61, 804 (1957)

- (47) R. JUZA et H. PUFF  
Z. Electrochem. 61, 810 (1957)
- (48) R. JUZA, K. DENEKE et H. PUFF  
Z. Electrochem. 63, 551 (1959)
- (49) J.B. GOODENOUGH, A. WOLD et R.J. ARNOTT  
J. Appl. Phys. 31, 3425 (1960)
- (50) J.B. GOODENOUGH  
Lincoln Lab. Report (M.I.T.) - Conceptual Phase Diagrams and their Application to Itinerant Electron Magnetism. Dpt Air Force Rep.  
Communication privée (1974)
- (51) B.C. FRAZER  
Phys. Rev. 112, 751 (1958)
- (52) L. HOWE et H.P. MYERS  
Phil. Mag. 2, 554 (1957)
- (53) R.G. BUTTERS and H.P. MYERS  
Phil. Mag. 46, 895 (1955)
- (54) L. SWANSON  
Canad. J. Phys. 40, 719 (1962)
- (55) A. KENMOTSU, T. SHINOHARA, H. WATANABE  
J. Phys. Soc. Japan 32, 2, 377 (1972)
- (56) R.G. BUTTERS and H.P. MYERS  
Phil. Mag. 46, 132 (1955)
- (57) B. BROCKHOUSE et H.P. MYERS  
Can. J. Phys. 15, 313 (1957)
- (58) M. GUILLOT et R. PAUTHENET  
C. R. Acad. Sc. Paris 258, 3242 (1964)
- (59) a. M. GUILLOT et R. PAUTHENET  
C. R. Acad. Sc. Paris 263, 527 (1966)  
b. J. BOUCHAUD, R. FRUCHART, M. GUILLOT, H. BARTHOLIN et F. CHAISSE  
C. R. Acad. Sc. Paris 261, 655 (1965)
- (60) J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART, R. PAUTHENET, M. GUILLOT, M. BARTHOLIN et F. CHAISSE  
J. Appl. Phys. 37, 3, 971 (1966)

- (61) J.P. SENATEUR, J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART  
Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist. 90, 537 (1967)
- (62) H.P. MYERS  
Can. J. Phys. 35, 819 (1957)
- (63) D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, F. SAYETAT, M. NASREDDINE, R. FRUCHART et  
J.P. SENATEUR  
Solid State Comm. 8, 91 (1970)
- (64) LE DANG KOI, E. FRUCHART et R. FRUCHART  
Solid State Comm. 8, 49 (1970)
- (65) D. GIVORD  
Thèse 3ème cycle, Université de Grenoble (1969)
- (66) D. FRUCHART  
Thèse 3ème cycle, Université de Grenoble (1970)
- (67) Mme E. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. FRUCHART  
Mat. Res. Bull. 8, 21 (1973)
- (68) E.R. MORGAN  
J. Metals 6, 983 (1954)
- (69) A. ASANUMA  
J. Phys. Soc. Japan 15, 1136 (1965)
- (70) P. L'HERITIER, D. FRUCHART, J.P. SENATEUR et R. FRUCHART  
M. R. B. à paraître (1976)
- (71) H. BOLLER  
Mh. Chem. 99, 2444 (1968)
- (72) H. BOLLER  
Mh. Chem. 100, 471 (1969)
- (73) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, F. BENESOVSKY  
Monatsch. Chem. 95, 1040 (1964)
- (74) D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, R. MADAR et R. FRUCHART  
J. Phys. CI suppl. 2-3 32, 876 (1971)
- (75) R. FRUCHART, R. MADAR, M. BARBERON, E. FRUCHART et G. LORTHIOIR  
J. Phys. CI suppl. 2-2 32, 981 (1971)
- (76) E.F. BERTAUT, D. FRUCHART, J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART  
Solid State Comm. 6, 251 (1968)

- (77) M. BARBERON, R. MADAR, Mme E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et R. FRUCHART  
Mat. Res. Bull. 5, 1 (1970)
- (78) M. BARBERON, R. MADAR, Mme E. FRUCHART, G. LORTHIOIR et D. FRUCHART  
Mat. Res. Bull. 5, 903 (1970)
- (79) E. KREN, G. KADAR, L. PAL, J. SOLYOM et P. SZABO  
Phys. Letters 20, 331 (1966)
- (80) E. KREN  
Phys. Letters 21, 383 (1966)
- (81) E. KREN, G. KADAR, L. PAL et P. SZABO  
J. Appl. Phys. 34, 1265 (1967)
- (82) E. KREN, P. SZABO, L. PAL, T. TARNOCZI, G. KADAR et G. HARGITAI  
J. Appl. Phys. 39, 469 (1968)
- (83) E. KREN, G. KADAR, L. PAL, J. SOLYOM, P. SZABO et T. TARNOCZI  
Phys. Rev. 171, 574 (1968)
- (84) E. KREN, G. KADAR, P. SZABO  
Phys. Lett. 26, 11, 556 (1968)
- (85) E. KREN, G. KADAR, M. BARBERON et R. FRUCHART  
Int. J. Magn. 1, 341 (1971)
- (86) E. KREN, E. ZSOLDOS, M. BARBERON et R. FRUCHART  
Solid State Comm. 9, 27 (1970)
- (87) E. KREN, G. KADAR, L. PAL, E. ZSOLDOS, M. BARBERON et R. FRUCHART  
J. Phys. 32 C-1, 980 (1971)
- (88) D.L. NAGY, G.J. ZIMMER, J.P. SENATEUR, M. BARBERON  
Proc. Int. Conf. Magn. ICM 73, vol. IV, p. 586 (1973)
- (89) H. STADELMAIER  
Dev. In the Structural Chem. of Alloys Phases  
Plenum Press (1969)
- (90) J.P. SENATEUR  
Communication personnelle
- (91) N. ELLIOT  
Phys. Rev. 129, 1120 (1963)
- (92) M. KURIYAMA, S. HOSOYA et T. SUZUKI  
Phys. Rev. 130, 898 (1963)

- (93) S. NAGAKURA  
J. Phys. Soc. Japan 25, 488 (1968)
- (94) S. NAGAKURA et K. TANEHASHI  
J. Phys. Soc. Japan 25, 840 (1968)
- (95) S. NAGAKURA et N. OTSUKA  
Proc. Int. Conf. Crist. Melbourne (1974)

## CHAPITRE II

- (96) G.F. BACON  
Neutron Diffraction. Clarendon Press, London
- (97) P. EGELSTAFF  
Thermal Neutron Scattering. Academic Press, New York (1965)
- (98) E.F. BERTAUT  
Cours D.E.A. Grenoble (1970)
- (99) T.J. ROWLAND, P.A. BECK  
Magnetic and Inelastic Scattering of Neutrons by Metals. Gordon and Breach (1967)
- (100) F. de BERGEVIN, M. BRUNEL  
Phys. Lett. 39A, 2, 141 (1972)
- (101) E.F. BERTAUT  
J. Phys. Chem. Sol. 21, 256 (1961)
- (102) E.F. BERTAUT  
Acta Cryst. A24, 1, 217 (1968)
- (103) E.F. BERTAUT  
Proc. Int. Conf. on Magnetis, Grenoble (1970)  
J. Physique, Suppl. C
- (104) E.F. BERTAUT  
Annales de Physique 4, 7, 203 (1972)
- (105) P. WOLFERS  
A paraître
- (106) "Les champs magnétiques intenses" Coll. CNRS Grenoble (1966)
- (107) Fascicule des utilisateurs des services du S.N.C.I., Grenoble
- (108) P. L'HERITIER, D. FRUCHART, J.P. SENATEUR, R. FRUCHART  
A paraître
- (109) P. L'HERITIER  
A paraître

- (110) A. ABRAGAM  
Les principes du magnétisme nucléaire. Presse Universitaire de France (1961)
- A. ERBEIA  
Résonances magnétiques. Monographie de l'I.N.S.A. Masson (1969)
- A. ABRAGAM  
L'effet Mossbauer : Application à l'étude des champs internes. Gordon and Breach (1964)
- C. JANOT  
Effet Mossbauer : Applications à la métallurgie physique. Masson (1972)
- (111) A. KENMOTSU, T. SHINOHARA, H. WATANABE  
J. Phys. Soc. Jap. 32, 2, 377 (1972)
- (112) LE DANG KHOÏ, Mme E. FRUCHART, R. FRUCHART  
Sol. State Comm. 8, 49 (1970)
- (113) D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, B. LE CLERC, LE DANG KHOÏ, P. VEILLET, G. LORTHIOIR,  
Mme E. FRUCHART, R. FRUCHART  
J. of Sol. State Chem. 8, 2, 14 (1973)
- (114) F. GRANDJEAN, A. GERARD  
J. Phys. C, Sol. State, 5, 319 (1972)
- (115) A. GERARD, F. GRANDJEAN  
IV Int. Conf. Sol. State Comp. of Trans. Metals, Genève (1973)
- (116) F. GRANDJEAN  
Thèse Université de Liège (1973)
- (117) J.P. SENATEUR, D. BOURSIER, P. L'HERITIER, G. LORTHIOIR, Mme E. FRUCHART,  
G. LE CAER  
Mat. Res. Bull. 9, 603 (1974)
- (118) G. LE CAER  
Thèse, Université de Nancy (1974)
- (119) H. ABE, M. MATSUURA, A. H. RAI, J. HARUNA, M. MEKATA  
J. Phys. Soc. Jap. 22, 2 (1967)
- (120) E.F. BERTAUT  
J. de Phys. 13, 499 (1952)
- (121) E.F. BERTAUT  
C. R. Acad. Sc. Paris 246 3335 (1958)
- (122) J. BONNEROT  
Non publié

## CHAPITRE I

### PROPRIETES MAGNETIQUES DES CARBURES PEROVSKITES

Nous rassemblons dans ce chapitre les résultats relatifs à  $Mn_3 Zn C$ ,  $Mn_3 Ga C$ ,  $Mn_3 Ga C_{0,935}$ ,  $Mn_3 Al C$ . Un schéma d'ensemble est ensuite présenté.

#### I.1. ETUDE DE $Mn_3 Zn C$ (113)

##### I.1.1. Propriétés cristallographiques et magnétiques

MORGAN (68), BUTTERS(56) ont identifié et préparé les premiers carbures pérovskites dont  $Mn_3 Zn C$ . Une étude du comportement cristallographique et magnétique a été entreprise par BROCKHOUSE et MYERS (57). Entre  $T_T = 231 K$  et  $T_C = 392 K$  ils trouvent le composé ferromagnétique et cubique. Sous  $T_T$  le composé alors quadratique présenterait selon ces auteurs une structure magnétique complexe où sur des sous-réseaux équivalents on rencontre des atomes de manganèse portant soit 0, 1 ou  $2 \mu_B$ .

En fait, les mesures magnétiques de BUTTERS et MYERS ont été faites sur des échantillons de composition voisine de  $Mn_{3,07} Zn_{0,93} C$  avec de faibles pourcentages de zinc et de carbone libre. BOUCHAUD (56,28), intéressé par les diverses transitions magnétiques du premier ordre dans les composés de type pérovskite, a réexaminé le comportement de  $Mn_3 Zn C$ . Il mesure  $T_C = 380 K$  et  $T_T = 233 K$ , cette dernière transition s'accompagnant au refroidissement d'une diminution d'aimantation. Le composé semble présenter alors un comportement métamagnétique avec un champ seuil  $H \simeq 1 Koe$  à 77 K,  $H \simeq 2 Koe$  à 20 K. Un cycle d'aimantation à basse température fait apparaître une forte hystérèse. La forte aimantation rémanente disparaît complètement par chauffage

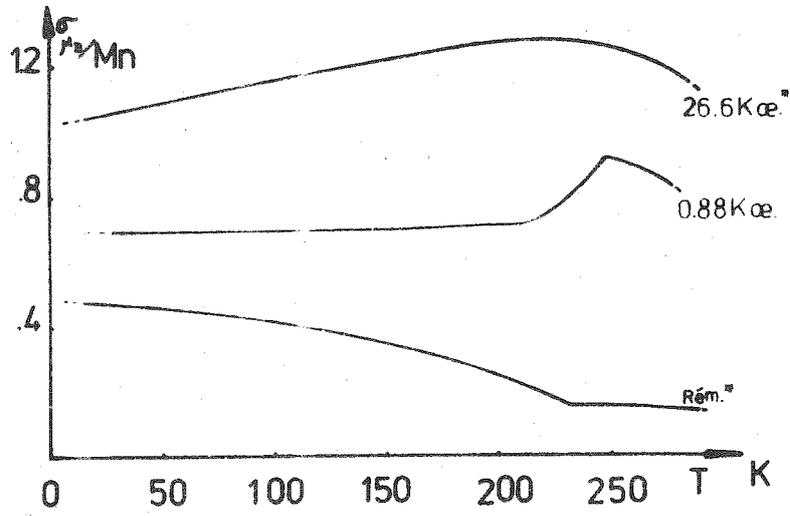


Figure 26 : Evolution thermique de l'aimantation de  $Mn_3 Zn C$  mesurée sous différents champs magnétiques. La phase de basse température présente une plus grande dureté (d'après BOUCHAUD).

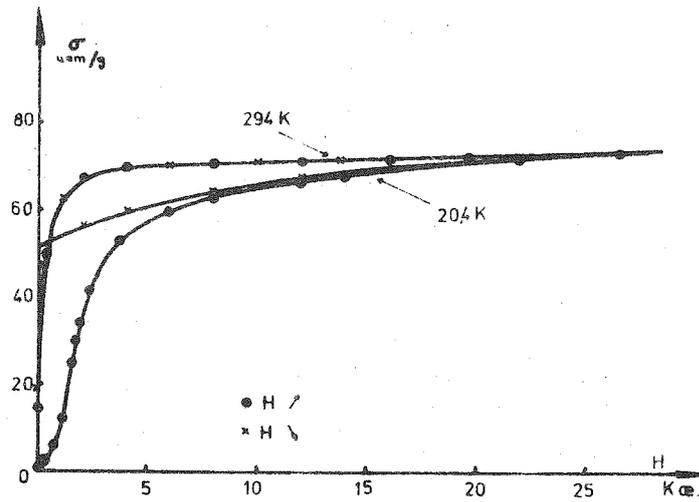


Figure 27 : Courbes isothermes de l'aimantation de  $Mn_3 Zn C$  de part et d'autre de la transition  $T_T$ .

au-delà de  $T_T$  suivi du refroidissement hors du champ magnétique. Figures 26-27. GIVORD (65) a mis en relief l'extrême importance de la stoechiométrie avec l'étude du système  $Mn_3 Ga_{1-x} Zn_x C$ , à laquelle BOUCHAUD s'est particulièrement attaché. Nous avons repris l'étude cristallographique, magnétique et neutronique sur un échantillon dont la préparation fut particulièrement soignée.

Sur un diffractomètre à rayons X muni d'un monochromateur entre l'échantillon et le compteur, réglé pour la longueur d'onde  $\lambda_{Cr}(K\alpha)$ , nous avons suivi la déformation quadratique et les paramètres cristallographiques de  $Mn_3 Zn C$ . L'évolution de la réflexion (311) est représentée dans la figure 28a) selon la référence (57) et dans la figure 28b) selon notre étude. Nos mesures sont interprétées ensuite sur ordinateur en reconstituant le profil expérimental. Chaque composante de la raie est approchée par une gaussienne, le déplacement relatif des composantes détermine un profil variable comparé à l'expérience. Une amélioration notable de la méthode (106) consiste à soumettre à un affinement "de moindres carrés" la différence entre le profil expérimental et un profil théorique construit à partir d'un composé isotype aux profils de réflexions simples. Le porte échantillon du diffractomètre placé dans un cryostat est muni d'un petit four et nous a permis de suivre le paramètre cristallographique jusque dans l'état paramagnétique. Figure 29. Aucune discontinuité de paramètre ne se produit à  $T_T$ , la transition étant probablement du second ordre ainsi qu'en témoigne également l'allure continue des courbes magnétiques de la figure 26. Cependant la comparaison des cycles d'hystérésis (Figure 30) enregistrés à 20.4 K et 250 K indique une dureté magnétique beaucoup plus grande aux basses températures. Nous avons ensuite tenté sans succès de déterminer l'orientation de la composante ferromagnétique tant au-dessus qu'au-dessous de  $T_T$ . (La poudre finement broyée est placée dans l'entrefer d'un aimant, les aiguilles engluées, séchées sont exposées aux rayons X. Aucune trace d'orientation préférentielle n'est apparue).

### I.1.2. Etude par diffraction des neutrons

Les diffractogrammes ont été enregistrés à diverses températures 4,2 K, 293 K et 413 K sur un diffractomètre classique. La figure 31 montre ces enregistrements et leurs indexations. Avec la longueur d'onde utilisée  $\lambda = 1,11 \text{ \AA}$ , l'effet de la déformation quadratique n'est pas décelable sur le diffractogramme réalisé à 4,2 K. Un autre enregistrement :  $\lambda = 2,02 \text{ \AA}$   $T = 77 \text{ K}$ , montre bien un élargissement des raies situées aux grands angles, insuffisant cependant pour obtenir une séparation quantitative des composantes.

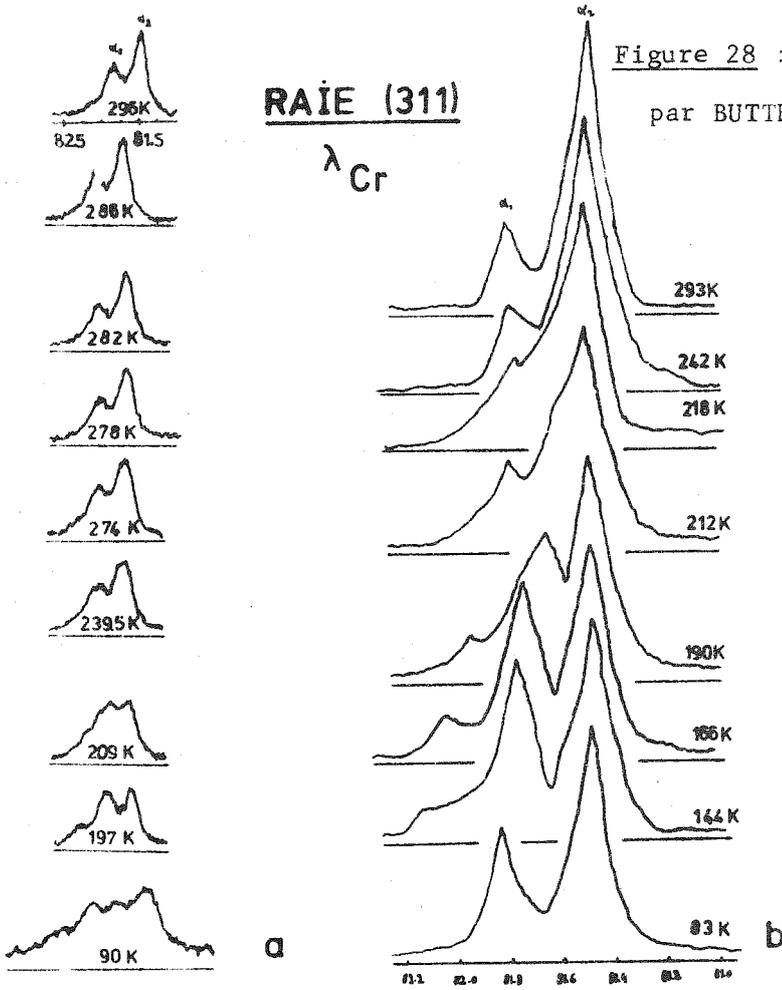


Figure 28 : Profils de la raie (311) analysés par BUTTERS et coll. (a) et nous-mêmes (b).

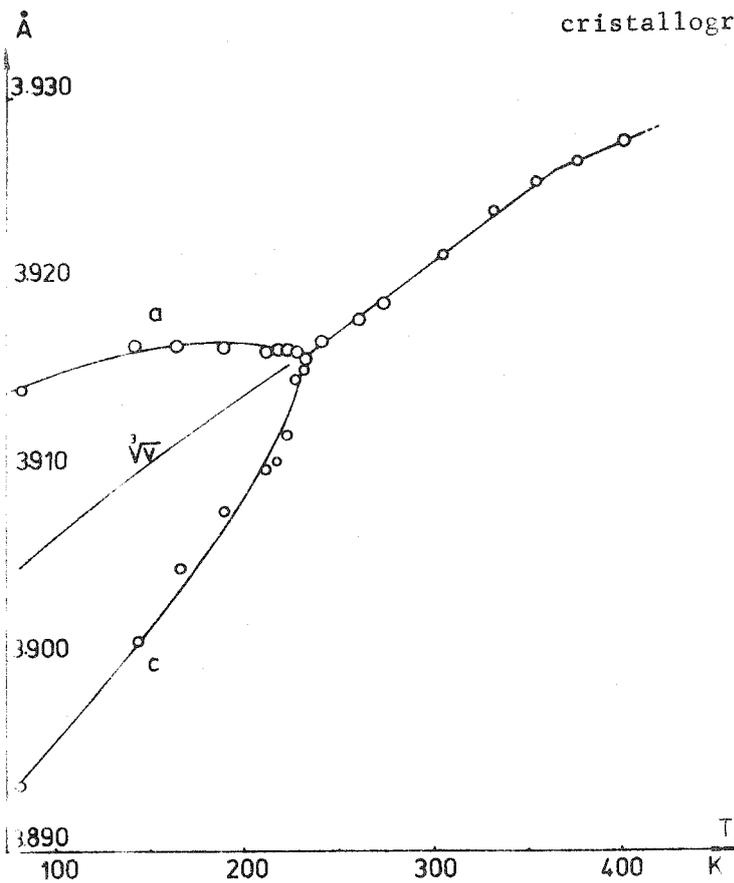


Figure 29 : Evolution thermique des paramètres cristallographiques et du volume de  $Mn_3ZnC$ .

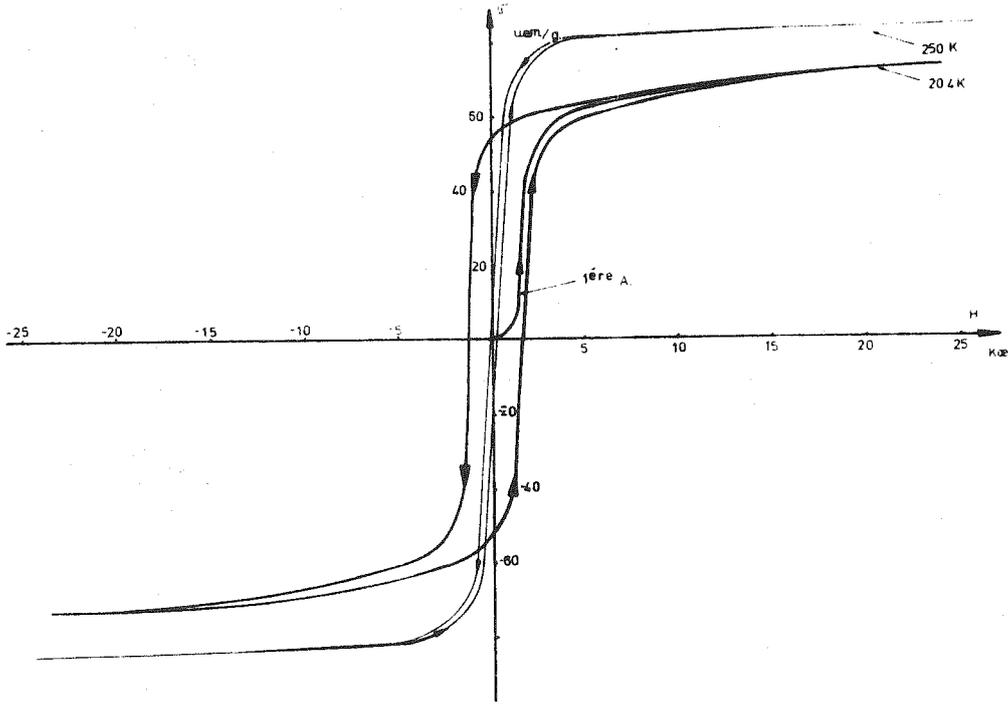


Figure 30 : Cycles d'hystérésis de  $Mn_3 Zn C$  de part et d'autre de la transition  $T_T$ .

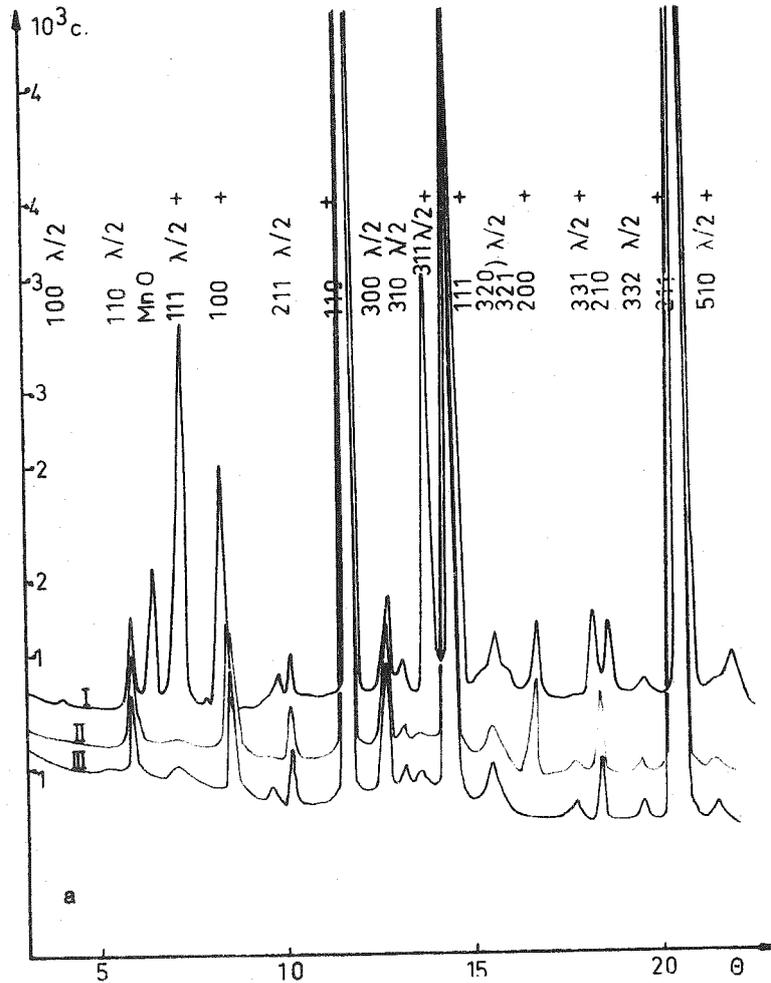


Figure 31 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Zn C$ .  
I à 4,2 K, II à 293 K, III à 443 K.

I.1.2.a. Spectre paramagnétique - diffraction nucléaire

Nous avons vérifié l'excellence des méthodes de préparation de BOUCHAUD. Les longueurs de FERMI des éléments  $b_{Zn} = 0,59$ ,  $b_{Mn} = -0,37$ ,  $b_C = 0,66$  contribuent à une diffraction appréciable sur tous les triplets. Les intensités nucléaires observées et calculées sont comparées au tableau 2.

Tableau 2

Intensités nucléaires observées\* et calculées

h k l	Mn <sub>3</sub> Zn C	
	$I_{obs.}^*$	$I_{cal.}$
1 0 0	0,448	0,504
1 1 0	31,51	31
1 1 1	10,33	10,56
2 0 0	0,16	0,17
2 1 0	1,8	2,02

\* Intensités observées normalisées

L'accord est excellent et conduit à un taux de substitution Mn  $\longrightarrow$  Zn inférieur à 1 %, bien meilleur que dans (57).

I.1.2.b. Etude des domaines magnétiquement ordonnés

Entre  $T_c$  et  $T_T$  les mesures magnétiques laissent supposer que le composé est ferromagnétique avec un moment  $M = 1,28 \mu_B / Mn$  à 240 K. Les spectres de diffraction neutronique notés II et III sur la figure 31 ne laissent aucun doute sur l'arrangement magnétique. Aucune raie nouvelle n'apparait, seules les intensités des raies nucléaires sont affectées. Le calcul conduit à la valeur de

$$M = 1,35 \pm 0,1 \mu_B / Mn.$$

Cependant comme dans un réseau cubique, il est impossible de déterminer à partir d'un cliché de poudre l'orientation de l'axe ferromagnétique, nous devons reporter cette mesure sur d'autres techniques.

En dessous de  $T_T$ , les clichés (Figure 31) à 4,2 K et 413 K mettent en évidence de nouvelles réflexions magnétiques, qui s'indexent toutes dans une maille doublée selon a, b (= a) et c. En fait, on peut décrire plus simplement ces réflexions dans une maille quadratique (compatible donc avec la distorsion) de paramètres  $a' = a\sqrt{2}$ ,  $b' = a\sqrt{2} = a'$ ,  $c' = 2c$ . La transition  $T_T$  semble du second ordre et l'abaissement de symétrie se fait continûment (123 à 125). Nous allons justifier la configuration amenant les clichés expérimentaux, à partir de la théorie (102) en partant du groupe  $P4/mmm$ . C'est la symétrie de la maille  $a', a', c$  que nous pouvons prendre comme maille élémentaire, le vecteur de propagation est alors  $k = [0\ 0\ 1/2]$ . Il est en fait équivalent mais plus commode de prendre le sous-groupe  $I4/mmm$ , dans la maille  $2c$ , (assorti bien sûr d'un élément de symétrie supplémentaire I) le vecteur de propagation devenant  $k = [0\ 0\ 1]$ . Le tableau 3 donne la décomposition de la représentation matricielle construite selon (102). Le site de manganèse précédemment baptisé  $Mn^f$  est décomposé par la symétrie de la déformation en  $Mn_{1,2}^f$  et  $Mn_3^f$ . Dans  $I4/mmm$  les deux premiers

Tableau 3

Décomposition de la représentation matricielle selon les représentations irréductibles dans  $I4/mmm$

	4c	8f
$\Gamma_{1g}$	.....	X, Y
$\Gamma_{2g}$	Z	X, Y, Z
$\Gamma_{3g}$	.....	X, Y, Z
$\Gamma_{4g}$	Z	X, Y
$\Gamma_{5g}$	X, Y	X, Y, Z

sites constituent la position cristallographique  $8f$  et  $Mn_3^f$  correspond à la position  $4c$ . Si la décomposition des représentations matricielles en représentations irréductibles attachées au site  $8f$  est toujours possible, que l'on considère ou non le centre de symétrie comme centre ou ant centre il n'est pas de même pour  $4c$ . La symétrie impose pour ce site une décomposition possible uniquement selon les représentations irréductibles de caractère g (paires), c'est-à-dire que I est véritablement un centre de

Tableau 4

Comparaison des intensités magnétiques calculées et observées pour  $Mn_3 Zn C$  (Basse température)  
L'indexation est celle de la maille magnétique.

h k l	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 0 1	5,673	5,35
1 1 0	2,311	2,75
2 1 1 } 1 0 3 }	22,27	22,4
2 0 2	9,34	8,35*
2 2 0	5,25	5,65
3 0 1 } 2 1 3 }	9,453	9,04
3 1 0 } 2 2 2 } 1 1 4 }	1,865	1,82

R = 5%

\*Evaluation difficile

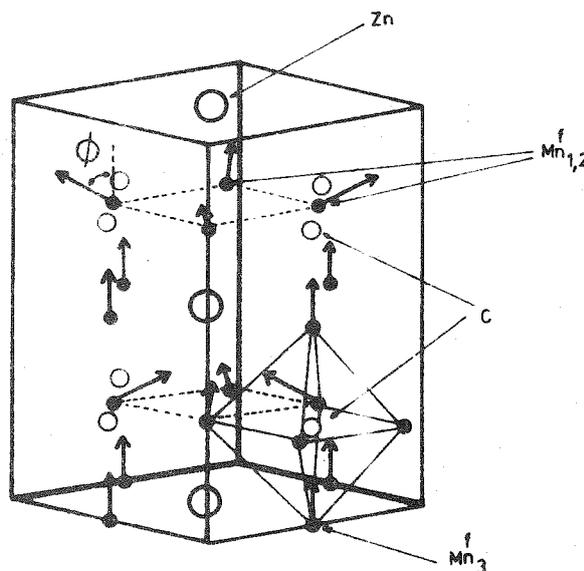


Figure 32 : Structure magnétique de  $Mn_3 Zn C$ . L'angle des spins des atomes  $Mn_1^f$  et  $Mn_2^f$  avec l'axe  $oz$  est  $\phi \approx 65$  degrés.

symétrie pour la position 4c, autrement nous devrions considérer ce site comme non porteur de moment. Nous notons alors que l'élément I est nécessairement une véritable translation notée  $I^+$ . Trois représentations irréductibles contiennent les éléments de modèles où concourent les trois atomes de manganèse. Ce sont  $\Gamma_{2g}^+$ ,  $\Gamma_{4g}^+$ ,  $\Gamma_{5g}^+$ . Le modèle dégagé à partir de  $\Gamma_{4g}^+$  est antiferromagnétique pour les deux sites 8f et 4c. Celui selon  $\Gamma_{5g}^+$  est colinéaire dans le plan de base XOY et ne peut satisfaire les règles d'extinction observées sur les réflexions magnétiques. Seul le modèle selon  $\Gamma_{2g}^+$  est acceptable tant pour les règles d'extinction que vis-à-vis des intensités mesurées. Le tableau 4 établit la comparaison des intensités magnétiques calculées et observées. Nous sommes dans un cas favorable à l'application de la théorie des transitions du second ordre de LANDAU et la recherche d'un groupe magnétique de SHUBNIKOV puisque la représentation  $\Gamma_{2g}^+$  est unidimensionnelle. Le groupe magnétique est  $I4/m'm'$ . (Tableau 5)

Tableau 5

Vecteurs de base de la représentation  $\Gamma_{2g}^+$  des sites 4c et 8f du groupe  $I4/mmm$

4c	8f
	$S_{1x} - S_{2x} - S_{3x} + S_{4x}$
	$+S_{1y} + S_{2y} - S_{3y} - S_{4y}$
$(S_1 + S_2)_z$	$(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)_z$

La translation I réduit de moitié le nombre de spins.

Dans le modèle de la figure 32 nous voyons que le spin de  $Mn_3$  est colinéaire à OZ, tandis que les spins de  $Mn_{1,2}$  font un angle  $\emptyset$  avec cet axe. A 4,2 K, on mesure  $\emptyset \cong 65 \pm 5$  degrés et les valeurs de moments :

$$\begin{array}{ll}
 M(Mn_3) = 1,60 \pm 0,1 \mu_B & \text{site 4c} \\
 M(Mn_1) = M(Mn_2) = 2,70 \pm 0,1 \mu_B & \text{site 8f.}
 \end{array}$$

Cette dernière position présente une composante colinéaire à OZ ( $1,14 \mu_B$ ) et une composante d'un arrangement antiferromagnétique plan ( $2,45 \mu_B$ ). La résultante ferromagnétique vaut  $1,30 \pm 0,1 \mu_B$ .

### I.1.2.c. Etude de la symétrie sous champ magnétique

Lors de l'étude neutronique à  $2,04 \text{ \AA}$ , nous avons aussi appliqué un champ magnétique horizontal à l'échantillon. Le champ de l'aimant permanent utilisé était  $H \approx 1 \text{ Koe}$ , la température de l'échantillon était de  $77 \text{ K}$ . Comme le champ magnétique est selon le vecteur de diffusion, l'effet d'orientation des grains de poudre, et d'alignement de la composante ferromagnétique selon le champ devait conduire à un affaiblissement des réflexions de type ferro et un renforcement des réflexions de type antiferro. On ne peut apprécier l'effet d'orientation sur la raie caractéristique (110) de composantes ferromagnétiques vu la grande valeur de la contribution nucléaire. Et par ailleurs le champ appliqué semble insuffisant pour modifier l'arrangement antiferromagnétique. Nous avons ensuite utilisé un électroaimant classique ( $H_{\text{max}} \approx 18 \text{ Koe}$ ) et bloqué les grains de poudre pour une étude à  $77 \text{ K}$  ( $\lambda \approx 1,1 \text{ \AA}$ ). On observe alors un alignement rapide de la composante ferromagnétique ( $H \approx 6 \text{ Koe}$ ), l'arrangement antiferromagnétique est perturbé plus lentement et semble disparaître pour  $H \approx 17,5 \text{ Koe}$ . Aux faibles angles de diffraction on note de profondes altérations du spectre. Il apparaît entre  $4$  et  $6$  degrés de très larges "bosses" magnétiques dont la forme varie avec le champ appliqué. Figure 33. Comme il semble impossible de trouver une indexation à ces réflexions, nous les attribuons aux effets du champ sur une large distribution d'orientations des grains de poudre.

### I.1.3. Etudes par R.M.N.

Les figures 34 et 35 montrent respectivement le spectre de résonance du manganèse à  $260 \text{ K}$  et les évolutions thermiques des fréquences de résonance des divers éléments de  $\text{Mn}_3 \text{Zn C}$ . La symétrie  $D_{4h}$  du site de  $\text{Mn}^f$  entraîne la liaison du gradient de champ électrique à la disposition axiale  $\text{Mn}^f - \text{C} - \text{Mn}^f$ . Les deux spectres de la figure 34, de poids relatifs  $1:2$  confirment ceci, et montrent aussi que la direction du ferromagnétisme est une direction quaternaire. Du spectre à  $260 \text{ K}$  vient la constante quadrupolaire  $e^2 q Q/h = 80 \text{ MHz}$  et le découplage du champ interne en terme isotrope  $H_i = -122 \text{ Koe}$  et anisotrope  $H_a = -28 \text{ Koe}$ . Le calcul du champ dipolaire ( $H_d \approx 1,6 \text{ Koe}$ ) montre que l'origine de l'importance de  $H_a$  est autre, probablement due à la répartition axiale des électrons. Sur l'atome de zinc on mesure un champ hyperfin négatif ( $-213 \text{ Koe}$  à  $4,2 \text{ K}$ ). Une faible substitution (8 %) de manganèse au site de

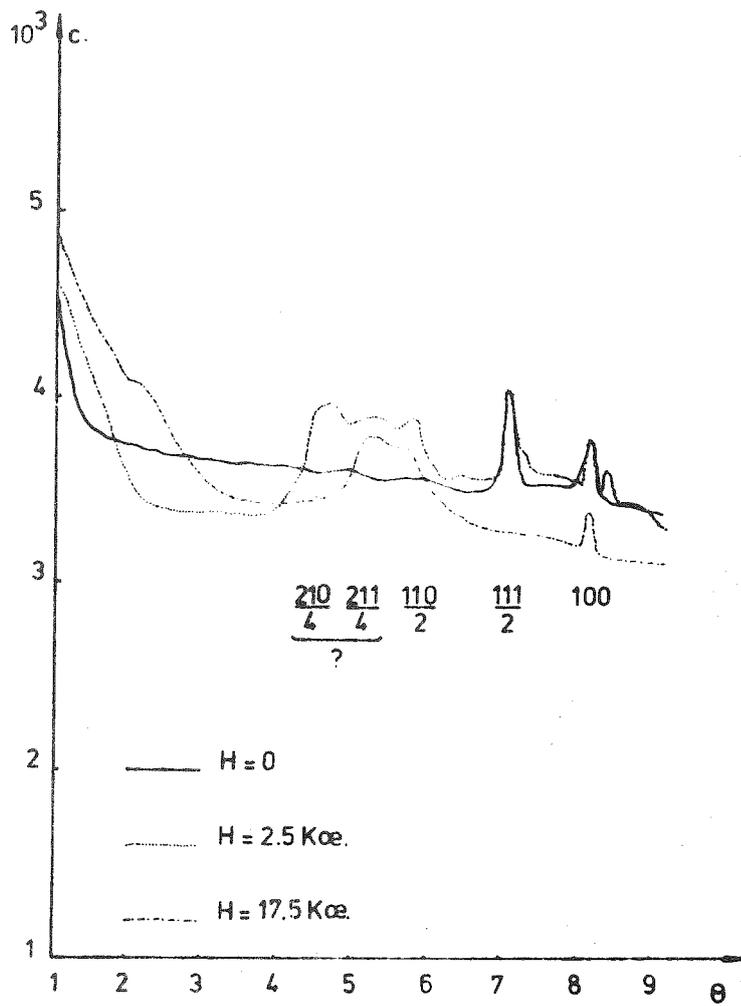


Figure 33 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3ZnC$  sous divers champs magnétiques, la poudre étant bloquée, le champ magnétique est appliqué selon le vecteur de diffusion.

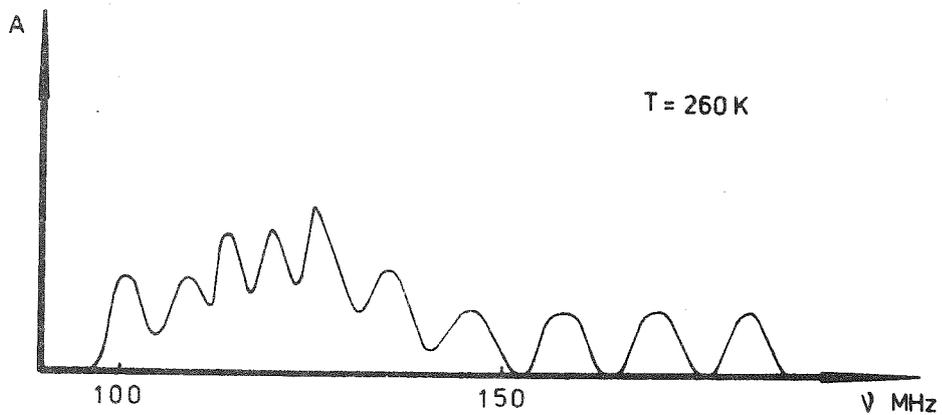


Figure 34 : Spectre de résonance magnétique nucléaire de  $^{55}Mn$  dans  $Mn_3ZnC$  à 260 K. Le composé est alors ferromagnétique. L'axe de facile aimantation est  $[001]$  d'où mise en évidence de systèmes de raies de poids 1 : 2.

zinc correspond à une raie fine, observée vers 86 MHz à l'ambiante. Des échantillons où la substitution est plus accentuée confirment cette interprétation. Comme sous l'action d'un champ magnétique extérieur les fréquences de résonance de  $Mn^c$  et des  $Mn^f$  varient en sens inverses, (Figure 36), on en déduit comme dans  $Mn_4 N$  (41,43) un couplage antiferromagnétique entre les sites c et f.

Les variations thermiques des fréquences de résonance de Zn et  $Mn^c$  sont tout à fait comparables. (Figure 35). On voit encore sur cette figure que sous la transition  $T_T$ , les sites  $Mn^f$  sont toujours découplés en  $Mn_3^f$  et  $Mn_{1,2}^f$ . La symétrie locale est donc toujours déterminante pour le gradient de champ électrique. L'axe de facile aimantation de la structure est toujours selon  $[0 0 1]$ , direction quaternaire compatible avec la distorsion cristallographique. L'allure plus "tourmentée" de la variation thermique des fréquences de résonance des atomes de manganèse  $Mn_{1,2}^f$  par rapport à celles des autres atomes est à mettre en parallèle sans doute avec la disposition oblique des spins.

#### 1.1.4. Etude par effet MOSSBAUER (117,118)

Les spectres de  $Mn_3 Zn C$  bien que complexes sont univoquement résolubles. L'interprétation du spectre réalisé à 295 K (Figure 37) s'appuie sur la connaissance de la structure magnétique. Si le spin de l'atome de fer est colinéaire à la matrice ferromagnétique selon  $[0 0 1]$  on doit observer deux spectres de poids 2 : 1. A partir des déplacements isomériques (égaux) et des effets quadrupolaires, SENATEUR (117,118) affine les positions des pics par une méthode de moindres carrés et trouve la solution unique et présentée au tableau 6, (paramètres MOSSBAUER). Le rapport d'intensités des deux spectres est calculé égal à  $I_2/I_1 = 2 \pm 0,2$ .

Tableau 6

Paramètres Mössbauer de  $Mn_3 Zn C$  ferromagnétique T = 295 K

Site	$\theta$ (degré)	H (Koe)	EQ mm/s	IS/Fe mm/s
$Mn_3^f$	0	$82 \pm 2$	$-1,49 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
$Mn_{1,2}^f$	90	$66 \pm 2$	$-1,49 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$

Le coefficient  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  pondère les composantes du champ interne par rapport à la direction du gradient de champ électrique. Si  $\theta$  varie, on peut exprimer les variations des composantes anisotropes du champ hyperfin selon :

Figure 35 : Evolutions thermiques des fréquences de résonance dans  $Mn_3 Zn C$ .

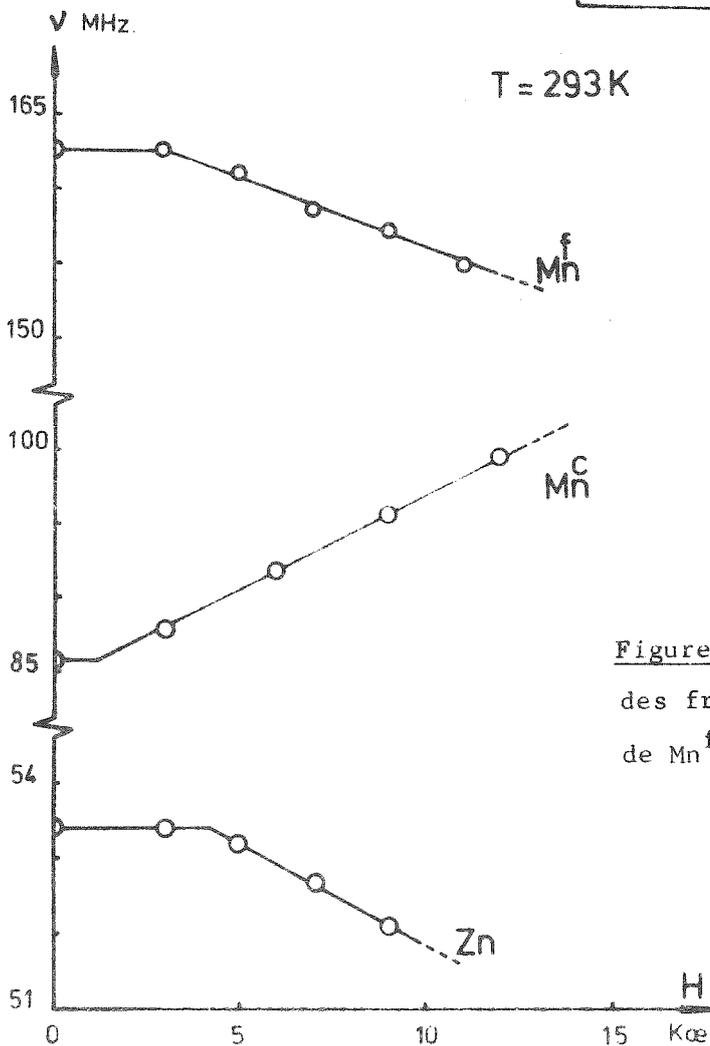
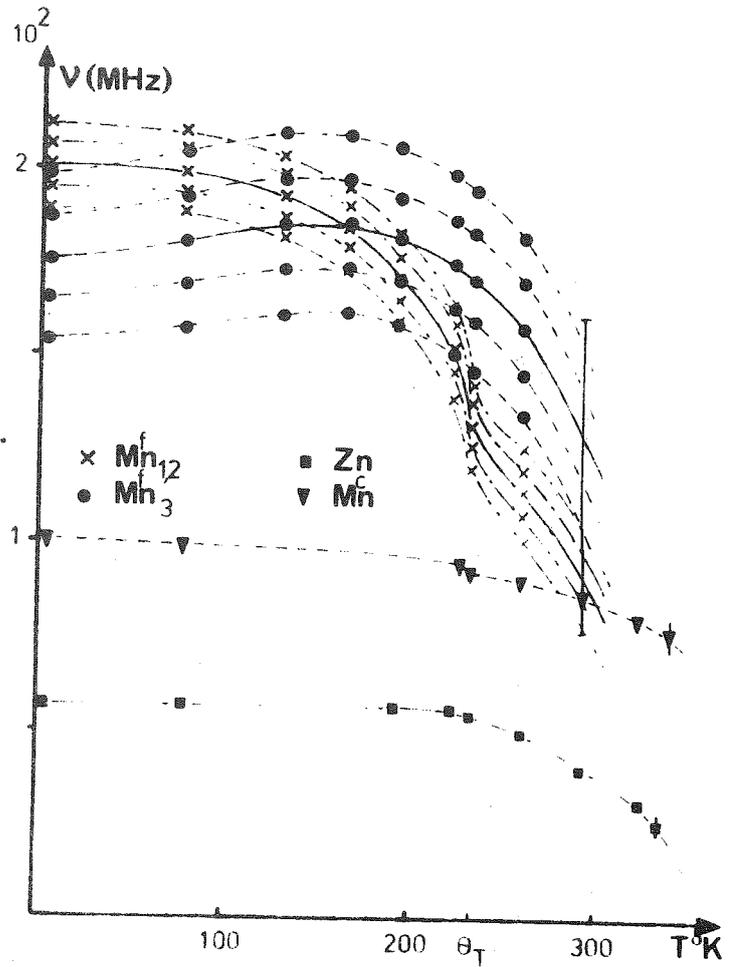


Figure 36 : Evolutions sous champ magnétique des fréquences de résonance des sites de  $Mn^f$ ,  $Mn^c$  et Zn.

soit :

$$H_{d.s.} \{ \Theta \} = H_{d.s.} \{ \Theta = 0 \} * (3 \cos^2 \Theta - 1) / 2 \quad (I.1.4.1.)$$

et la même relation pour  $H_{d.el.}$  :

Le calcul numérique des composantes de  $H_{d.s.}$  avait été mené dans l'étude par R.M.N. de  $Mn_3 Zn C$ . On a sur :

$$Mn_{1,2}^f : H_{d.s.}^x = H_{d.s.}^y = 0, \quad H_{d.s.}^z = 1,6 \text{ Koe}$$

$$Mn_3^f : H_{d.s.}^x = H_{d.s.}^y = 0, \quad H_{d.s.}^z = -0,8 \text{ Koe.}$$

Le rapport des composantes selon  $[0 0 1]$  des deux variétés de manganèse répond bien à I.1.4.1. On écrit de même pour  $H_{d.el.}$  :

$$\text{Site 3} : H = H_i + H_{d.el.} \{ \Theta = 0 \} + 1,6 \text{ Koe}$$

$$\text{Site 1 ou 2} : H = H_i - H_{d.el.} \{ \Theta = 0 \} / 2 - 0,8 \text{ Koe.}$$

En se référant au tableau 6 établi à 295 K, il vient :

$$H_{d.el.} \{ \Theta = 0 \} = - 12,6 \text{ Koe}$$

$$H_i = - 71,5 \text{ Koe.}$$

On a supposé comme c'est très généralement le cas que  $H_i$  est opposé au moment magnétique.

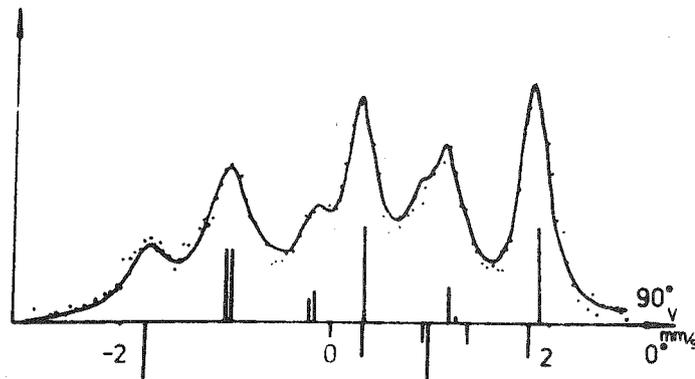


Figure 37 : Spectre MOSSBAUER de  $Mn_3 Zn C$  dopé en  $^{57}Fe$ , observé à  $T = 295 K$ . Le composé est ferromagnétique (axe  $[001]$  ). Deux spectres se superposent, ils correspondent aux valeurs  $\Theta = 0$  et  $\Theta = 90$  degrés, angle entre le moment magnétique et le gradient de champ électrique (d'après SENATEUR).

## 1.2. ETUDE DE $Mn_3GaC$ (63, 66)

Les résultats de la diffraction neutronique concernant ce carbure ont été présentés dans notre thèse de 3ème cycle (66). Nous en rappelons ici les caractéristiques afin de donner une vue d'ensemble sur les carbures.

### 1.2.1. Propriétés cristallographiques et magnétiques

$Mn_3GaC$  est ferromagnétique ( $M$  extrapolé =  $1,3 \mu_B/Mn$ ) entre  $T_T = 164$  K et la température de Curie  $T_C = 248$  K. La descente en température s'accompagne au niveau de  $T_T$  d'une dilatation brutale du paramètre de maille :  $\Delta a/a \simeq 4,5 \cdot 10^{-3}$ . Au-dessous de  $T_T$ ,  $Mn_3GaC$  présente un comportement antiferromagnétique (59, 60, 126, 127). La transition (à  $T_T$ ) du premier ordre est sensible au champ magnétique appliqué (65). Figure 38. L'évolution du paramètre cristallographique (Figure 39) a été suivie au laboratoire. En étudiant les

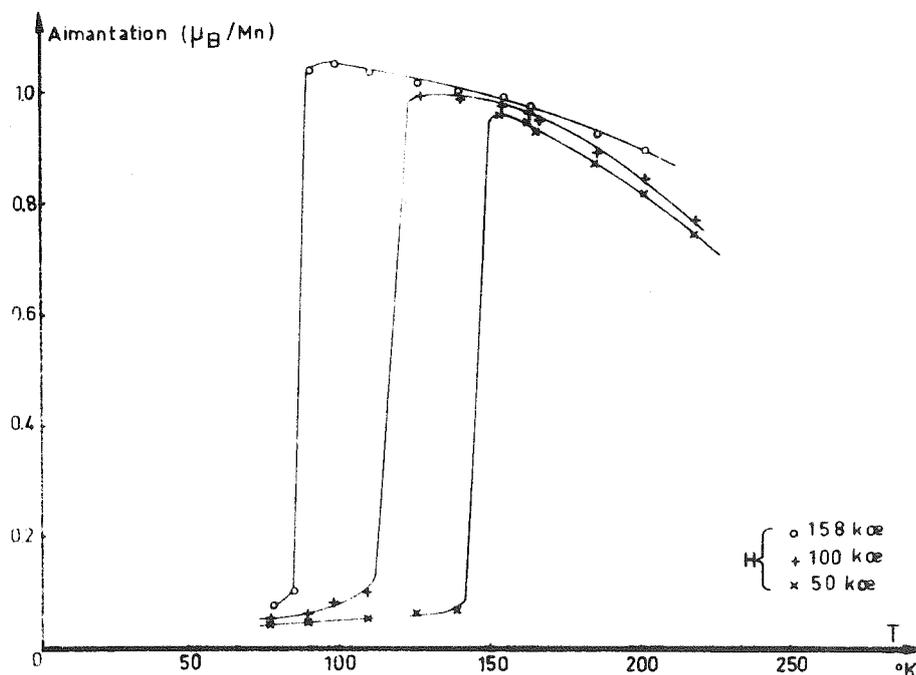


Figure 38 : Variation thermique de l'aimantation de  $Mn_3GaC$  sous divers champs magnétiques (d'après GIVORD).

réflexions aux grands angles, nous avons détecté un élargissement de certaines raies qui peut s'interpréter par une faible déformation rhomboédrique. De l'étude de l'intensité et des profils de raies en particulier de la raie (311) à 4,2 K, on déduit la déviation à 90° de l'angle du rhomboèdre  $\alpha_{4,2 K} \approx 4,5$  minutes d'arc.

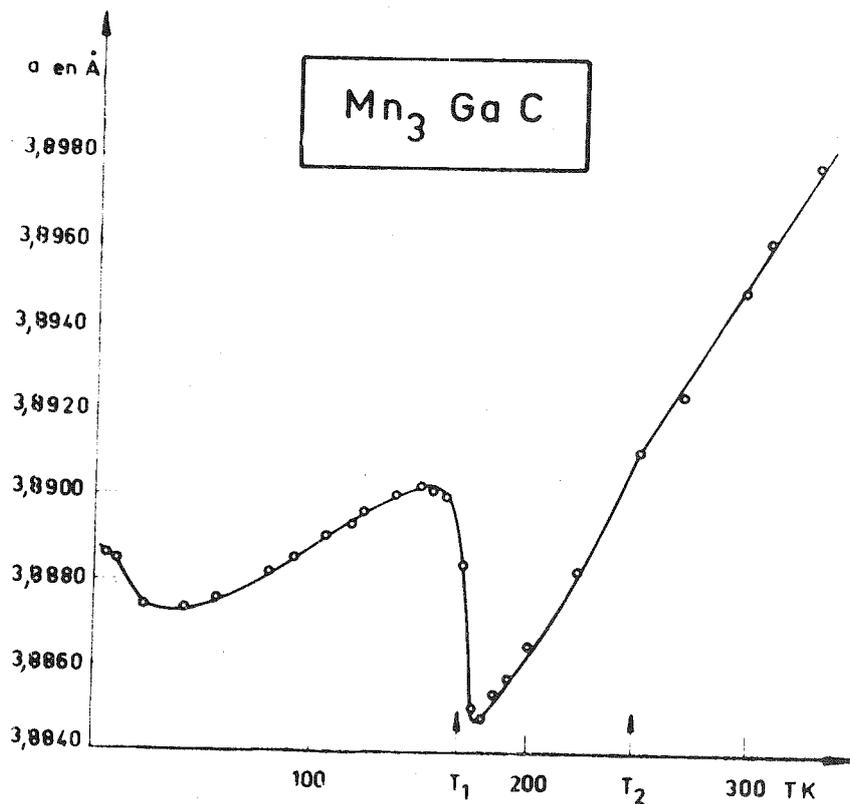


Figure 39 : Evolution du paramètre cristallographique de  $Mn_3 Ga C$  en fonction de la température.  $T_1$  est la température de transition du premier ordre et  $T_2$  le point de CURIE.

On ne peut pourtant préciser le sens de l'écart à la valeur  $\pi/4$ . Cette déformation est parfaitement compatible avec les observations par effet MOSSBAUER d'un seul spectre et avec la diffraction neutronique (128,129). Un autre échantillon étudié par SENATEUR (129) sur un autre appareillage de diffraction X aux basses températures, n'a pas montré d'élargissement de raie. Comme  $Mn_3 Ga C$  a des propriétés magnétiques extrêmement sensibles à la stoechiométrie, un effet identique pourrait intervenir à l'endroit du comportement cristallographique. Signalons qu'un déficit en carbone de moins de 4 % fait disparaître la transition  $T_T$ . L'étude sous champs magnétiques intenses illustre parfaitement cette sensibilité (65).

### I.2.2. Etude par diffraction neutronique

Les diffractogrammes de la figure 40 montrent successivement les effets des phases ferromagnétique et antiferromagnétique. Nous avons tout d'abord vérifié l'homogénéité et la stoechiométrie du composé en comparant les intensités nucléaires calculées et observées sur le spectre réalisé à 293 K. L'accord est excellent ( $R \approx 3\%$ ) et confirme la valeur du test magnétique de contrôle, à savoir la brutalité et le faible étalement de la transition magnétique  $T_T$  (29). Les intensités magnétiques déduites des diffractogrammes I et II de la figure 40 sont reportées au tableau 7 où elles sont comparées aux intensités magnétiques calculées. L'accord optimum est obtenu ( $R = 3,7\%$ ) avec

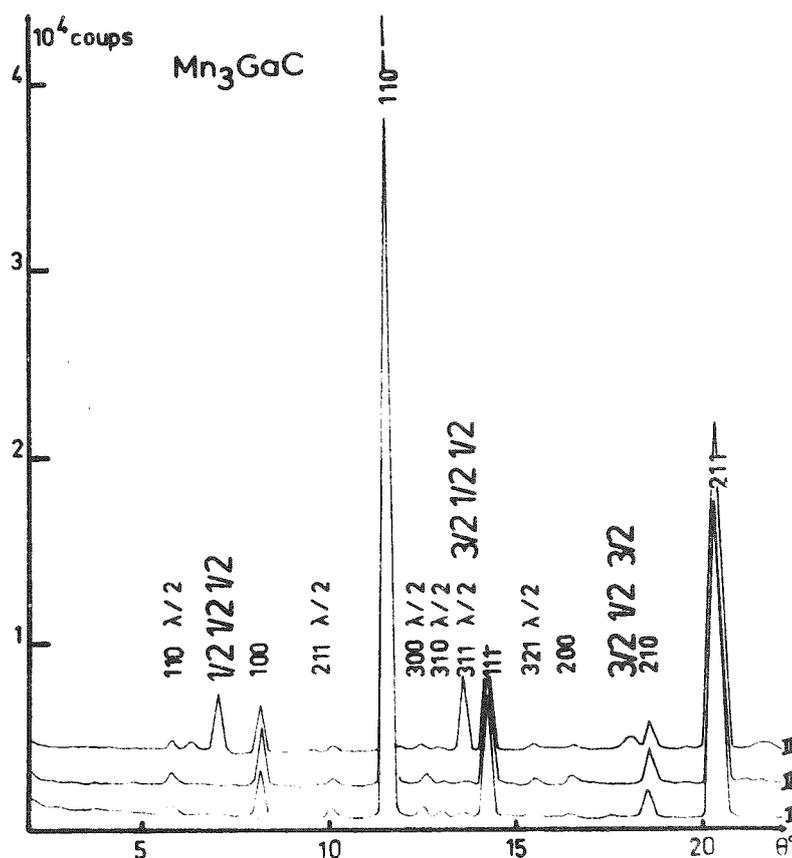


Figure 40 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Ga C$ .  
a - à 293 K, b - à 193 K, c - à 4,2 K.

Tableau 7

Comparaison des intensités magnétiques expérimentales et calculées de  $Mn_3 Ga C$

h k l	I.C.	I.O.
1 0 0	0,43	0,34
1 1 0	0,58	0,54
1 1 1	2,41	2,44
2 0 0	1,24	1,25
2 1 0	0,4	0,41

I.C. : Intensité magnétique calculée

I.O. : Intensité magnétique observée normalisée

la valeur du moment ferromagnétique  $M = 1,2 \pm 0,1 \mu_B / Mn$ . Comme nous ne pouvons pas déterminer l'orientation des spins à partir d'un cliché de poudre, la maille étant cubique (128), nous avons tenté cette mesure comme pour  $Mn_3 Zn C$  à partir d'un bâtonnet de grains englués et orientés. Le résultat est encore négatif.

L'état antiferromagnétique se caractérise par l'apparition de raies magnétiques (Figure 40 I et II) indexables dans une maille doublée selon les trois axes du cube. Ces raies répondent à la règle d'extinction  $h + k + l = 2n + 1$  (maille  $2a, 2a, 2a$ ). Elles caractérisent un ordre analogue à celui de  $Mn O$ . Nous avons utilisé la méthode d'analyse de la symétrie (102) pour déterminer la structure magnétique. A partir de la symétrie maximale du groupe  $Pm3m$ , nous n'avons pu construire de modèle compatible avec l'expérience. Nous avons appliqué la méthode de descente de symétrie construisant pour chaque sous-groupe les vecteurs de base et comparant les intensités théoriques des modèles aux intensités observées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.

Tableau 8

Décomposition par la théorie des groupes de la représentation matricielle selon les représentations irréductibles des groupes rencontrés lors de la descente en symétrie.

Les représentations irréductibles générant le modèle observé sont soulignées.

Groupe	Représentations irréductibles présentes dans la décomposition de	Sous-groupe non efficace
$Pm\bar{3}m$	$\Gamma_{2g}$ , $\Gamma_{3g}$ , $\Gamma_{4g}$ , $\Gamma_{5g}$	P43
$P\bar{4}3m$	$\Gamma_{4g}$ , $\Gamma_{5g}$	
$Pm\bar{3}$	$\Gamma_{4g}$	P23
$R\bar{3}m$	$\Gamma_{1g}$ , $\Gamma_{2g}$ , $\Gamma_{3g}$	

Le modèle de la figure 41 donne un bon accord avec l'expérience ( $R = 5,9\%$ ) à l'exclusion de tout autre. Il conduit à la valeur  $M = 1,8 \pm 0,1 \mu_B / Mn$  à 77 K. Pour respecter la symétrie cristallographique liée à la déformation rhomboédrique la symétrie maximale est alors  $R\bar{3}m$  et la représentation irréductible concernée est  $\Gamma_{2g}$ . Elle est unidimensionnelle, réelle, il y est donc attaché un groupe de SHUBNIKOV, ici  $R\bar{3}m'$ . La non observation de déformation rhomboédrique par SENATEUR (129) est compatible avec le modèle ; celui-ci découle de

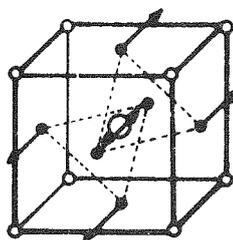


Figure 41 : Structure magnétique de  $Mn_3 Ga C$  sous  $T_T$  (ou  $T_1$ ) = 164 K. L'axe  $[111]$  est de facile aimantation, les plans  $(111)$  qu'il rencontre sont à spins alternativement inversés selon cet axe.

la représentation irréductible  $\Gamma_{4g}$  du groupe  $\overline{P43m}$ . Ces deux résultats cristallographiques contradictoires n'ont aucun effet sur la structure magnétique. Ou bien la déformation n'apparaît pas à la transition  $T_T$  mais plus bas en température, alors seule la symétrie cristallographique évolue ; ou bien la stoechiométrie est seule cause de cette divergence et deux symétries peuvent apparaître selon la composition (en fait les deux hypothèses ne sont pas incompatibles).

Les intensités magnétiques sont reportées sur le tableau 9 et l'arrangement de la figure 41 consiste en une succession de plans ferromagnétiques à spins alternant dans la direction  $[111]$  axe d'antiferromagnétisme.

Tableau 9

Intensités magnétiques de  $Mn_3 Ga C$  antiferromagnétique  
(maille magnétique)

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	23,2	22,7
3 1 1	111,73	118,02
3 3 1	42,09	40,57
3 3 3 } 5 1 1 }	23,86	21,48

$$R = 5,9 \%$$

### I.2.3. Etude de $Mn_3 Ga C_x$ ( $x = 0,935$ )

La transition du premier ordre  $T_T$  est très sensible aux écarts de composition et aux substitutions portant sur le site c et le métalloïde (29). Un faible déficit sur la teneur en carbone modifie considérablement les courbes thermomagnétiques. Figure 42. A la composition  $Mn_3 Ga C_{0,97}$  ( $x = 0,97$ ) la transformation  $T_T : AF \longleftrightarrow$  Ferro est suivie de près par un état intermédiaire où l'aimantation est importante ; de cet état qui probablement n'est pas un ferromagnétique parfait on passe à l'état ferromagnétique par une transition  $T_{T'}$ . Avec  $x = 0,95$  il ne subsiste aux basses températures que l'état intermédiaire et la transition  $T_{T'}$ . Notons que la température de Curie  $T_C$  croît lorsque  $x$  décroît passant de  $T_C = 248$  K ( $x = 1$ ) à 356 K ( $x = 0,6$ ). Lorsque  $x = 0,85$

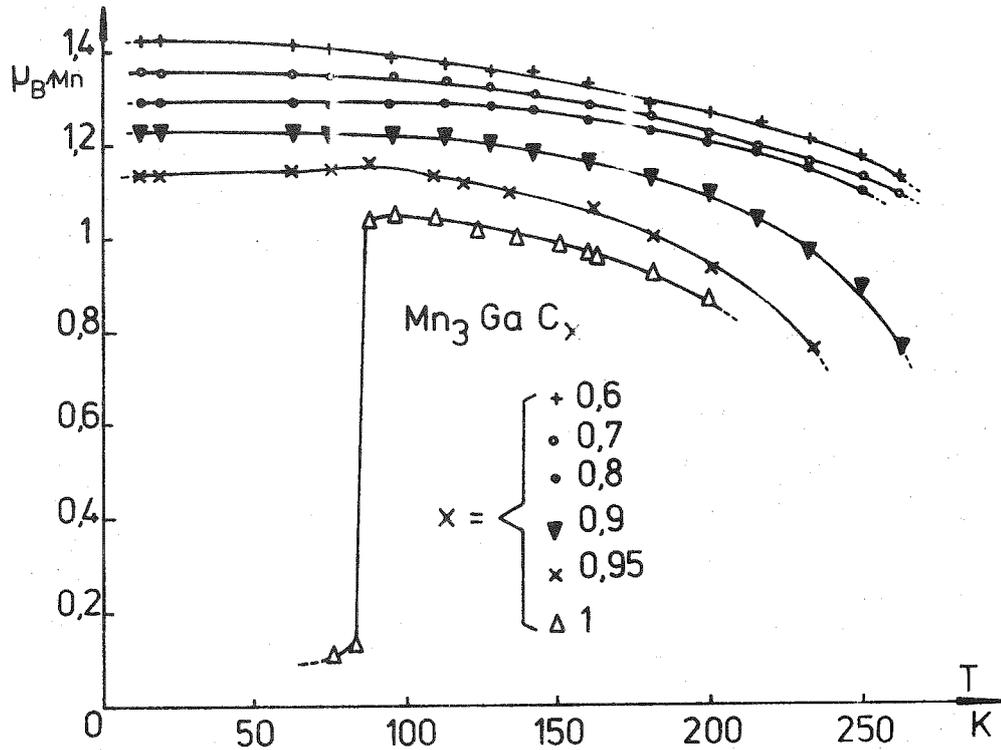


Figure 42 : Courbes d'aimantation pour des composés de la forme  $Mn_3 Ga C_x$   
(d'après GIVORD)

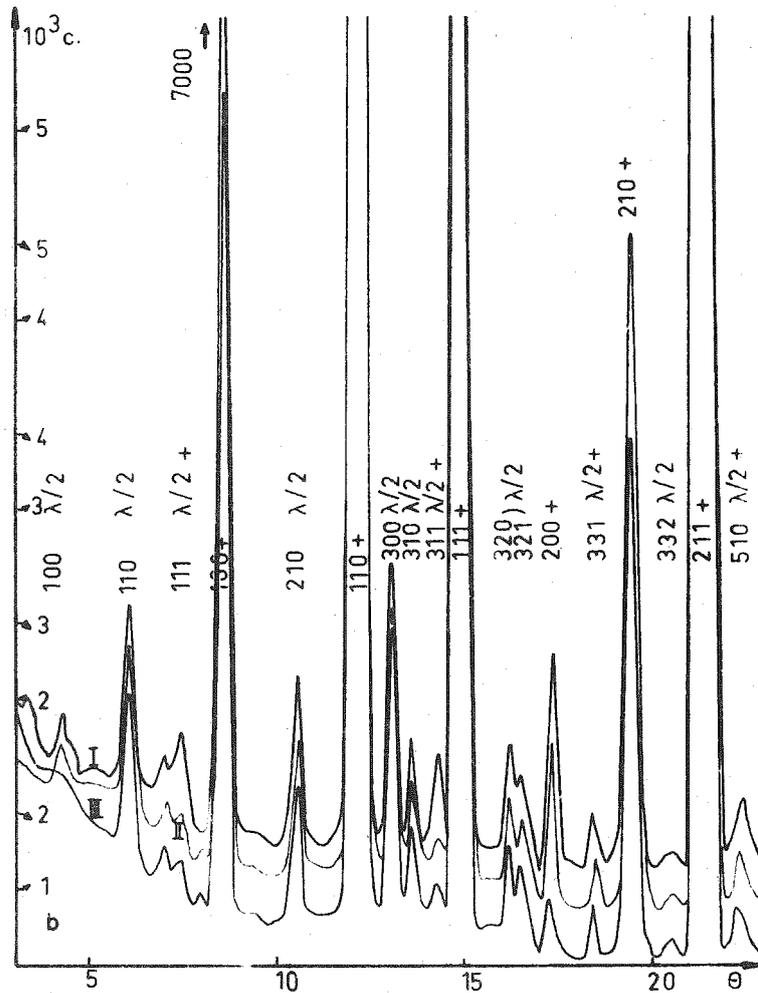


Figure 43 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Ga C_{0,935}$   
I - à 77 K, II - à 180 K, III - à 293 K.

l'état intermédiaire et  $T_T$ , disparaissent vers les basses températures. L'évolution globale des températures de transition est la même pour  $Mn_3 Zn C$ , où  $T_T$  et  $T_C$  ont des variations analogues lorsque l'on substitue faiblement le manganèse au site c. Enfin pour  $Mn_3 Ga C_x$ , le paramètre cristallographique décroît lorsque x décroît :  $x = 1 \quad a = 3,896 \text{ \AA}$ ,  $x = 0,6 \quad a = 3,844 \text{ \AA}$ .

La diffraction neutronique (113) a mis en relief l'analogie complète des propriétés magnétiques de  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  et  $Mn_3 Zn C$ . Depuis les résultats de BOUCHAUD (28,34,126) de GIVORD (65) et Mme E. FRUCHART (130) sur le comportement des phases  $Mn_3 Ga C_x$  et  $Mn_3 Zn_y Ga_{1-y} C$ , il était admis qu'il existait aux basses températures une identité de comportement. Nous avons étudié  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  par diffraction neutronique aux températures de 77 K, 180 K et 293 K. Figure 43. La qualité des propriétés magnétiques dépendant étroitement de la stoechiométrie, un affinement de la composition à partir des données neutroniques était impératif. A partir des intensités nucléaires observées et calculées (Tableau 10) nous précisons la composition du composé préparé comme  $Mn_3 Ga C_{0,95}$  soit :  $Mn_3 Ga C_{0,935 \pm 0,015}$  (R = 3,6 %). De même l'effet des

Tableau 10

Intensités nucléaires observées et calculées de  $Mn_3 Ga C_{0,935}$

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 0 0	1,2	1,32
1 1 0	34,37	34,27
1 1 1	8,3	0,53
2 0 0	0,35	0,37
2 1 0	4,55	5,3

$$R = 3,6 \%$$

lacunes du site métalloïdique est visible par résonance. Selon la loi binomiale, la probabilité de trouver n lacunes sur les huit sites de carbone premiers voisins d'un atome  $Mn^f$  est :

$$P(n) = C_n^8 x^n (1-x)^{8-n}$$

x étant le déficit en carbone.

L'existence de plusieurs environnements de distributions  $P(0)$ ,  $P(1)$ ,  $P(2)$ ... entraîne l'apparition de spectres dont l'intensité est en rapport avec ces distributions.

Entre  $T_c = 263$  K et  $T_T = 147$  K le composé est cubique et ferromagnétique, nous mesurons le moment  $M = 1,3 \pm 0,1 \mu_B$  à 180 K. Au-dessous de  $T_T = 147$  K, les spectres de diffraction neutronique conduisent à la même indexation que pour  $Mn_3 Zn C$ , bien qu'ici la maille cristallographique reste cubique. L'arrangement des spins se décrit de la même manière dans la maille  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $2a$ . Le processus de décomposition de la symétrie par la théorie des groupes est alors le même que pour  $Mn_3 Zn C$ . Le modèle est celui de la figure 32 avec ici  $\theta = 20$  degrés seulement (au lieu de 65). La composante ferromagnétique des sites  $Mn_{1,2}^f$  est donc ici beaucoup plus importante par rapport à la composante antiferromagnétique. Nous avons reporté dans le tableau 11 les intensités magnétiques calculées et observées, qui sont en bon accord  $R = 4$  %. Le tableau 12 récapitule les résultats des mesures magnétiques et de diffraction neutronique de  $Mn_3 Zn C$  et  $Mn_3 Ga C_{0,935}$ .

Tableau 11

Intensités magnétiques calculées et observées de  $Mn_3 Ga C_{0,935}$ .

L'indexation est celle de la maille magnétique  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $2a$

h k l	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 0 1	0,236	0,237
1 1 0	1,767	1,867
2 1 1 } 1 0 3 }	0,933	0,923
3 2 0	3,70	3,73
3 0 1 } 2 1 3 }	0,396	0,411
3 1 0 } 2 2 2 }	1,373	1,2
1 1 4 }		

$R = 4$  %

Tableau 12

Moments magnétiques par manganèse

Zn Mn <sub>3</sub> C	Résultats de diffraction neutronique			Mesures d'aimantation (12)
	Site 4c	Site 8f		
Structure non colinéaire (4,2K)	1,60 μ <sub>B</sub>	Composante ferro : 1,15 μ <sub>B</sub> Composante AF : 2,45 μ <sub>B</sub> Résultante : 2,70 μ <sub>B</sub>	Résultante ferromagnétique 1,30 μ <sub>B</sub>	(H = 26 600 oe) à 20.4 K 1,16 μ <sub>B</sub>
Structure ferromagnétique (293 K)		1,35 μ <sub>B</sub>		à 240 K 1,28 μ <sub>B</sub>
Ga Mn <sub>3</sub> C <sub>0,935</sub>	Résultats de diffraction neutronique			Mesures d'aimantation (5)
	Site 4c	Site 8f		
Structure non colinéaire (77 K)	1,45 μ <sub>B</sub>	Composante ferro : 0,92 μ <sub>B</sub> Composante AF : 0,34 μ <sub>B</sub> Résultante : 0,98 μ <sub>B</sub>	Résultante ferromagnétique 1,10 μ <sub>B</sub>	(H = 26 600 oe) à 20.4 K 1,19 μ <sub>B</sub>
Structure ferromagnétique (180K)		1,30 μ <sub>B</sub>		à 150 K 1,23 μ <sub>B</sub>

I.2.4. Etudes par R.M.N. de Mn<sub>3</sub> Ga C<sub>x</sub> (x = 1, x ≤ 1)

Les figures 44 et 45 permettent la comparaison des spectres obtenus par KENMOTSU (111) et LE DANG KHOÏ (112) pour Mn<sub>3</sub> Ga C (140 K) et Mn<sub>3</sub> Ga C<sub>0,935</sub> (77 K) respectivement. En fait, le premier travail mentionne Mn<sub>3</sub> Ga C ferromagnétique au-delà de 136 K. Lorsqu'on revient au résultat antérieur de l'influence du déficit en carbone (28,126,130) il n'y a plus de doute sur la non stoechiométrie du composé de KENMOTSU.

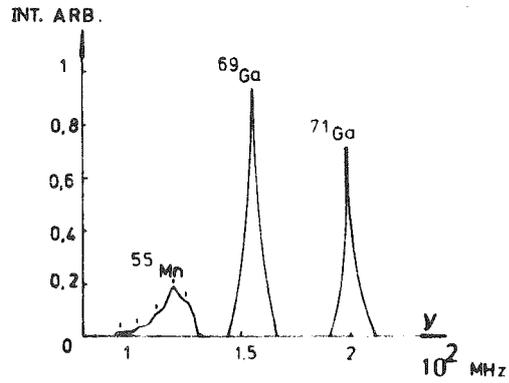


Figure 44 : Spectre R.M.N. de  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{(x?)}$  (d'après KENMOTSU) à 140 K. L'amorce d'un splitting sur le spectre de résonance de  $^{55}\text{Mn}$  tend à prouver que le composé est déficitaire en carbone.

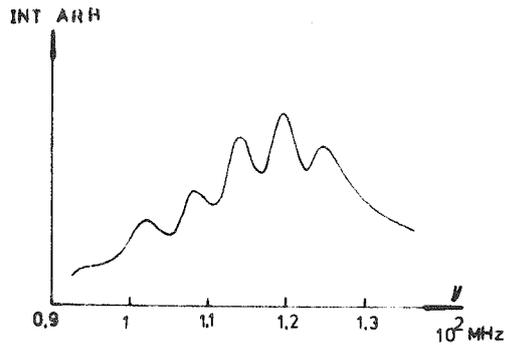


Figure 45 : Spectre R.M.N. de  $^{55}\text{Mn}$  observé par LE DANG KOI à 77 K sur  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0,935}$ .

L'examen des fréquences de son spectre comparé aux résultats obtenus par ailleurs sur les composés  $Mn_3 Ga C_x$  (111 à 113) (Tableau 13) confirme notre hypothèse. De plus comme dans (111) le spectre de  $^{55}Mn$  n'est pas résolu par l'effet quadrupolaire, nous considérons l'échantillon de la figure 44 comme non homogène et non stoechiométrique.

Tableau 13

Fréquences de résonance dans les composés  $Mn_3 Ga C_x$

(MHz)

X	T	$^{55}Mn^f (I = 5/2)$	$^{69}Ga (J = 3/2)$	$^{71}Ga (I = 3/2)$
1.0	215 K	83 ± 1	113 ± 1	143 ± 1
0.95	215 K	85,5 ± 1	115 ± 1	146 ± 1
0.935	188 K	_____ *	134 137 153 170 175 195	
			(3 distributions de lacunes de C.)	
0.935	140 K	<u>85-92-98-104-110</u> ( $Mn_{1,2}$ )	_____ *	_____ *
0.95	77 K	102-108-114-119,5-125	162,5 ± 1	207 ± 1

\* Spectre non résoluble

Dans notre étude, l'analyse combinatoire permet de distinguer plusieurs proportions de distributions P(0), P(1), P(2) de raies de résonance.

$$P(2) / (P(0) + P(1)) \cong 0,1 \pm 0,02.$$

On différencie ainsi les différents voisinages de l'atome de manganèse, selon qu'il possède 0, 1, 2....lacunes voisines. On remonte ainsi à la composition du composé, soit :

$$1 - x = (7 \pm 1)\%$$

valeur tout-à-fait en accord avec les résultats neutroniques. De la même manière on calcule une probabilité plus importante de rencontrer dans la maille magnétique des lacunes de métalloïde disposée selon un axe quaternaire que ternaire. La théorie des amas (131) appliquée aux lacunes montre que les interactions selon un axe ternaire sont moins privilégiées par la non stœchiométrie que celles selon un axe quaternaire.

L'analyse par R.M.N. des composés  $Mn_3 Ga C_x$  montre que le domaine ferromagnétique est caractérisé par l'absence de structure fine sur le manganèse. Figures 46 et 47. Alors l'axe  $[111]$  apparaît comme l'axe de facile aimantation. Cependant en-dessous de  $T_T$  pour  $Mn_3 Ga C_{0,95}$  et  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  le splitting magnétique existe, compliqué par la répartition des voisinages en lacunes de carbone. La présence dans  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  d'une résultante magnétique selon  $[001]$  justifie l'apparition de cette structure fine (Figure 45). Du spectre à 140 K on tire pour  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  les valeurs :

$$e^2 q Q / h = 75 \text{ MHz}, \quad H_i = - 111 \text{ Koe}, \quad H_a = - 26 \text{ Koe},$$

valeurs très voisines de celle de  $Mn_3 Zn C$ . Nous avons rassemblé dans le tableau 14 les valeurs des quantités mesurées par cette analyse de R.M.N. sur les composés  $Mn_3 Ga C_x$

Tableau 14

Caractéristiques RMN de  $Mn_4 N$  et des carbures

	$e^2 q Q / h$	$H_c$	$H_d$	M	$H_d / M$
	MHz	koe	koe	$\mu_B$	
$Mn_4 N$ (77 K)	- 29	25,1	7	-0,89	- 7,86
$Mn_3 Zn C$ (260 K)	80	-122	-28	1,35	-20,7
$Mn_3 Ga C_{0,935}$ (140 K)	75	-111,5	-26	1,3	-21,5

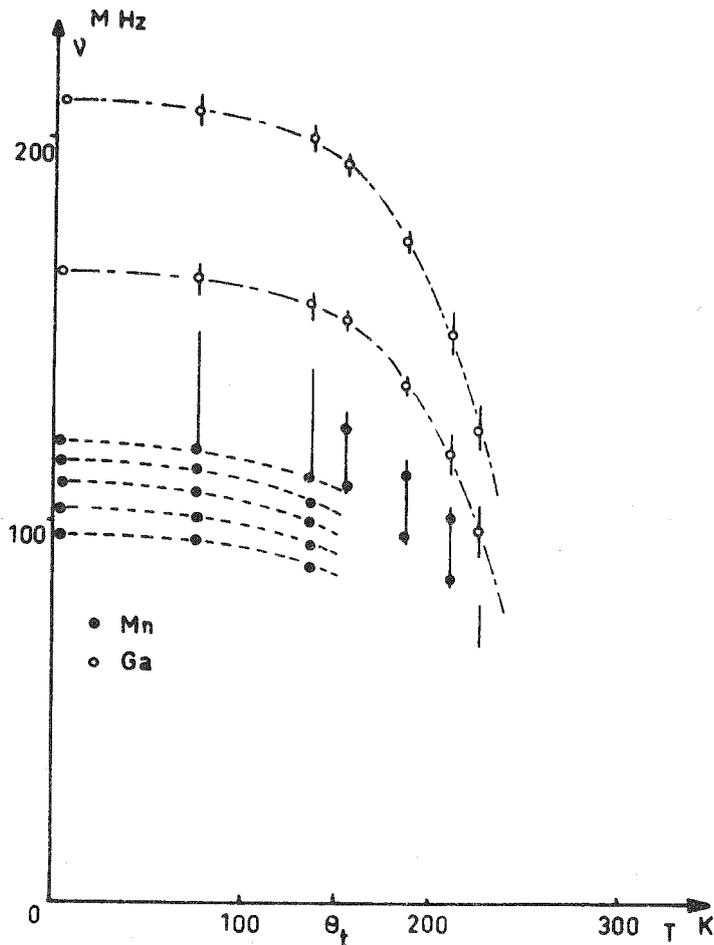
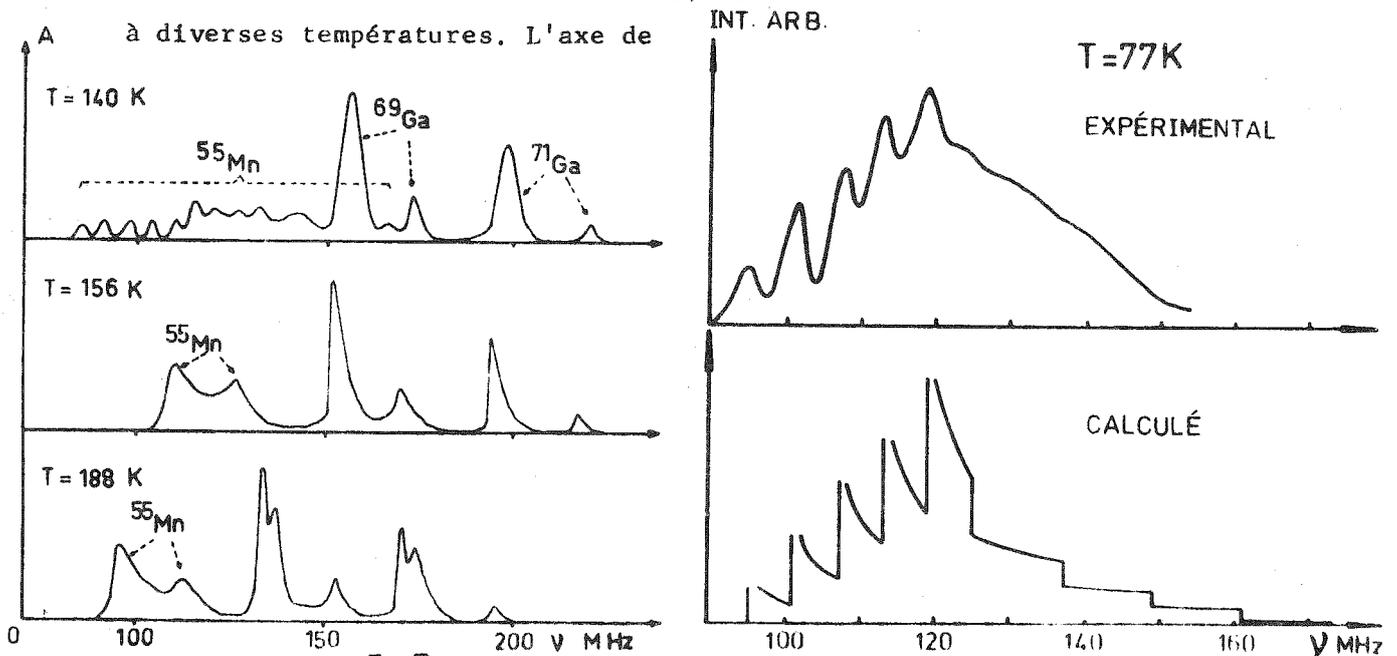


Figure 46 : Evolution thermique des fréquences R.M.N. dans  $Mn_3 Ga C_{0,935}$ .

Figure 47 : Spectres R.M.N. de  $Mn_3 Ga C_{0,935}$



facile aimantation est  $[11]$  dans la phase ferromagnétique d'où l'existence d'un seul pic par élément. Le "splitting" observé provient de la distribution des lacunes de carbone.

Figure 48 : Spectres R.M.N. observés et calculés dans  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  à 77 K selon la méthode de ABE.

Les quantités  $H_i$  et  $H_a$  ont été déterminées dans certains cas. Par exemple, pour  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  les variations de ces deux termes hyperfins traduisent de part et d'autres de la transition  $T_T$  le changement d'axe de facile aimantation puisque seule la partie anisotrope est liée à l'angle  $\Theta$ . Formule I de A.II.3.2.c. Sous la transition  $T_T$  on peut suivre la rotation des spins. Par contre, il apparaît surprenant que l'interaction quadrupolaire sur  $Mn_{1,2}^f$  dans  $Mn_3 Zn C$ , ne s'annule pas sous  $T_T$ . Si l'angle  $\Theta$  croît depuis  $\Theta = 0$  à  $T = T_T$  jusqu'à  $\Theta = 65^\circ$  à 4,2 K le splitting quadrupolaire doit disparaître entre ces deux valeurs. La non observation de cet état peut être interprété comme dans (132) par la non colinéarité du champ interne avec le spin.

A partir du tableau 14, nous avons calculé les spectres de résonance de  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  à 77 K en utilisant la formule de ABE (119). Les fréquences théoriques sont reportées au tableau 15 ainsi que les fréquences expérimentales.

Tableau 15

Fréquences expérimentales et calculées pour  $Mn_3 Ga C_{0,935}$   
à 77 K.

Transition	$\nu_{calc.}$ (MHz)	$\nu_{obs.}$ (MHz)
$5/2 \longleftrightarrow 3/2$	95.5	95.5
$3/2 \quad 1/2$	101.7	101.5
$1/2 \quad -1/2$	107.5	108
$-1/2 \quad -3/2$	113	113.2
$-3/2 \quad -5/2$	118	118.8

$$\nu_{00} = 120 \text{ MHz}, \quad \nu' = 26 \text{ MHz} \quad \nu_0 = -11,25 \text{ MHz}$$

Les spectres correspondants sont reportés sur la figure 48. Le spectre correspondant à  $x = 0,95$  est identique à celui où  $x = 0,935$  mais décalé vers les plus hautes fréquences (112). Si le moment magnétique croît avec le déficit en carbone, le champ effectif croît également et il prend ici comme avec  $Mn_3 Zn C$  et  $Mn_4 N$  des signes opposés sur les sites  $Mn^f$  et cubique ( $Mn^c, Zn, Ga, Al$ ). A partir de la partie isotrope du champ hyperfin  $H_i$ , et des coefficients de la

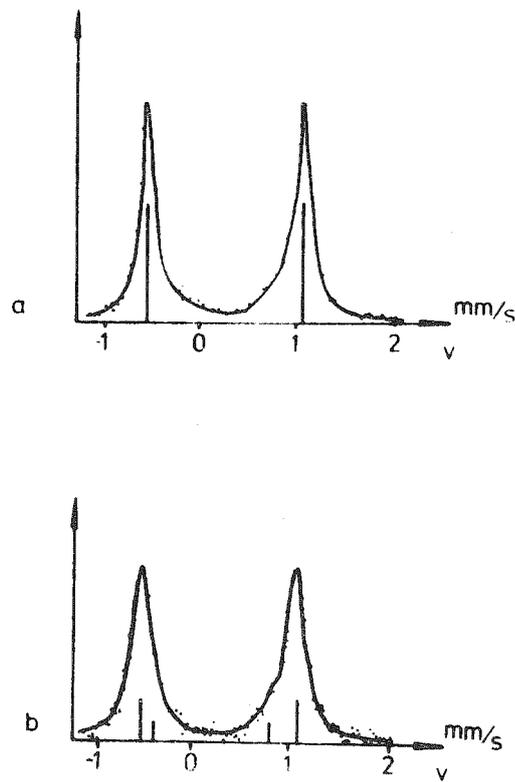


Figure 49 : Spectres MOSSBAUER enregistré dans l'état paramagnétique.  
a - pour  $Mn_3 Ga C$  dopé en  $^{57}Fe$ , b - pour  $(Mn_{0,7} Fe_{0,3})_3 Ga C$  (SENATEUR).

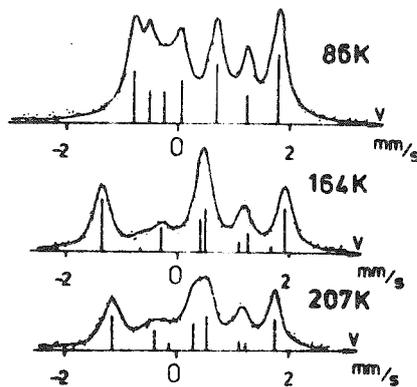


Figure 50 : Spectres MOSSBAUER de  $Mn_3 Ga C$  dopé en  $^{57}Fe$  à différentes températures (SENATEUR).

matrice liant  $H_i$  aux moment  $M_i$  décrits par ABE (119) on peut calculer le champ magnétique effectif sur le site cubique c.

$$H_c = - 50 M(Mn^c) - 76 M(Mn^f).$$

Pour  $Mn_4 N$  on mesure  $M(Mn^f) = - 3,85 \mu_B$  à 77 K et  $- 3,53 \mu_B$  à 300 K (41,43) et on calcule  $M(Mn^f) = 3,74 \mu_B$  à 77 K,  $3,55 \mu_B$  à 140 K pour  $Mn_3 Zn C$  et  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  respectivement. Le champ transféré au site cubique semble essentiellement provenir des atomes magnétiques premiers voisins ( $12 Mn^f$ ) puisqu'il paraît relativement indépendant de la présence du réseau métallique ( $Mn^c, Ga, Zn$ ).

### 1.2.5. Effet Mossbauer sur les composés $Mn_3 Ga C_x$

#### 1.2.5.a. Spectres paramagnétiques

Les résultats précédents montrent l'extrême sensibilité de la transition A.F.  $\leftrightarrow$  F. de  $Mn_3 Ga C$  à toute substitution en particulier de fer. Cette transition disparaît après avoir décréu, lorsque le taux de substitution en fer est de 3 %. La transition  $T_c$  est beaucoup moins sensible. Les spectres de deux composés :  $Mn_3 Ga C$  dopé à 2 % en  $^{57}Fe$  et  $(Mn_{0,7} Fe_{0,3})_3 Ga C$  substitué en fer naturel présentent dans l'état paramagnétique des caractéristiques identiques. Figure 49. Tableau 16. On observe un doublet symétrique à faible largeur de raie. On est donc certain de la localisation des atomes de fer uniquement sur les sites f.

#### 1.2.5.b. Etat antiferromagnétique de $Mn_3 Ga C$

Le test très net de la stoechiométrie par les propriétés magnétiques est sûr, l'échantillon préparé par SENA TEUR présentent à 154 K une transition A.F.  $\leftrightarrow$  F. étalée sur 5 K seulement. Les spectres représentés à la figure 50 montrent l'existence d'un seul type d'atome de fer. L'affinement des paramètres est raisonnable et possible si on admet le paramètre d'asymétrie  $\eta = 0$ . Il vient un effet quadrupolaire négatif comme pour  $Fe_4 N$ ,  $Mn_4 N$  et  $Mn_3 Zn C$ , de plus en excellent accord avec celui observé dans l'état paramagnétique. Tableau 17. L'accord est toujours bon avec le composé nettement plus substitué  $(Mn_{0,7} Fe_{0,3})_3 Ga C_{0,94}$ , et aussi avec les valeurs données par la R.M.N. sur  $Mn_3 Zn C$  et  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  (113). Lorsque le composé devient largement déficitaire en carbone, l'effet quadrupolaire est sensiblement réduit lorsque le fer n'a plus qu'un seul voisin métalloïdique (114). Tableau 16. Signalons enfin que les pérovskites nitrures conduisent à des effets quadrupolaires négatifs, mais réduits d'un tiers environ.

Tableau 16

Caractéristiques MOSSBAUER de différents carbures

Composé	Mn <sub>3</sub> Ga C	(Mn <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Ga C <sub>0.94</sub>	Mn <sub>3</sub> Ga C <sub>0.9</sub> ★	Mn <sub>3</sub> Zn C	Mn <sub>3</sub> Zn C ★
T(K)	295	295	300	295	300
Nombre d'atomes de carbone proches voisins	2	2	1	2	2
Effet quadrupolaire (mm/s)	1.49 ± 0.01	1.51 ± 0.01	1.12 ± 0.03	1.40 ± 0.05	1.49 ± 0.01
Déplacement isométrique Fe (mm/s)	0.32 ± 0.01		0.26 ± 0.03	0.40 ± 0.05	0.35 ± 0.05
Largeurs des raies (mm/s)	0.24 ± 0.01 0.25 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.25	0.25
					1.5
					1.2
					0.7

★ (116)

Tableau 17

Paramètres MOSSBAUER de  $Mn_3 Ga C$  antiferromagnétique

T (K)	$\Theta$ (degré)	H Koe	EQ mm/s	IS/Fe mm/s
87	$72 \pm 5$	$46 \pm 1$	$-1,51 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$
146	$75 \pm 5$	$42 \pm 1$	$-1,51 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$

Tableau 18

Paramètres MOSSBAUER de  $Mn_3 Ga C$  ferromagnétique

T (K)	$\Theta$ (degré)	H Koe	EQ mm/s	IS/Fe mm/s
164	$39 \pm 5$	$67 \pm 2$	$-1,48 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$
207	$43 \pm 5$	$55 \pm 2$	$-1,50 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$
230*	$36 \pm 10$	$37 \pm 3$	$-1,49 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$
238*	$28 \pm 15$	$26 \pm 3$	$-1,51 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,02$

\* proche du point de Curie.

I.2.5.c. Etat ferromagnétique. Transition A.F.  $\leftrightarrow$  F.

Les spectres Mossbauer montrent pour  $Mn_3 Ga C$  ferromagnétique, qu'il n'existe qu'un seul type d'atome magnétique confirmant les résultats de la R.M.N. sur la direction ternaire des moments magnétiques. Avec le paramètre d'asymétrie  $\eta = 0$ , on obtient les résultats du tableau 18. La symétrie ternaire échange sur chaque site les orientations de  $H_i$ ,  $H_{d,el.}$ ,  $H_{d,s.}$  en conservant le trièdre qu'ils forment.

On calcule  $H_{d.s.}^x = H_{d.s.}^y = - 0,47$  Koe,  $H_{d.s.}^z = 0,95$  Koe et on détermine  $H_i = - 65$  Koe,  $H_{d.l.} \{ \Theta = 0 \} = - 26$  Koe et  $H_{d.l.} \{ \Theta = 54,7^\circ \} = - 18,5$  Koe. Les diverses composantes sont représentées sur la figure 51. C'est la grande valeur de  $H_{d.el.} \{ \Theta = 0 \}$  qui fait que  $\Theta (\sim 40^\circ)$  reste inférieur à la valeur critique de  $54,7$  degrés. L'effet quadrupolaire négatif est en excellent accord avec les valeurs paramagnétiques et antiferromagnétiques. A la transition A.F. Ferro le déplacement isomérique ne présente pas plus que l'effet quadrupolaire de discontinuité tandis que le champ magnétique interne diminue brutalement au refroidissement de  $25$  Koe. Figure 52. A ce moment  $\Theta$  devient brutalement supérieur à  $54,7$  degrés. Tableau 17. Ceci conduit à changer le signe de la partie isotrope du champ hyperfin, la partie anisotrope restant sensiblement constante. En effet  $H_a$  lié à la répartition électronique autour de l'atome de fer, il doit par conséquent refléter les variations possibles du gradient de champ électrique, et du déplacement isomérique.

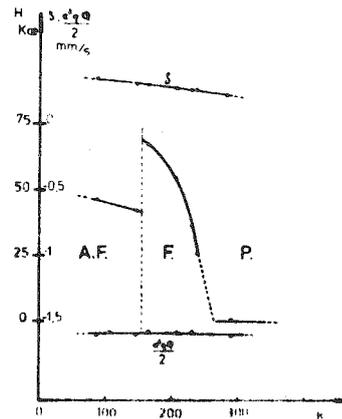
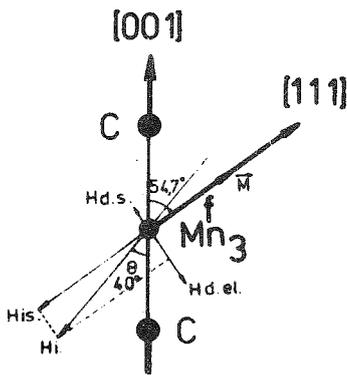


Figure 51 : Composantes du champ hyperfin au niveau de l'atome magnétique en site f dans  $Mn_3 Ga C$  ferromagnétique.

Figure 52 : Evolution thermique de l'effet quadrupolaire, du champ hyperfin et du déplacement isomérique dans  $Mn_3 Ga C$  (selon SENATEUR).

Or ceux-ci ne varient pas à la transition. Par contre un changement du signe de  $H_i$  peut résulter de l'inversion des signes des atomes proches voisins. Si le champ supertransféré par l'intermédiaire du métalloïde est suffisant vis-à-vis du champ de contact, le résultat peut être atteint.

Les termes calculés sont alors dans l'état antiferromagnétique :

$$H_{d.s.}^x = H_{d.s.}^y = - 2,4 \text{ Koe}, \quad H_{d.s.}^z = - 4,8 \text{ Koe}$$

$$H_i = - 49,2 \text{ Koe}, \quad H_{d.el.} \{ \Theta = 0 \} = - 24 \text{ Koe ou}$$

$$H_{d.el.} \{ \Theta = 54,7 \} = - 17,2 \text{ Koe.}$$

En résumé, les techniques de résonance nous montrent que l'effet quadrupolaire dans les carbures dopés du  $^{57}\text{Fe}$  est constant et négatif, ceci implique une plus forte densité électronique le long de l'axe C - Fe - C. Ceci correspond à l'orbitale  $dz^2$ , les orbitales  $dxy$  et  $dx^2-y^2$  situées dans le plan perpendiculaire sont plus faiblement occupées. Il y a une forte contribution du champ dipolaire électronique  $H_{d,el.}$  au champ interne. Cette contribution négative implique une plus forte densité de spin perpendiculaire à l'axe C - Fe - C. Les deux résultats sont complémentaires, les orbitales  $dz^2$ ,  $dxy$  et  $dyz$  seraient fortement occupées, c'est-à-dire plus basses en énergie que  $dxy$  et  $dx^2-y^2$  déterminantes pour le magnétisme.

### 1.3. AUTRES ETUDES SUR LES CARBURES PEROVSKITES

$\text{Mn}_3 \text{Al C}$  déjà étudié par diverses techniques magnétiques (53, 56, 111, 133) est ferromagnétique avec  $T_c = 293 \text{ K}$ . La valeur du moment est comprise entre  $1,25 \mu_B/\text{Mn}$  (57) et  $1,3 \mu_B/\text{Mn}$  (111). Nous n'avons pas repris cette étude par diffraction neutronique vu le plan d'intérêt nouveau, les difficultés réelles de préparation comme l'illustre l'étude par R.M.N. de KENMOTSU (111). Il montre tout d'abord une dépendance négative sous champ magnétique de la fréquence de résonance du site cubique de l'aluminium, confirmant ainsi l'idée du couplage antiferromagnétique entre les sites f et c. Cependant son analyse chimique indique la composition  $\text{Mn}_3 \text{Al}_{0,9} \text{C}$ . On peut se demander si l'amplitude du spectre (fig. 53) attribué à  $^{55}\text{Mn}$  ne masque pas sous une distribution de lacunes une structure fine. L'étalement en fréquence de cette structure est comparable à celui des autres carbures. Ceci nous incite à penser que l'axe de facile aimantation serait selon  $[001]$  comme plan  $\text{Mn}_3 \text{Zn C}$ .

Enfin nous présenterons au chapitre III de la partie B, l'essentiel des résultats magnétiques concernant  $\text{Mn}_3 \text{Sn C}$ . Une comparaison intéressante est alors faite avec le comportement d'autres nitrures (35, 108, 134).

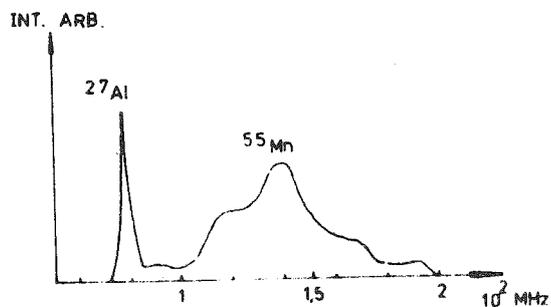


Figure 53 : Spectre R.M.N. de  $Mn_3AlC$  selon KENMOTSU. La raie de résonance de  $^{55}Mn$  permet de penser que l'axe de facile aimantation serait selon  $[001]$ . Un déficit en carbone est signalé par l'auteur.

#### I.4. DIAGRAMME DE PHASE DES CARBURES

##### I.4.1. Analyse microscopique

En utilisant la méthode (101) nous étudions le voisinage d'un porteur de moment et son devenir après la transition du premier ordre A.F  $\leftrightarrow$  Ferro (63,66) de  $Mn_3GaC$ . Si l'origine des réseaux de Bravais est située en  $0 \ 1/2 \ 1/2$  sur l'atome  $Mn_1^f$ , on peut décrire l'environnement de cet atome par le nombre, la distance, l'intégrale d'échange, relatifs aux premier, deuxième... voisinage. Ainsi on trouve 8 premiers voisins à  $a\sqrt{2}/2$  (intégrale :  $J_1$ ), 4 seconds voisins à la distance  $a$  ( $J_2$ ), et à la même distance en position de superéchange à  $180^\circ$  (par l'atome de carbone) 2 voisins  $Mn_1^f$  ( $J'_2$ ). Notons qu'une déformation rhomboédrique découple les premiers voisins en deux sous-groupes de quatre atomes. Quatre de ceux-ci se rapprochent ( $a \sqrt{1 - \cos \alpha} / \sqrt{2}$ ,  $J_1$ ) et quatre s'éloignent ( $a \sqrt{1 + \cos \alpha} / \sqrt{2}$ ,  $J'_1$ ),  $\alpha$  étant l'angle du rhomboédre.

On construit ainsi selon (101) une matrice d'interaction (3 x 3) :

$$\zeta(\vec{k}) = \begin{bmatrix} A & B & C \\ B & A & D \\ C & D & A \end{bmatrix}$$

avec :

$$A = 2J_2(\cos 2Y + \cos 2Z) + 2J'_2 \cos 2X$$

$$B = 4J_1 \cos X \cos Y, \quad C = 4J_1 \cos X \cos Z, \quad D = 4J_1 \cos Y \cos Z$$

$$X = \Pi h, \quad Y = \Pi k, \quad Z = \Pi l$$

Les contributions à l'énergie d'échange sont les valeurs propres de la matrice  $\zeta(\vec{k})$  soient  $\lambda_I, \lambda_{II}, \lambda_{III}$

Nous avons montré (66) que :

$$\lambda_I = \lambda_{II} = A - B \quad \text{et} \quad \lambda_{III} = A + 2B$$

L'étude des configurations stables (énergie d'échange isotrope minimale en fonction de  $\vec{k}$ ) montre que le mode antiferromagnétique est incompatible avec la valeur propre double. La configuration qui correspond à  $\lambda_{II} = \lambda_I$  est du type triangulaire quelque soient les signes relatifs de  $J_1$  et  $J'_1$ .

La troisième valeur propre :  $\lambda_{III} = 4J_1 + 2(2J_2 + J'_2 + J_1) \cos 2X$  correspond pour  $\vec{k} = [0, 0, 0]$  à la phase ferromagnétique, et pour  $\vec{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$  à la structure antiferromagnétique observée. A la transition, l'expression  $2J_2 + J'_2 + J_1$  change donc de signe en étant positive au dessus de  $T_T$ . Ce changement de signe peut être dû au premier voisinage, et notons l'importance de l'écart à  $\Pi/2$  de l'angle  $\alpha$  s'il y a déformation rhomboédrique. Lorsque la déformation est quadratique ( $Mn_3 Zn C$ ) les distances relatives à  $J_2$  et  $J'_2$  varient aussi avec la déformation. A partir des vecteurs de base (tableau 5) déterminés lors de l'étude de la structure de basse température de  $Mn_3 Zn C$ , on peut décrire un échange isotrope. Les composantes antiferromagnétiques selon  $OX$  et  $OY$  du vecteur de base relatif aux manganèses  $Mn_{1,2}^f$  permettent d'écrire un hamiltonien anisotrope

$$H_a = a V_1^2 + b V_1 V_2 + c V_2^2$$

avec  $V_1 = V_{8f}(\vec{ox}, \vec{oy}), \quad V_2 = V_{8f}(\vec{oz})$

Soit en explicitant :

$$V_1' = S_{1x} + S_{2y} - S_{3x} - S_{4y}, \quad V_1'' = S_{1y} - S_{2x} - S_{3y} + S_{4x}$$

il vient :

$$H_a = a(V_1'^2 + V_1''^2) + 2 a V_1' V_1'' + b(V_1' V_2 + V_1'' V_2) + c V_2^2$$

Du deuxième terme on peut isoler une combinaison des composantes des spins caractérisant une anisotropie symétrique de type champ cristallin.

Le premier terme comporte une combinaison de type superéchange à 90° dite de Dzialoshinski.

Il est antisymétrique et traduit l'effet du couplage spin orbite. Les autres termes sont caractéristiques de couplage anisotrope entre les composantes x, y et z du site 8f. On aurait pu faire intervenir des termes identiques de couplage entre les sites 8f et 4c.

Dans notre cas il est probable que le terme de type champ cristallin est prédominant comme a pu penser GOODENOUGH (50) en étudiant la phénoménologie de ces transitions.

#### 1.4.2. Remarque sur les températures d'ordre

Les températures de CURIE  $T_C$  de  $Mn_3 Ga C$  et  $Mn_3 Zn C$  sont respectivement de 248 et 375 K. La température de NEEL  $T_N$  correspond à la structure antiferromagnétique peut être évaluée à partir de l'évolution thermique du champ hyperfin de  $Mn_3 Ga C$  sous  $T_T$ . On trouve à partir de la fig. 51  $T_N \approx 420$  K. Pour  $Mn_3 Zn C$  la température d'ordre correspondant au passage de la structure basse température au paramagnétisme serait de  $T'_N \approx 450$  K. On peut l'évaluer à partir des fréquences de résonance du zinc et de  $Mn^C$  (substitué) suivies par R.M.N. De la même manière pour  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  on mesure

$$T_C = 263 \text{ K} \quad \text{et} \quad T'_N \approx 350 \text{ K}$$

Dans tous les cas on a  $T_N^{(1)} > T_C$ , ce qui est raisonnable car dans le cas contraire l'état paramagnétique correspondant à  $T_N^{(1)}$  serait plus stable que le ferromagnétisme entre  $T_N$  et  $T_C$ . On ne pourrait observer la transition du second ordre  $T_C$ .

#### 1.4.3. Etude de la transition du premier ordre de $Mn_3 Ga C$

Dans le cadre de la théorie du champ moléculaire GUILLOT (58 à 60) et GIVORD (65) ont proposé une amélioration du modèle de l'inversion d'échange de KITTEL (135) pour justifier du signe positif à l'expression  $\partial T_T / \partial p$ , p étant la

pression. Si la théorie (135) donne  $\partial T_T / \partial p > 0$ , l'expérience montre que  $\partial T_T / \partial p \simeq - 5,5 \cdot 10^{-3}$  K/bar, la dépendance de la transition en fonction du champ magnétique appliqué est de  $\partial T_T / \partial H \simeq 0,59 \cdot 10^{-3}$  K/oe. On peut supposer comme GUILLOT que la dépendance volumique des forces d'échange est contrebalancée au niveau de la transition par d'autres forces : couplages magnéto-élastiques (GUILLOT), entropie magnétique (GIVORD). De la fonction de GIBBS, KITTEL ne retient que les deux derniers termes

$$G = U - TS + pV - HM \quad (I)$$

U étant l'énergie interne, S l'entropie, les autres notations sont connues (V molaire, M à saturation). Des formules de CLAPEYRON :

$$S_F - S_{AF} = (V_F - V_{AF}) / (\partial T_T / \partial p)_{H=0}$$

$$S_F - S_{AF} = -(\sigma_F - \sigma_{AF}) / (\partial T_T / \partial H)_{p=0}$$

viennent deux valeurs très voisines de  $\Delta S$

$$12 \cdot 10^4 \text{ erg K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

L'entropie de réseau varie à la transition selon

$$\Delta S^r = S_F^r - S_{AF}^r = (3\alpha / KD) (\Delta V / V) \quad (136)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation linéaire, K la compressibilité et D la masse volumique de l'échantillon. Nous prenons pour K une valeur plus récente et plus justifiable par " l'inhomogénéité métallique" du matériau car plus faible que celle de (60) soit

$$K = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2 \quad (137)$$

Nous trouvons

$$\Delta S^r = - 5,6 \cdot 10^4 \text{ erg K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

L'origine de la transition n'est donc pas liée à l'entropie du réseau. L'énergie libre (  $H = 0$ ,  $p = 0$  ) s'écrit :

$$F_{F(\text{ou AF})} = U_{F(\text{ou AF})}^m - T (S_{F(\text{ou AF})}^m + S_F^e (\text{ou AF})) \quad (II)$$

avec  $U_{F(\text{ou AF})}^m$  énergie magnétique,  $S_{F(\text{ou AF})}^m$  entropie magnétique (magnons...)  $S_{F(\text{ou AF})}^e$  entropie électronique (densité d'état au niveau de Fermi...) dans les états ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF).

Dans un modèle à deux sous-réseaux 1 et 2, le premier terme de (II) s'écrit

$$U^m = 1/2 n' (\vec{M}_1^2 + \vec{M}_2^2) - n \vec{M}_1 \vec{M}_2$$

avec les deux coefficients  $n$  et  $n'$  du champ moléculaire.

( $n'$  inter sous-réseau,  $n$  intra sous-réseau). Le second terme de (II) s'écrit :

$S^m = \int_0^T C_m dT/T$  où  $C_m$  est la chaleur spécifique magnétique liée à la variation thermique des moments magnétiques, donc aux points d'ordre  $T_N$  et  $T_c$  avancés dans I.4.2. En partant d'une loi de variation du type

$$\sigma = \sigma_0 (1 - b T^2)$$

GIVORD estime que la différence d'entropie magnétique à la transition ne peut être que très faible (65). Nous assimilons grossièrement les températures  $T_N$  et  $T_c$  à des températures de DEBYE (138), pour obtenir un ordre de grandeur à  $\Delta S^m$ . Nous utilisons la relation dite de basse température qui lie la chaleur spécifique  $C_V$  à la température de DEBYE  $\Theta_D$ . Pour trois sous-réseaux par mode et pour  $Mn_3 Ga C$  ( $T_c = 248$  K,  $T_N \approx 420$  K) il vient

$$\Delta S^m \approx 0,2 \cdot 10^4 \text{ erg K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Cette quantité est négligeable, et pour expliquer la transition il ne reste que l'énergie magnétique et l'entropie électronique.

#### I.4.3.a. Energie magnétique

Nous considérons tout d'abord l'empilement métallique cubique faces centrées. Si tous ces atomes étaient magnétiques les expressions bien connues liant les coefficients  $\lambda_1$  (premiers voisins)  $\lambda_2$  (seconds voisins) (fig. 54) du champ moléculaire aux températures d'ordre hypothétiques ferromagnétique et antiferromagnétique  $T_c$  et  $T_N$  respectivement permettent de discuter de la stabilité de ces deux phases selon  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . En conservant ces expressions lorsque l'on remplace  $Mn^c$  par Ga il vient

$$T_N = -6 C \lambda_2 \quad , \quad T_c = 2 C (3\lambda_2 + 4\lambda_1)$$

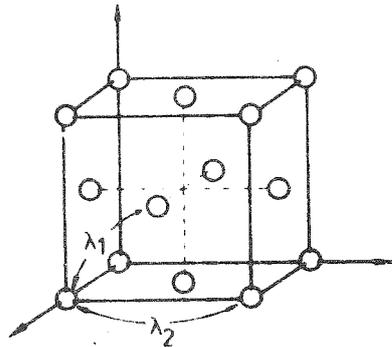


Figure 54 : Interactions magnétiques principales d'un réseau c.f.c. (champ moléculaire).

C étant la constante de Curie.

Avec une telle approximation, l'application numérique donne  $\lambda_1 \approx 167$  ,  
 $\lambda_2 \approx -6,36$  et comme  $\lambda_1 > -\lambda_2$  la phase ferromagnétique serait seule stable. Une étude plus précise est nécessaire. GUILLOT a considéré qu'une variation du coefficient  $n = q (V - V_c)$  seul,  $n'$  restant constant pouvait expliquer la différence d'énergie magnétique nécessaire à la transition. Dans cette écriture  $n$  et  $n'$  sont les coefficients de champ moléculaire à deux sous-réseaux,  $q$  est un coefficient de proportionnalité et  $V_c$  un volume critique.

Ceci est tout à fait acceptable dans une structure très anisotrope, en feuillets, comme  $FeCl_2$ . En fait  $n$  et  $n'$  dépendent en même proportion des interactions entre premiers et seconds voisins respectivement. Seule la déformation rhomboédrique peut justifier une différence de comportement entre  $n$  et  $n'$ .

Nous pensons que la très faible valeur de  $\Pi/2 - \alpha$  à l'angle du rhomboédre ne peut entraîner un écart aussi grand entre les comportements des deux coefficients  $n$  et  $n'$ , comparé à l'évolution des distances interatomiques de part et d'autre de  $T_T$ . Nous considérons que  $n$  et  $n'$  varient suivant la même loi :

$$n = q (V - V_c) \quad n' = q' (V - V'_c) \quad (III)$$

On met ainsi en valeur dans chaque coefficient:

- une partie constante liée à un volume critique  $V_c$  (ou  $V'_c$ )
- une partie variable avec la température

A partir de nos résultats de dilatométrie (fig. 35) et de diffraction neutronique nous reprenons le calcul de la réf. 60. On tient compte du décalage à la transition entre les courbes thermomagnétiques ( $\approx 10\%$ ) pour déterminer des constantes de CURIE  $C_F$  et  $C_{AF}$ . Selon (58) on calcule  $C_F = 11$ ,  $C_{AF} = 12,5$ . Les points d'ordres magnétiques propres aux deux phases sont :

$$T_c = 1/2 C_F \cdot q' ((V_{T_c} - V'_c) + q (V_{T_c} - V_c)) \quad (IV)$$

$$T_N = 1/2 C_{AF} \cdot q' ((V_{T_N} - V'_c) - q (V_{T_N} - V_c))$$

$V_{T_N}$  et  $V_{T_c}$  étant respectivement les volumes molaires aux points  $T_N$  et  $T_c$ .

On mesure  $V_{T_c} = 35,5 \text{ cm}^3$ ,  $V_{T_N}$  est extrapolé à  $35,6 \text{ cm}^3$ . Selon (60) on calcule  $q + q' \approx 17,5$  en utilisant les résultats de la variation du point de CURIE avec la pression mesurée (65).

Le volume  $V_c$  est choisi égal à  $35,4 \text{ cm}^3$  afin de justifier du changement de signe de  $n$  de part et d'autre de  $T_T$ . Ainsi de (IV) viennent alors :  $q = 50,9$ ,  $q' = 68,4$ .

De même on tire  $V'_c = 34,75 \text{ cm}^3$  d'où  $a'_c = 3,866 \text{ \AA}$  et la variation de  $n'$  est moins critique que celle de  $n$ . L'extrapolation des courbes d'aimantation de part et d'autre de  $T_T$  sur la base de l'évolution thermique du champ interne (fig. 53) fournit les valeurs suivantes :

$$M_{A.F.}(T = T_T) = 1,7 \pm 0,1 \mu_B, \quad M_F(T = T_T) = 1,5 \pm 0,1 \mu_B$$

On peut alors estimer la variation d'énergie magnétique à la transition

$$U^m = U_{F.}^m - U_{A.F.}^m = - (n'_F + n_F) M_F^2 - (n_{AF} - n'_{AF}) M_{AF}^2$$

Celle-ci est positive et sa valeur minimale est donnée par  $M_F = M_{AF}$  c'est à dire lorsqu'il n'y a pas de variation du moment magnétique à la transition.

$$\Delta U^m(\text{min.}) \simeq 7 \cdot 10^6 \text{ erg. g}^{-1} \quad (M \simeq 1,6 \mu_B)$$

Cette valeur comparée à la variation totale d'entropie à la transition ( $\Delta E \sim TS = 20 \cdot 10^6 \text{ erg. g}^{-1}$ ) montre qu'il y a lieu de considérer une variation de moment à la transition peut être voisine de  $0,4 \mu_B/\text{Mn}$ . Cependant avec le choix phénoménologique de  $n$  et  $n'$  (III) cette estimation est peu précise.

#### I.4.3.b. Entropie électronique - Origine de la transition

L'écart d'entropie à la transition ne peut s'expliquer que par une variation de l'entropie électronique encore non considérée.

$$S^e = \int_0^T \frac{\gamma T}{T} dT = \gamma T$$

BONNEROT (122) a fait quelques mesures de chaleur spécifique aux basses températures, en particulier sur  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  (fig. 55).

De la formule de basse température de la chaleur spécifique

$$C_V = \gamma T + A T^3$$

on tire  $\gamma$  en écartant le terme cubique lié au réseau. La courbe  $C_V/T$  ( $T^2$ ) est une droite dont l'ordonnée à l'origine est  $\gamma$ . Puisqu'à la transition la variation d'entropie électronique doit être positive

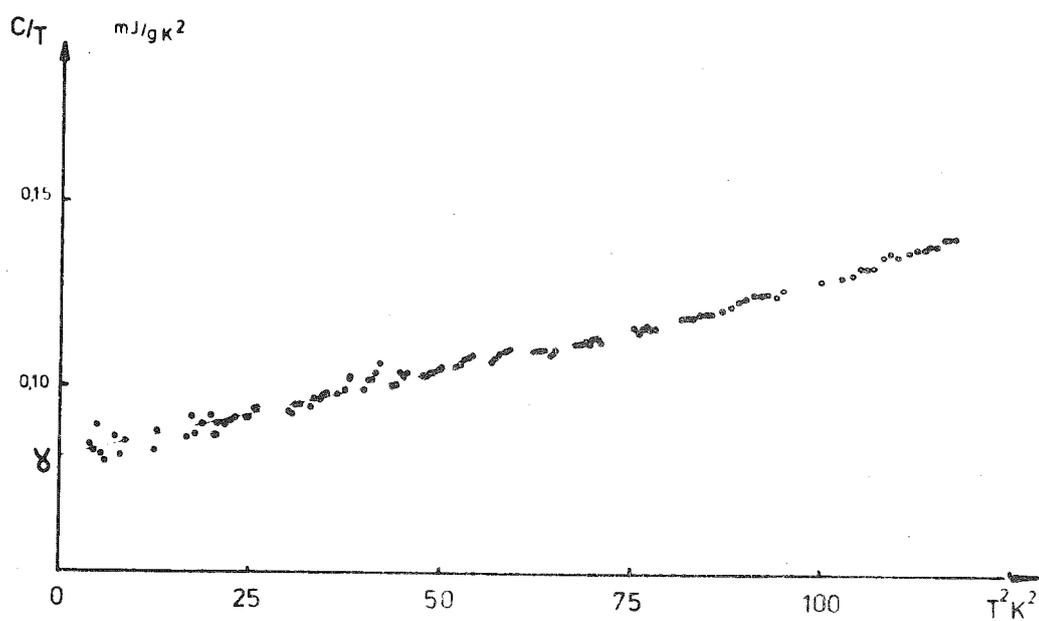
$$\gamma_F \text{ est supérieur } \gamma_{AF} \text{ avec } (\gamma_F - \gamma_{AF}) = 17,5 \cdot 10^4 \text{ erg. K}^{-2} \text{ g}^{-1}$$

on mesure  $\gamma_{AF} = 0,081 \cdot 10^4 \text{ erg. K}^{-2} \text{ g}^{-1}$ , valeur en accord avec les résultats des métaux de transition, d'où la valeur

$$\gamma_F \simeq 0,188 \cdot 10^4 \text{ erg. K}^{-2} \text{ g}^{-1}$$

Malheureusement nous n'avons pas de mesures de chaleur spécifique à haute température pour vérifier ce calcul.

Comme  $\gamma$  est directement proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi :  $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k^2 N(E_F)$ , la transition du premier ordre consiste en une brutale va-



**Figure 55** : Chaleur spécifique aux basses températures pour  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ . La courbe  $C/T = f(T^2)$  donne directement le terme électronique (d'après BONNEROT).

riation de la densité d'états au niveau de Fermi

$$10,8 \text{ états/Mn (A.F.)} \longleftrightarrow 25 \text{ états /Mn (F)}$$

Ce passage est étalé sur un intervalle de température correspondant à un  $\Delta(kT) = 5.10^{-3}$  eV. Nous pensons qu'il y a là "passage" au niveau de Fermi d'un pic de densité d'états. Les corrélations intra-atomiques font correspondre au minimum de densité l'antiferromagnétisme, et au maximum le ferromagnétisme. Remarquons enfin que les énergies mises en jeu dans cette transition sont expérimentalement accessibles (champs, pression) et que les variations de la transition sous contraintes physiques conduisent à l'équivalence :

$$1 \text{ bar} \sim 9,3 \text{ oe}^2$$

Cette correspondance n'est toutefois valable que dans le domaine des faibles pressions.

#### I.4.4. Action d'un champ magnétique - Etude phénoménologique

Nous supposons dans ce paragraphe que l'ordre de grandeur des variations du champ magnétique (H : externe, H<sub>e</sub> : échange, H<sub>a</sub> = anisotropie) conserve le caractère brutal de la transition T<sub>T</sub> de Mn<sub>3</sub> Ga C. Si sous l'action d'un champ on peut observer un déplacement en température de cette transition, celle-ci reste caractérisée par une importante variation d'entropie électronique.

L'action d'un champ magnétique sur un antiferromagnétique à deux sous réseaux a été décrite par NEEL (139) et GORTER (140). Deux angles sont introduits,  $\phi$  demi-angle entre les moments  $\vec{M}_1$  et  $\vec{M}_2$  des deux sous-réseaux, et  $\Theta$  tel que  $\cos \Theta = \vec{X} \cdot \vec{N}$ ,  $\vec{X}$  est le vecteur  $(\vec{M}_1 + \vec{M}_2) / 2M$  et  $\vec{N}$  est le vecteur unitaire de l'axe de facile aimantation,  $M = |M_1| = |M_2|$ . (fig. 56). L'anisotropie s'écrit

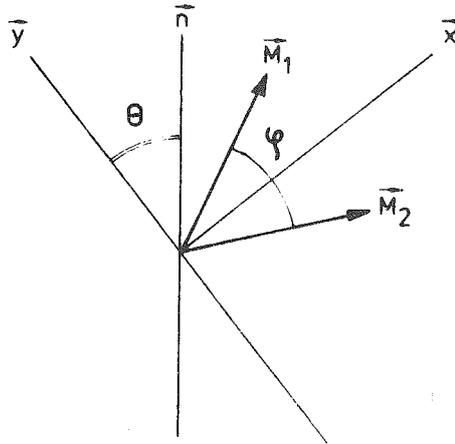
$$W = K (\cos^2 \Theta \cos^2 \phi + \sin^2 \Theta \sin^2 \phi) + K' (\cos^2 \phi + \sin^2 \Theta)$$

Le premier terme est l'anisotropie à un ion, le second traduit l'anisotropie du double réseau.

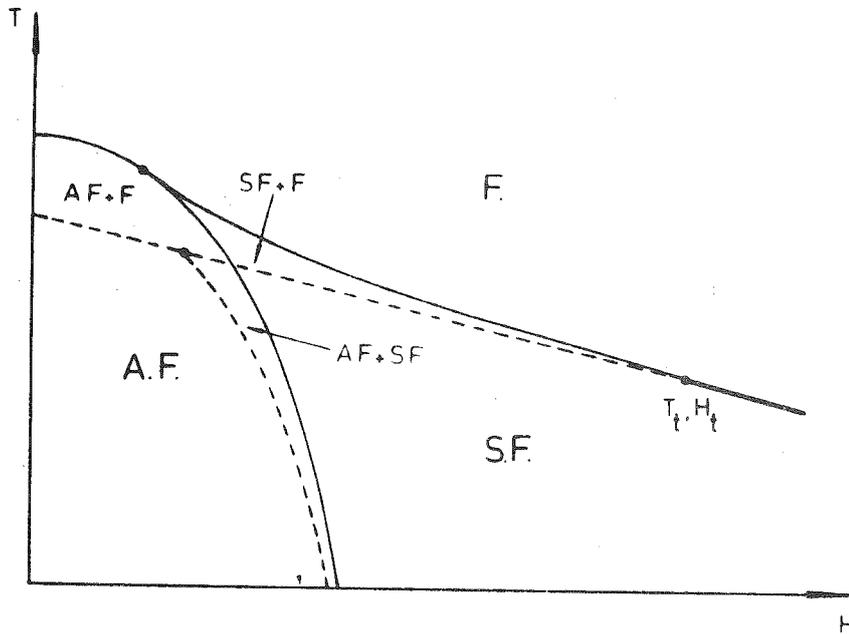
PAL (141) a développé l'étude des transitions du premier ordre du type inversion d'échange et a fourni un développement thermodynamique de l'action d'un champ magnétique (142).

Avec ses notations on écrit :  $H_a = K/M$ ,  $H'a = K'/M$ .

H<sub>a</sub> et H'<sub>a</sub> sont les champs d'anisotropie relatifs à W.



**Figure 56** : Action d'un champ magnétique sur un antiferromagnétique à deux sous-réseaux.  $\vec{n}$  est la direction de facile aimantation, le repère  $(\vec{x}, \vec{y})$  permet de décrire les résultantes ferromagnétique et antiferromagnétique.



**Figure 57** : Diagramme de phases résultant de l'application d'un champ magnétique selon l'axe de facile aimantation d'un système antiferromagnétique à deux sous-réseaux.

A.F. Antiferromagnétisme ; S.F. spin flop ; F Ferromagnétisme ;  $T_t$  Température critique ;  $H_t$  champ critique.

Deux champs d'échange liés aux coefficients  $n$  et  $n'$  sont introduits,  $H'e$  intra-sous-réseau et  $H_e$  inter sous-réseaux.  $H_e$  dépend d'une manière critique du volume critique  $V_c$ .

$$H_e = - H_0 (\epsilon - \epsilon_c) \text{ où } \epsilon = 3 (a - a_0) / a_0,$$

$a_0$  étant le paramètre à  $T = T_T$  s'il n'y avait pas d'interactions magnétiques :

$$a_0 \cong \sqrt[3]{V_c}.$$

Dans l'expression de l'énergie libre (I) on ne conserve que les termes prédominants selon le calcul numérique du paragraphe précédent.

L'énergie magnétique s'écrit avec les nouvelles spécifications :

$$U = - M (H'e + H_e) + M((2 H_e + (H_a - H'a)) x^2 - 2H_a x^2 y^2 + (H_a - H'a) y^2 - 2H \vec{x} \cdot \vec{h})$$

L'entropie de réseau est :  $1/2 R (\epsilon(T) - \epsilon)^2$

L'entropie électronique est :  $-(\gamma + \gamma' \text{th } \beta (T - T_T)) T^2$

avec  $x = \cos \phi$  ,  $y = \sin \Theta$  ,  $\epsilon(T) = \epsilon_c + \alpha (T - T_T)$

$\alpha$  étant le coefficient d'expansion thermique,  $R$  et  $\beta$  des paramètres de normalisation ( $\beta \gg 1$ , supposé invariant avec les paramètres physiques),  $\gamma + \gamma' = \gamma_F$ ,  $\gamma - \gamma' = \gamma_{A.F.}$ ,  $\vec{H} = |H| \vec{h}$  champ extérieur appliqué.

Les solutions sont données par PAL en écrivant dans (I)

$$\frac{\partial G}{\partial \epsilon} = \frac{\partial G}{\partial \phi} = \frac{\partial G}{\partial \Theta} = 0 \text{ (A) et le déterminant des dérivées secondes de } G \text{ par rapport}$$

à  $\epsilon$ ,  $\phi$  et  $\Theta$  soit positif (B)(critère de stabilité).

Comme dans (139) trois domaines peuvent être distingués suivant les valeurs des différents champs : antiferromagnétique, domaine de spin-flop, ferromagnétique. Le détail de l'écriture des solutions est mené dans l'appendice I. Un diagramme type calculé par PAL est représenté sur la fig. 57 Un diagramme analogue peut être obtenu si le champ magnétique extérieur est appliqué perpendiculairement à  $n$  au lieu de lui être parallèle. Les solutions selon (A) et (B) données dans l'appendice I passent par la résolution d'une équation bicarrée de la forme

$$A \frac{H^4}{(H_a - H'a)^2} + B \frac{H^2}{H_a - H'a} + C \geq 0$$

où l'on voit que  $H^2$  et  $1/(H_a - H'a)$  jouent des rôles identiques.

En particulier l'écriture de l'évolution de la transition A.F.  $\leftrightarrow$  S.F. (S.F. = spin flop) fait apparaître l'influence compensatoire de  $H^2$  et  $H'a$

$$T(A.F. \rightarrow S.F.) = T_T + 1/2 \delta\epsilon / \alpha ( 1 + (H_a - H'a) / (H_o \delta\epsilon) ) \\ - 1/2 \delta\epsilon / \alpha H^2 / (H_o \delta\epsilon (H_a - H'a) ).$$

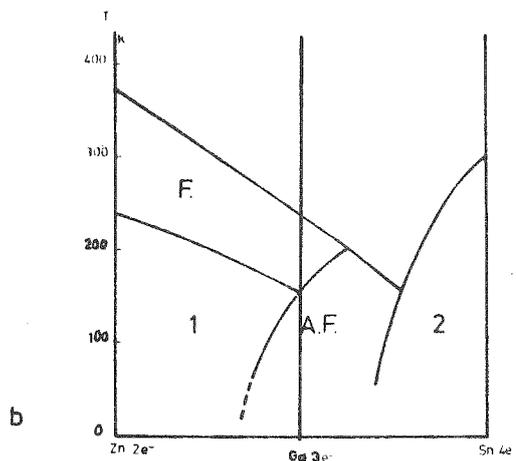
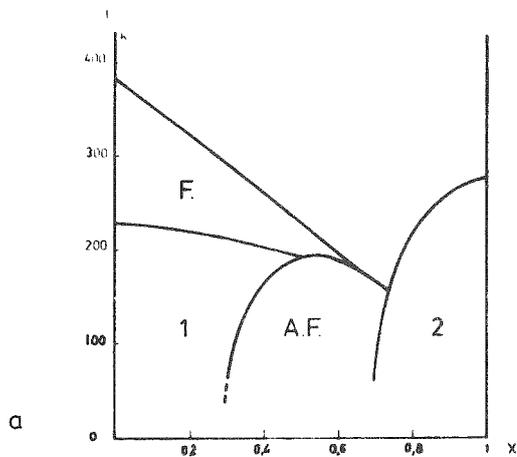
avec  $\delta\epsilon = 2M H_o/R$

Nous pensons que l'effet d'interactions d'échange isotrope ( $H_o$ ) et anisotrope ( $H'a$ ) peut avoir des effets équivalents à l'application d'un champ magnétique extérieur. Nous nous appuyons sur plusieurs points expérimentaux.

- Les clichés de diffraction neutronique de  $Mn_3 Zn C$  effectués sur une poudre à grains bloqués montrent une distribution d'orientation du champ sur une structure non colinéaire (S.F.) (fig. 33). Vu que le champ prend vis à vis des cristallites toutes les orientations possibles, il apparaît un domaine multiphasé traduit par l'observation de "bosses". Seul un champ suffisamment élevé permet de retrouver une phase magnétique unique : ferromagnétique induite ( $H \approx 18$  Koe).
- L'effet de la substitution du gallium par le zinc, équivalent à l'application d'un champ magnétique est clairement explicité par la fig. 17 (130). Les domaines repérés par C "F" et  $T_1^-$  "F" sont tout à fait équivalents magnétiquement, seul le deuxième est affecté par une distorsion cristallographique, quadratique. Cet effet accompagnerait le changement d'axe de facile aimantation de la direction  $[111]$  à  $[001]$ .
- L'effet des substitutions peut être développé plus encore selon les résultats de (134) portant sur les solutions solides  $Mn_3 (Zn_{1-x} Sn_x) C$  et  $Mn_3 (Ga_{1-x} Sn_x) C$ . Les diagrammes obtenus font l'objet des figures 58 a et b.

Toujours selon (134) on observe la transition A.F.  $\rightarrow$  Ferro de type  $Mn_3 Ga C$  dans la solution solide  $Mn_3 (Zn_{0,5} Ge_{0,5}) C_{0,95} N_{0,05}$ .

Ici l'effet de l'azote est de conserver la symétrie ternaire propre à cette transition. L'effet du métalloïde est en quelque sorte analogue à celui des substitutions  $Zn \rightarrow Ga$  avec une plus grande sensibilité. Pour revenir aux figures 58 a et b on voit clairement que l'effet des substitutions ramené à une variation du nombre d'électrons portés par M se compare sur le diagramme de PAL (fig. 56) à un effet de champ sur la structure magnétique des carbures. Cet effet électronique situé au niveau du métalloïde est illustré par les figures 59 et 60. La première illustre par des mesures magnétiques le comportement de  $Mn_3 Ga C_x$  avec x et de la solution solide  $Mn_3 Ga_{1-y} Zn_y C$  avec y, ce comportement a déjà été évoqué par les résultats concordants de diffraction des neutrons de  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  et  $Mn_3 Zn C$ . La deuxième de ces figures montre avec l'évolution de x l'analogie du diagramme magnétique de  $Mn_3 Ga C_x$  et de la fig. 56. Par ailleurs la variation de  $T_T$  en fonction de la pression appliquée est comparable à l'application d'un champ magnétique ; mais comme la substitution à Ga de métaux plus petits tels Zn, Al



**Figure 58** : a - Diagramme de phase magnétique de la solution solide  $Mn_3 Zn_{1-x} Sn_x C$ .  
 b - Diagrammes de phase magnétique des solutions solides  $Mn_3 Zn_{1-x} Ga_x C$  et  $Mn_3 Ga_{1-x} Sn_x C$ .

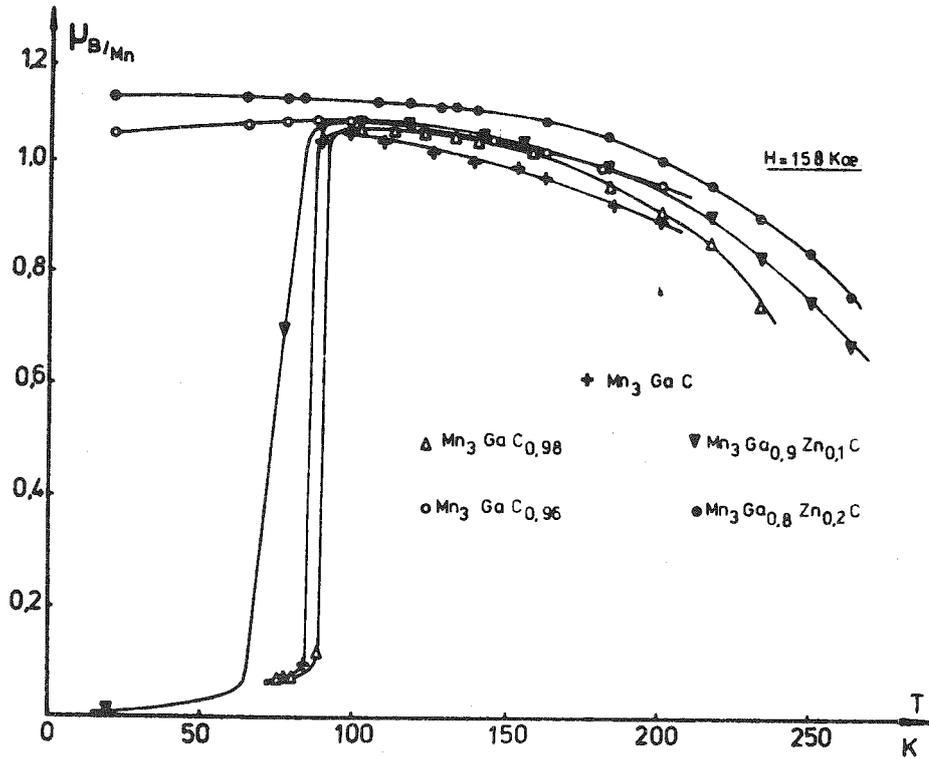


Figure 59 : Courbes d'aimantation comparée des systèmes  $Mn_3 Ga C_x$  ( $x \leq 1$ ) et  $Mn_3 Ga_{1-y} Zn_y C$  ( $y \leq 1$ ).

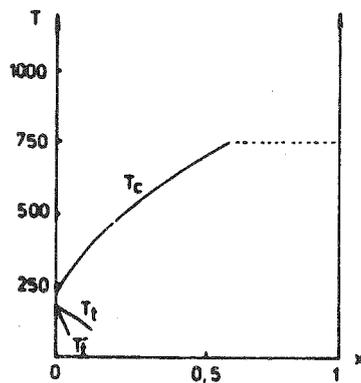


Figure 60 : Diagramme de phase magnétique de  $Mn_3 Ga C_x$  en fonction de  $x$  ( $x < 1$ ).

conduit au même résultat et qu'alors les paramètres cristallographiques ne varient pas régulièrement dans le même sens il semble donc que l'effet de la valence de M (Ga, Zn, Al) ne soit pas interprétable comme un simple effet de densité électronique. Sur le tableau 19 nous avons rassemblé pour quelques composés du type  $Mn_3 Ga_{1-x} M_x C_y X_{1-y}$  les températures d'ordre  $T_T$  et  $T_C$  pour illustrer les diverses influences.

Tableau 19

Evolutions comparées de  $T_C$  et  $T_T$  dans diverses pérovskites

Pérovskite				$T_T$ (K)	$T_C$ (K)
$Mn_3$	Ga	C		164	248
$Mn_3$	Ga	$C_{0,97}$		142	250
$Mn_3$	Ga	$C_{0,935}$		147 ( $T_T'$ )	263
$Mn_3$	Ga	$C_{0,9}$	$B_{0,1}$	150	250
$Mn_3$	Ga	$C_{0,9}$	$N_{0,1}$	169	223

Ensuite sur le tableau 20 nous avons reporté en fonction de M les écarts aux rayons covalents, et aux rayons atomiques ensuite, avec les distances Mn-M dans différents carbures. Deux remarques suivent :

- les distances Mn-M correspondent plus aux ordres de grandeur des rayons atomiques, la variation n'est pas régulière avec M.
- les écarts aux rayons covalents sont plus importants mais varient régulièrement avec le caractère covalent de l'élément M.

Si le CAER (118) a pu interpréter les résultats MOSSBAUER sur les carbures en admettant une certaine covalence dans les liaisons  $Mn^f - C$ , il semble qu'il n'en est pas ainsi entre M et  $Mn^f$ . Au moins ce caractère covalent étant très faible, diminue avec le numéro atomique de l'élément M.

Tableau 20

Evolution de la distance  $Mn^f - M$  dans divers carbures. La distance  $d$  a été mesurée 20 K environ au dessus de  $T_c$ , elle vaut  $d(Mn^f - M) = a\sqrt{2}/2$

$$\Delta c = d - (r Mn(cov.) + rM(cov.))$$

$$\Delta a = d - (r Mn(at.) + rM(at.))$$

M	$d(\text{Å})$	$\Delta c/d$	$\Delta a/d$
Al	2,737	0,1382	- 0,0157
Zn	2,779	0,1291	+ 0,0176
( $Mn_{0,05} Ga_{0,95}$ )	2,758	0,1190	- 0,0007
Ga	2,752	0,1170	- 0,0029
Sn	2,825	0,0868	- 0,0510

#### I.4.5. Discussion

La transition du premier ordre de  $Mn_3 Ga C$  est caractérisée par le changement de signe d'un coefficient du champ moléculaire  $n'$  dans l'étude phénoménologique précédente. Ceci correspond à l'inversion du signe de l'échange entre atomes de manganèse situés de part et d'autre du carbone. Un effet de champ (échange, anisotropie, ou extérieur) peut induire cette transition. On observe effectivement à  $T_T$  une augmentation importante du champ interne ( $40 \rightarrow 70$  Koe). Cette augmentation est surtout le fait de la partie isotrope du champ hyperfin, les contributions anisotropes restent pratiquement constantes. La variation du champ interne provient d'une augmentation de la densité électronique de conduction. BOUCHAUD (34) a en effet suivi la variation de la résistivité qui ressemble étonnamment à la courbe d'évolution thermique du paramètre. Figure 39. Le passage AF  $\rightarrow$  Ferro s'accompagne d'une brutale augmentation de la conductivité. Pendant ce temps le moment magnétique diminue brutalement ( $1,8 \rightarrow 1,4 \mu_B$  ramené à 0. K). On peut penser à une transition électronique du genre  $Mn^{++} \rightarrow Mn^{+++}$ , un électron partant dans la bande de conduction (diminution du moment, du paramètre cristallographique, de la résistivité). Le mécanisme le plus simple peut être une inversion de superéchange (par C) : changement d'états électroniques  $\rightarrow$  la règle de HUND impose un couplage antiferro. puis ferromagnétique. Cependant le déplacement isomérique n'est pas affecté par la transition. L'augmentation de la conduction n'est peut-être pas directement liée au manganèse ? Un autre mécanisme d'échange (superposable au premier) pourrait être du type double échange (électrons de conduction).

## CHAPITRE II

### PROPRIETES MAGNETIQUES DES NITRURES PEROVSKITES CUBIQUES

Dans le chapitre I de la partie A nous avons déjà vu qu'il existait dans la série des nitrures pérovskites une grande variété de comportements magnétiques ; cependant la forme cubique antiferromagnétique à bas point d'ordre magnétique (premier ordre) est celle que nous avons rencontré le plus fréquemment. Elle correspond à une certaine concentration électronique au niveau du métal M, elle est limitée inférieurement avec l'apparition de phases quadratiques où  $c/a < 1$  et supérieurement par des phases quadratiques où  $c/a > 1$ . Nous avons étudié un bon nombre de ces composés par diffraction neutronique et si cette technique ne permet pas de suivre l'apparition (observée par ailleurs) possible d'un faible ferromagnétisme, la justification de ce phénomène s'intègre parfaitement à la méthode de détermination et d'analyse des structures magnétiques. Les composés étudiés ici sont des nitrures cubiques antiferromagnétiques (ou presque). Les réflexions magnétiques observées par diffraction neutronique sont toujours indexables dans la maille cristallographique. Nous examinons tout d'abord ce qui résulte de ceci pour la symétrie magnétique. Nous présentons ensuite les résultats expérimentaux qui seront discutés après.

#### II.1. ANTIFERROMAGNETIQUE ( $k = 0$ ) CUBIQUE A TROIS SOUS-RESEAUX EQUIVALENTS

##### II.1.1. Théorie des groupes (101)

L'essentiel de l'analyse par la théorie des groupes concernant les trois sites de symétrie  $D_{4h}$  occupés par le manganèse a été exposé dans (66).

Le groupe cubique possède dix représentations irréductibles, cinq  $\Gamma^g$  et cinq  $\Gamma^u$  et comme l'opérateur inversion conserve la structure magnétique, la représentation  $\Gamma$  associée aux transformations des spins ne contient que des représentations irréductibles paires (indice g). En fait la décomposition s'écrit

$$\Gamma = 2 \Gamma^{4g} + \Gamma^{5g}$$

où  $\Gamma^{4g}$  et  $\Gamma^{5g}$  ont des représentations matricielles tridimensionnelles correspondant respectivement aux transformations d'un vecteur axial et d'un vecteur polaire.

De  $\Gamma^{4g}$  viennent les vecteurs de base :

$$V_1^{4g} = \begin{bmatrix} \sigma_{1x} \\ \sigma_{2y} \\ \sigma_{3z} \end{bmatrix} \quad V_2^{4g} = \begin{bmatrix} \sigma_{2x} + \sigma_{3x} \\ \sigma_{3y} + \sigma_{1y} \\ \sigma_{1z} + \sigma_{2z} \end{bmatrix} \quad (I)$$

et de  $\Gamma^{5g}$

$$V^{5g} = \begin{bmatrix} \sigma_{2x} - \sigma_{3x} \\ \sigma_{3y} - \sigma_{1y} \\ \sigma_{1z} - \sigma_{2z} \end{bmatrix}$$

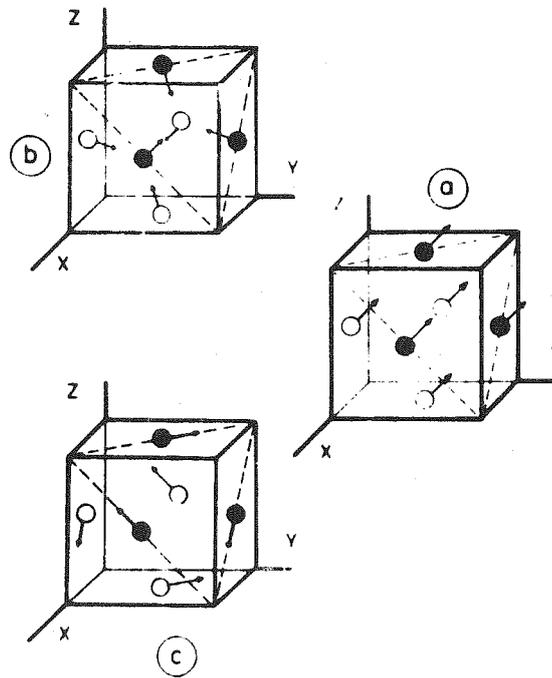
Le ferromagnétisme de  $Mn_3 Ga C$  s'exprime par  $V_1^{4g} + V_2^{4g}$ , tandis que l'équation qui nous intéresse ici  $\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2 + \vec{\sigma}_3 = 0$  peut être satisfaite dans  $\Gamma^{4g}$  par :

$$\sigma_{1x} = -(\sigma_{2x} + \sigma_{3x}) \quad , \quad \sigma_{2y} = -(\sigma_{1y} + \sigma_{3y}) \quad , \quad \sigma_{3z} = -(\sigma_{1z} + \sigma_{2z})$$

et dans  $\Gamma^{5g}$  par :

$$\sigma_{2x} = -\sigma_{3x} \quad , \quad \sigma_{3y} = -\sigma_{1y} \quad , \quad \sigma_{1z} = -\sigma_{2z}$$

Ces trois configurations font l'objet des figures 61 a-b-c respectivement. Si l'atome situé en 000 est à son tour magnétogène, dans la maille élémentaire il est facile de voir que le spin de cet atome ne peut avoir de couplage que dans  $\Gamma^{4g}$ , et le vecteur de base correspondant lui impose la direction  $[111]$ . Par cette analyse il apparaît que la structure ferromagnétique de  $Mn_3 Zn C$  et les structures ferromagnétiques de  $Mn_4 N$  et  $Fe_4 N$  (41) ne peuvent être générées à partir d'éléments de symétrie cubique.



**Figure 61** : Modèles magnétiques issus des configurations selon  $\Gamma_4^g$  ( a et b respectivement ferro- et antiferromagnétique) et  $\Gamma_5^g$  (c) du groupe du cube.

II.1.2. Analyse de FOURIER (101,104)

La matrice hermitique de cette théorie

$$\zeta_{ij}(\vec{k}) = \sum_{Rj} J(Ri, Rj) \exp 2\pi i (\vec{Ri} - \vec{Rj}) \cdot \vec{k}$$

a la forme

$$\zeta(\vec{k}) = \begin{bmatrix} A & B & C \\ B & A & D \\ C & D & A \end{bmatrix} \quad (II)$$

déjà rencontrée pour  $Mn_3 Ga C$  (chapitre II - Partie B)

Ici

$$A = 2 J_2 (\cos 2X + \cos 2Y + \cos 2Z)$$

$$B = 4 J_1 \cos Y \cos Z, \quad C = 4J_1 \cos X \cos Z,$$

$$D = 4 J_1 \cos X \cos Y$$

avec

$$X = \pi h, \quad Y = \pi k, \quad Z = \pi l$$

$J_1$  et  $J_2$  étant les intégrales d'échange relatives aux premiers et seconds voisinages respectivement.

Les valeurs propres de cette matrice sont les contributions à l'énergie d'échange isotrope dans le cadre du champ moléculaire. Avec  $\vec{k} = 0$  il vient

$$A = 6J_2, \quad B = C = D = 4J_1$$

alors  $\zeta(0)$  est facilement diagonalisée :

$$\lambda(0) = Q \zeta(0) Q^{-1}$$

avec

$$Q = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & r & r^* \\ 1 & r^* & r \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad r = \exp 2\pi i/3$$

Les vecteurs colonnes  $Q_j$  de  $Q$  sont simplement les transformés de FOURIER des vecteurs spins

$$\vec{\sigma}_j = 1/2 (\vec{\xi} + i\vec{\eta}) Q + \text{C.C.}$$

$\vec{\xi}$  et  $\vec{\eta}$  sont deux vecteurs orthogonaux.

A  $Q_I = [111]$  correspond la solution ferromagnétique, aux modes  $Q_{II}$  et  $Q_{III}$  correspondent la solution dégénérée

BIBLIOTHÈQUE  
 GROUPE DE LABORATOIRES  
 DU  
 CENTRE NATIONAL DE LA  
 RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
 DE GRENOBLE

$$\vec{\sigma}_1 = \vec{\xi}, \quad \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_3) = \vec{\xi} \cos 2\pi/3 - \vec{\eta} \sin 2\pi/3, \\ \vec{\sigma}_3(\vec{\sigma}_2) = \vec{\xi} \cos 2\pi/3 + \vec{\eta} \sin 2\pi/3$$

qui est triangulaire, de direction indéterminée dans le plan (111).

Pour décrire de manière unique les spins normés du manganèse on introduit trois coefficients tels que

$$\alpha + 2\beta^2 + 2\gamma^2 = 1 \quad \text{et} \quad 2\gamma^2 = \cos^2 \phi$$

alors

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_1 &= \alpha \vec{x} + \beta(\vec{y} + \vec{z}) + \gamma(\vec{y} - \vec{z}) \\ \vec{\sigma}_2 &= \alpha \vec{y} + \beta(\vec{z} + \vec{x}) + \gamma(\vec{z} - \vec{x}) \\ \vec{\sigma}_3 &= \alpha \vec{z} + \beta(\vec{x} + \vec{y}) + \gamma(\vec{x} - \vec{y}) \end{aligned} \quad \text{(III)}$$

On retrouve le mode antiferromagnétique de  $\Gamma^{4g}$  avec  $\gamma = 0$  et  $\alpha + 2\beta = 0$ , et une composante ferromagnétique selon [111] si  $\epsilon = \alpha + 2\beta \neq 0$ . Evidemment le mode antiferromagnétique selon  $\Gamma^{5g}$  vient avec la condition  $\alpha = \beta = 0$  (alors  $\gamma = \sqrt{2}$ ).

Si le métal M est magnétogène la méthode matricielle précédente s'appliquera à partir d'une matrice (4 x 4)

$$Z(0) = \begin{bmatrix} \zeta(0) & b \\ & b \\ & b \\ & b \\ b & b & b & b \\ & & & a \end{bmatrix} \quad \text{(IV)}$$

où  $\zeta(0)$  est la matrice précédente (II)

$$\begin{aligned} b &= 4 J'_1 (M - Mn) \quad \text{premier voisinage de M,} \\ a &= 6 J'_2 (M - M) \quad \text{second voisinage de M.} \end{aligned}$$

$Z(0) - \lambda$  admet une solution correspondant à  $\Gamma^{5g}$

$\lambda(Mn) = A - B$  et  $G(M) = 0$  confirmant ainsi la théorie des groupes, et une solution selon  $\Gamma^{4g}$

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda(Mn) = A - B(1 - \epsilon^2) + b\epsilon\sqrt{3} \\ \lambda' &= \lambda(M) = a + b\epsilon\sqrt{3} \end{aligned}$$

L'énergie d'échange isotrope  $W_e = -2(3\lambda + \lambda')$  est extrême si

$$\epsilon = -b / (B\sqrt{3}) \quad \text{ce qui entraîne}$$

$$\lambda = A - B \quad \lambda' = a - b^2/B \quad \text{(V)}$$

- L'énergie d'échange due au manganèse ne change pas lorsque l'on passe de  $\Gamma^{4g}$  à  $\Gamma^{5g}$

- Le métal M ne peut être porteur de moment que si Mn porte un moment ferromagnétique, l'axe comme étant [111].

## II.2. RESULTATS DE LA DIFFRACTION DES NEUTRONS

### II.2.1. Mn<sub>3</sub> Ga N (66-76)

C'est en fait le seul nitrure étudié qui ne possède qu'une seule phase magnétique ordonnée, répondant à la définition de cette partie C, il en constitue l'exemple typique.

La maille cristallographique reste cubique à toute température avec  $a_{273K} = 3,898 \text{ \AA}$ . A 298 K la courbe de susceptibilité présente une brutale remontée, caractérisant une transition du premier ordre étalée sur 5K environ, la contraction du paramètre qui se produit alors est de  $\Delta a = 13,2/1000 \text{ \AA}$ . Les clichés de diffraction neutronique réalisés de part et d'autre de la transition (fig. 62) ne montrent pas l'apparition de nouvelles raies magnétiques pures. Le tableau 21 donne les valeurs des intensités magnétiques mesurées par soustraction des diagrammes. On a tenu compte du facteur d'agitation thermique, non négligeable vu l'écart de température entre les deux mesures. Pour ceci la température de DEBYE utilisée a été déterminée d'après (122) sur Mn<sub>3</sub> Zn N soit  $\Theta_D = 330 \text{ K}$ .

Pour rejoindre les conclusions de II.1.1., le calcul montre que la configuration observée est du type  $\Gamma_{5g}$ , l'affinement donne un résidu cristallographique  $R = 3,3 \%$  avec le moment de  $M = 1.17 \pm 0.1 \mu_B/\text{Mn}$

Tableau 21

Intensités magnétiques de Mn<sub>3</sub> Ga N

h	k	l	I. observée	I. calculée
1	0	0	1,877	1,920
1	1	0	1,366	1,340
1	1	1	0,0	0,0
2	0	0	0,0	0,0
2	1	0	1,640	1,605
2	1	1	1,68	1,567

Le plan (111) présente un assemblage triangulaire de spins dont les directions sont les diagonales des faces du cube comprises dans le plan (111). (fig. 61 c.

Le tableau 21 fournit aussi le résultat des calculs des réflexions magnétiques.

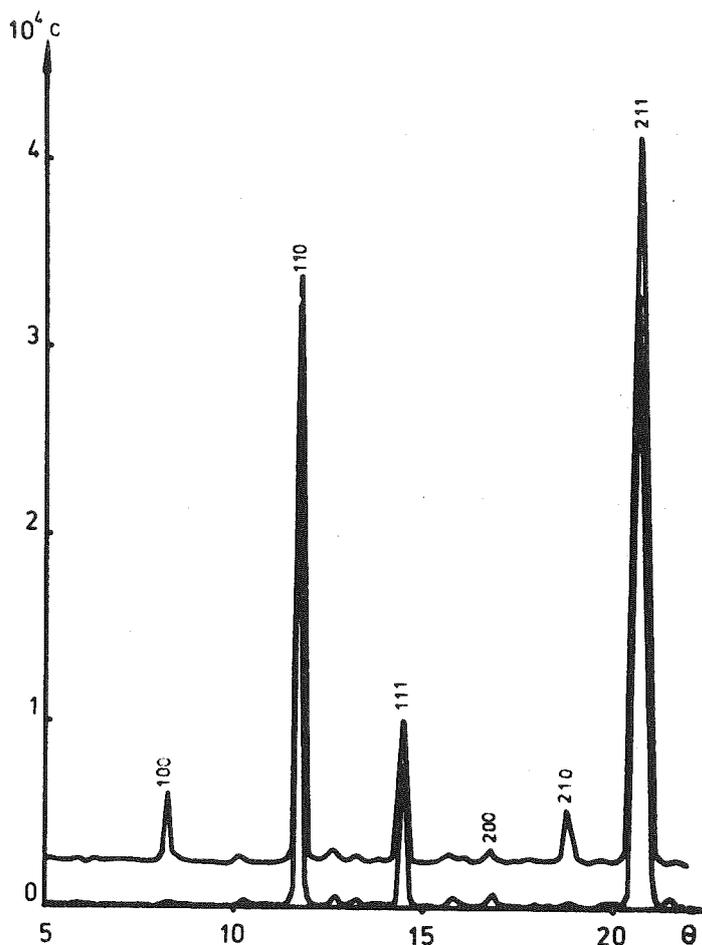


Figure 62 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Ga N$  à 4,2 K et 293 K.

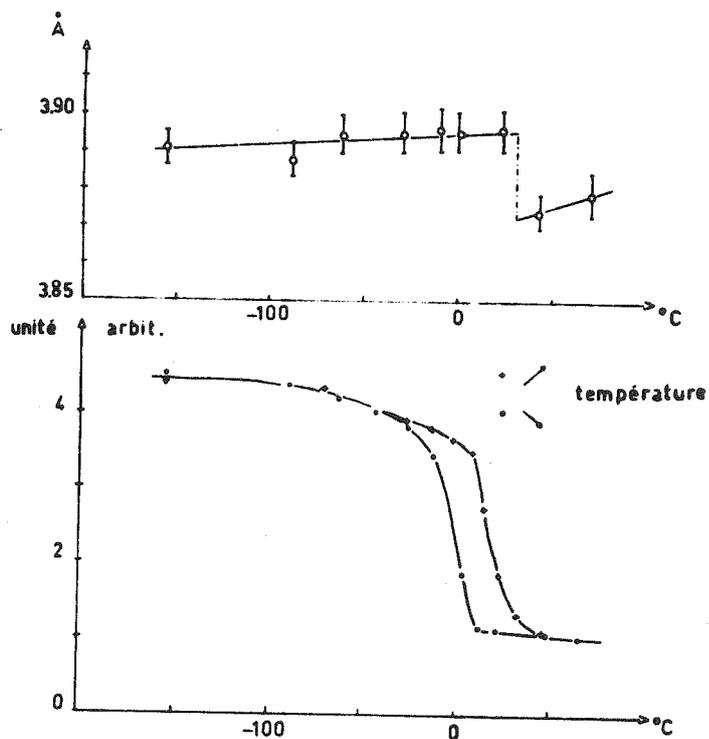
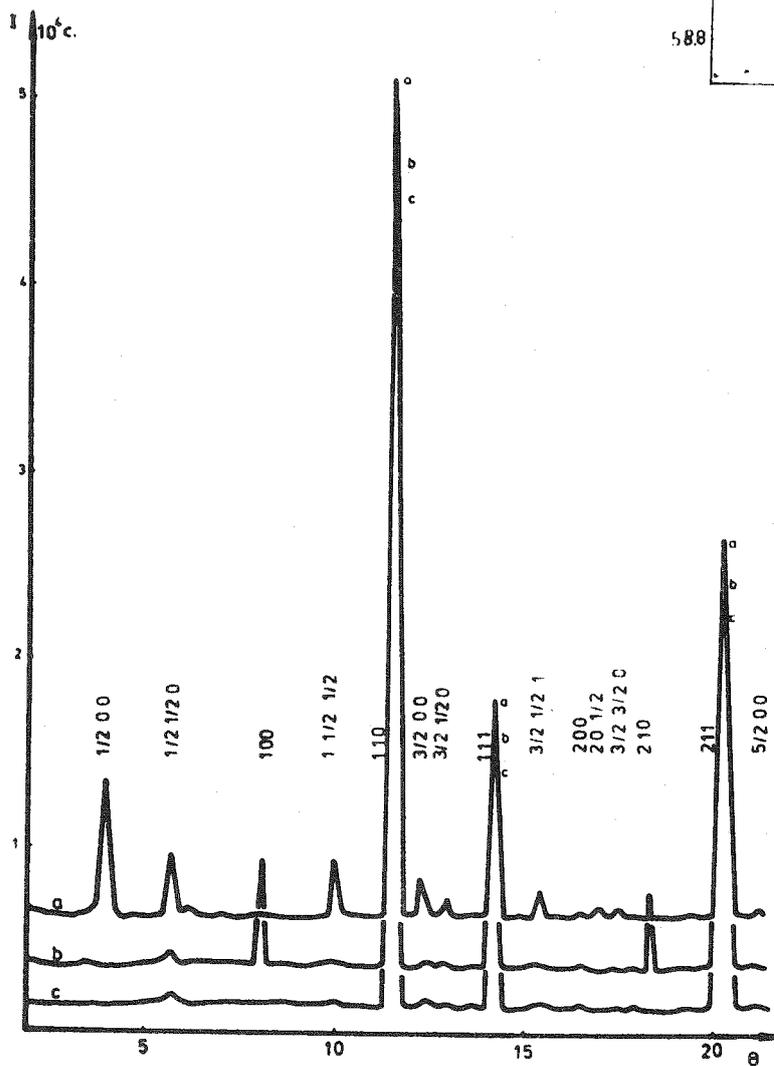
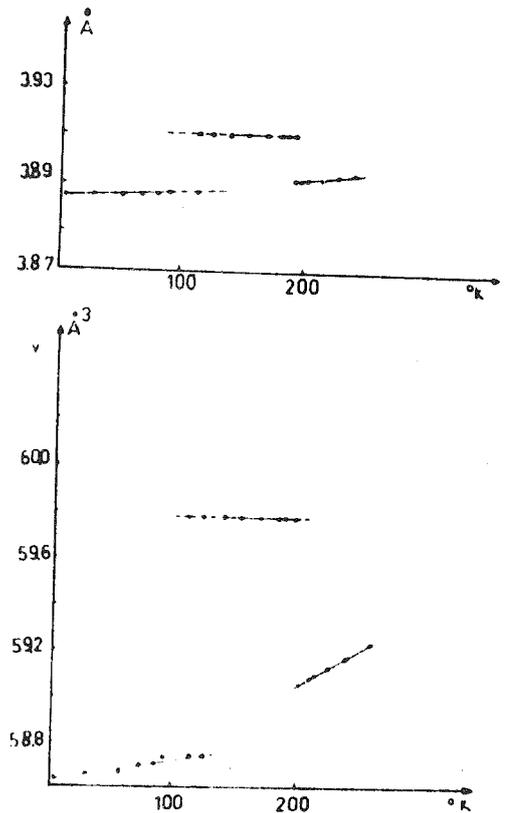


Figure 63 : En haut : Evolution thermique du paramètre cristallographique de  $Mn_3 Ga N$ . En bas : Evolution thermique de la réflexion magnétique (100) en chauffant et en refroidissant de part et d'autre de  $T_T$ .

**Figure 64** : Evolutions thermiques du paramètre cristalllographique de  $Mn_3 Zn N$  (en haut) et du volume de la maille (en bas).



**Figure 65** : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Zn N$ . a - à 4,2 K, b - à 159 K, c - à 293 K.

KREN (143) a ensuite illustré par diffraction neutronique le caractère du premier ordre de la transition en suivant le paramètre et la réflexion (100) avec la température (fig. 63 a et b).

### II.2.2. Mn<sub>3</sub> Zn N (66, 74)

Le composé reste cubique dans tout le domaine de température avec  $a_{293} = 3.902 \text{ \AA}$ , et présente deux transitions magnétiques du premier ordre. A  $T_T = 183 \text{ K}$  le composé devient paramagnétique alors que le paramètre diminue brutalement de  $\Delta a = 17/1000 \text{ \AA}$ . Entre  $T_{T'} = 140 \text{ K}$  et  $T_T$  le composé présente donc toutes les caractéristiques d'une phase triangulaire antiferromagnétique. La température  $T_{T'}$ , se révèle être très sensible à la stoechiométrie du composé, un faible déficit en azote envoie  $T_{T'}$ , très rapidement vers les basses températures, pour disparaître (66). Cependant cette transition est bien du premier ordre vu la brusque remontée de paramètre à  $T_{T'}$ , accompagnée d'une hystérèse importante. L'écart de paramètre est  $\Delta a = 23/1000 \text{ \AA}$ . (fig. 64) A partir de diagramme de diffraction neutronique enregistrés à 159 K et 293 K on a retrouvé exactement la même configuration que celle de Mn<sub>3</sub> Ga N. Le tableau 22 compare les intensités magnétiques de Mn<sub>3</sub> Zn N observées et calculées pour le modèle triangulaire. L'accord est toujours bon  $R = 6 \%$  et le moment vaut alors

$$M = 1,21 \pm 0,05 \mu_B \text{ par manganèse}$$

La fig. 65 a montre les trois diagrammes de diffraction neutronique réalisés à 293 K, 159 K et 4,2 K. A 4,2 K de nouvelles réflexions magnétiques apparaissent induisant une maille magnétique plus grande de paramètres  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $2a$ . Sans faire d'hypothèse préalable sur le (s) vecteur (s) de propagation on peut examiner dans la maille  $2a$ ,  $2a$ ,  $2a$  (qui peut expliquer l'existence des réflexions observées), l'incidence de tous les vecteurs de propagation possibles dans cette maille.

Dans le tableau 23 nous écrivons le facteur de structure général en fonction des différents vecteurs de propagation. On en arrive rapidement à deux solutions qui justifient toutes deux la maille quadratique citée plus haut.

$$\begin{aligned} * \vec{S}_1 \text{ et } \vec{S}_2 \text{ sont propagés par } \vec{k}_1 &= [1/2 \ 1/2 \ 0] \\ \vec{S}_3 \text{ est propagé par } \vec{k}_2 &= [0 \ 0 \ 1/2] \\ * \vec{S}_1 \text{ et } \vec{S}_2 \text{ sont propagés par } \vec{k}_2 \text{ et } \vec{S}_3 \text{ par } \vec{k}_1 \end{aligned}$$

La première proposition entraîne avec la règle d'extinction  $h + k = 4n + 2$  la nullité de  $\vec{S}_3$  alors que la deuxième proposition conduit simplement à

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

La méthode macroscopique de la théorie des groupes développée dans (66) aboutit aux mêmes conclusions, à la condition d'abaisser la symétrie. Dans le groupe I 422 les atomes  $Mn_1$  et  $Mn_2$  occupent le site 8j et  $Mn_3$  le site 4c. Les possibilités de couplage et les vecteurs de base figurent au tableau 23. La fig. 65 b représente le modèle obtenu.

Tableau 23

Couplages possibles des composantes des deux sites 8j et 4c. Le signe - des représentations signifie que  $[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$  est une anti-translation (caractère -)

Rep. Irr.	Site 8j	Site 4c
$\Gamma_1$	x, y, z	-
$\Gamma_2$	x, y	z
$\Gamma_3$	x, y	-
$\Gamma_4$	x, y, z	z
$\Gamma_5$	x, y, z	x, y

Les intensités calculées et observées font l'objet du tableau 24 ;

Tableau 24

Intensités magnétiques observées et calculées pour  $Mn_3$  Zn N aux basses températures

h	k	l	I.observée	I.calculée
0	0	1	35,7	36,9
1	0	0	24,5	24,4
1	1	1	0,0	0,0
1	0	2	60,0	59,4
0	0	3	65,0	63,0
2	0	1		
2	1	0	23,5	25,7
1	1	3	0,0	0,0
2	1	2	50,5	48,7
2	2	1	55,0	56,4
2	0	3		
1	0	4	35,0	34,65
3	0	0		
3	1	1	0,0	0,0

l'accord est bon :  $R = 3 \%$ , si on se donne les valeurs des moments suivantes :

$$M(8j) = 0,61 \pm 0,05 \mu_B / \text{Mn}$$

$$M(4c) = 1,03 \pm 0,05 \mu_B / \text{Mn}$$

Le modèle est plan (xoy) bien que l'on prévoit à priori la possibilité dans  $\Gamma_5$  d'une composante selon oz pour le site 8j.

Si l'existence de cette configuration est très sensible à la stoechiométrie en azote (fig. 11), il en est de même pour la stoechiométrie en zinc. Un écart de moins de  $\pm 10 \%$  sur la proportion de ce métal fait complètement disparaître la transition  $T_{T_1}$ .

Le tableau 25 résume les vecteurs de base possibles dans  $\Gamma_5$  pour les sites 8j et 4c.

Tableau 25

Vecteurs de base reliant les atomes magnétiques dans  $\text{Mn}_3 \text{Zn N}$   
(basse température) avec la représentation  $\Gamma_5$

	Site 8j	Site 4c
plan xoy	$V_1(8j) = \begin{bmatrix} S_{1x} - S_{2x} + S_{3x} - S_{4x} \\ S_{1y} - S_{2y} + S_{3y} - S_{4y} \end{bmatrix}$	$V(4c) = \begin{bmatrix} S_{1x} - S_{2x} \\ S_{1y} - S_{2y} \end{bmatrix}$
direction oz	$V_2(8j) = \begin{bmatrix} S_{1z} + S_{2z} - S_{3z} - S_{4z} \\ S_{1z} + S_{2z} - S_{3z} - S_{4z} \end{bmatrix}$	

A partir des éléments permis pour le site 8j on peut écrire les invariants suivants :

$$V_1(8j)^2 + V_2(8j)^2 + V_1(8j) V_2(8j) \quad (I')$$

Les deux premiers termes peuvent encore s'écrire :

$$\sum_{i=1}^4 S_i^2 + \sum_{i=1}^4 S_i \langle x+y, x+y \rangle (-S_{i-1} + S_{i+1} - S_{i+2})$$

où chaque somme est elle même invariante,  $S_i \langle u, v \rangle S_j$  étant un élément dyadique.

La deuxième somme caractérise un terme d'anisotropie symétrique tel le champ cristallin.

Du deuxième terme de I' on peut isoler une expression caractérisant le couplage spin-orbite (tenseur D-M anisotrope antisymétrique). Remarquons cependant qu'ici ce terme est nul avec  $V_2(8j)$ .

II.2.3. Mn<sub>3</sub> Ni N (144,145)

A 293 K le paramètre vaut 3.886 Å et à T<sub>T</sub> = 266 K le composé présente une transition du premier ordre caractéristique, avec cependant une plus faible contraction du paramètre Δa = 4,5/1000 Å (fig. 66). Cependant la courbe d'aimantation (à 2200 oe) montre au delà de 180 K une remontée de l'ordre de 0,005 μ<sub>B</sub>/mol. (figs. 67-68). Nous avons tout d'abord enregistré trois diagrammes (fig. 69) de diffraction neutronique à 77 K, 238 K et 293 K. Le premier diagramme est relatif à l'état antiferromagnétique, le suivant à la zone intermédiaire et le dernier correspond à l'état paramagnétique. Les diagrammes extrêmes nous conduisent à une structure magnétique isotype de celle de Mn<sub>3</sub> Ga N (fig. 58 c). Le tableau 26 compare les intensités magnétiques observées et calculées. Avec R = 1,5 % le moment vaut

$$M = 0,98 \pm 0,05 \mu_B/\text{Mn}$$

Tableau 26

Intensités magnétiques observées et calculées de Mn<sub>3</sub> Ni N  
pour la phase basse température

h	k	l	I. observée	I. calculée
1	0	0	1,34	1,28
1	1	0	0,916	0,93
1	1	1	0,0	0,0
2	0	0	0,0	0,0
2	1	0	0,98	0,927
2	1	1	0,948	1,0

La comparaison des diagrammes 66-b, 66-c montre une variation assez sensible des intensités magnétiques. Le calcul nous permet d'éliminer un modèle ferromagnétique du type Mn<sub>4</sub> N (41) avec un moment magnétique raisonnable sur le nickel. La seule solution acceptable est alors une structure intermédiaire entre les modèles  $\int^{4b}$  et  $\int^{5b}$ . Nous avons alors entrepris une étude systématique des réflexions magnétiques en fonction de la température depuis 77 K jusque 293 K. La fig. 70 montre la variation thermique des intensités (100), (110) et (111). Nous y avons adjoint une courbe mise à notre échelle de mesure et relative à la réflexion (100) de Mn<sub>3</sub> Ga N. La courbe représentative de la

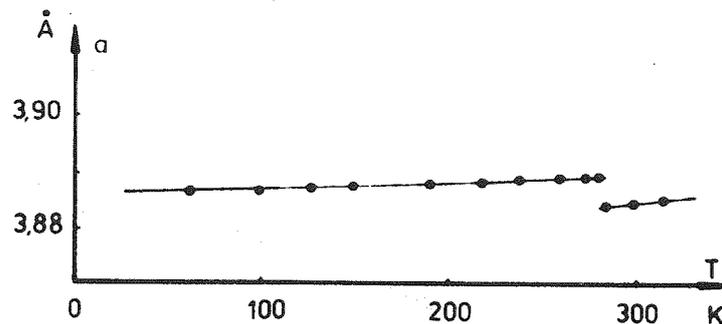


Figure 66 : Evolution thermique du paramètre cristallographique de  $Mn_3NiN$ .  
(d'après MADAR).

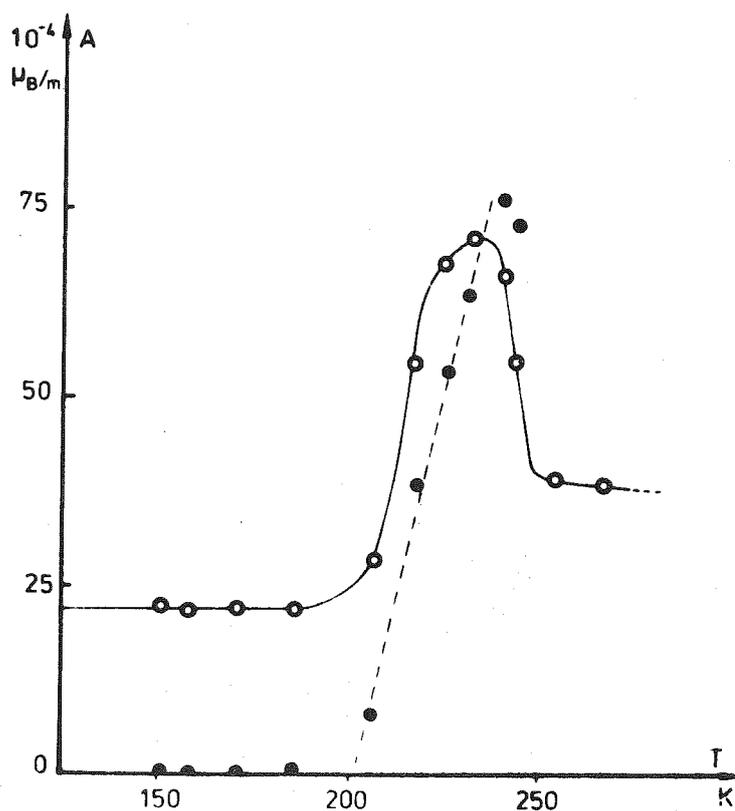


Figure 67 : Variations thermiques du faible ferromagnétisme dans  $Mn_3NiN$  mesuré  
sous  $H = 2200$  oe (courbe  $\circ$ ), et corrigé de l'agitation thermique (courbe  $\bullet$ ).

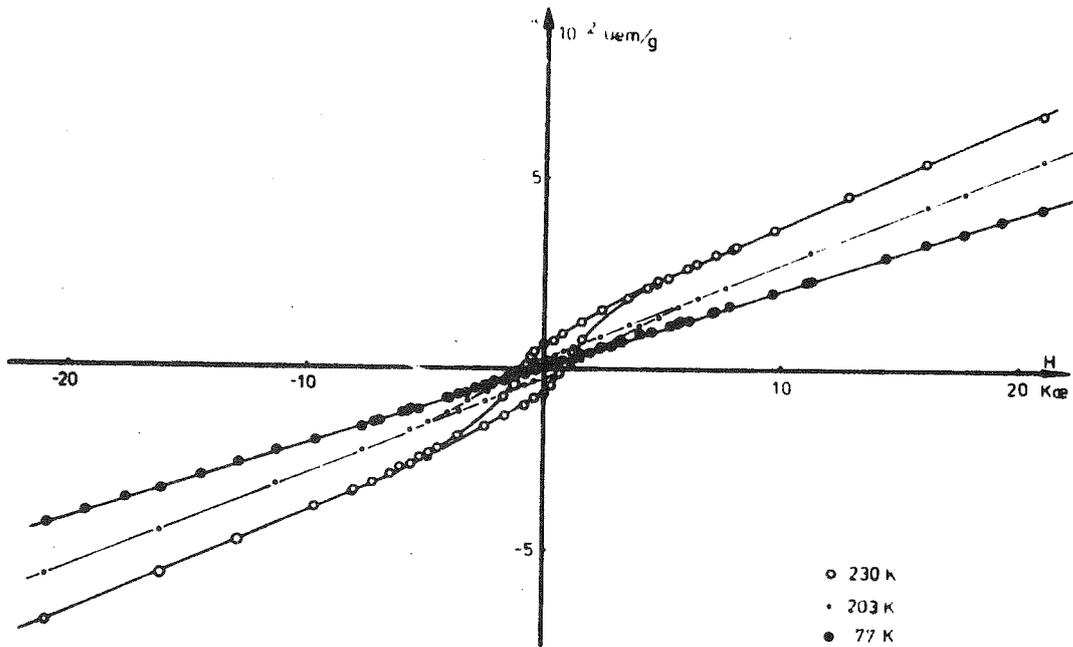


Figure 68 : Cycles d'hysteresis obtenus dans la zone d'apparition du faible ferro magnétisme de  $Mn_3 Ni N$  (230 et 203 K) et dans la phase antiferromagnétique pure (77 K).

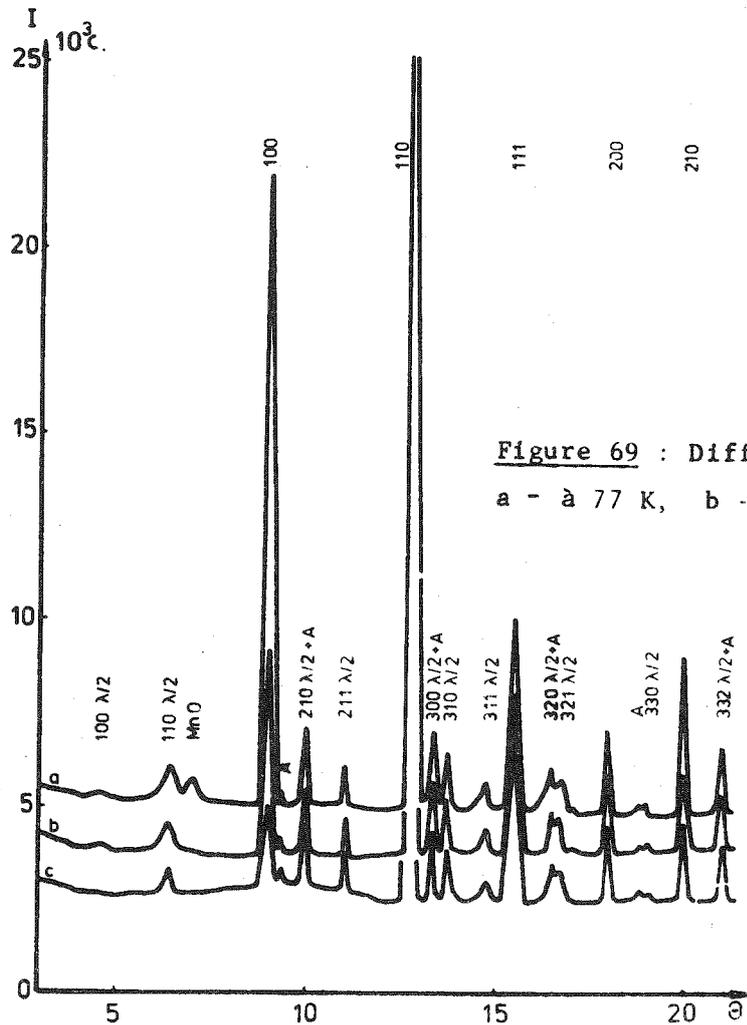


Figure 69 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Ni N$ .  
a - à 77 K, b - à 238 K, c- à 293 K.

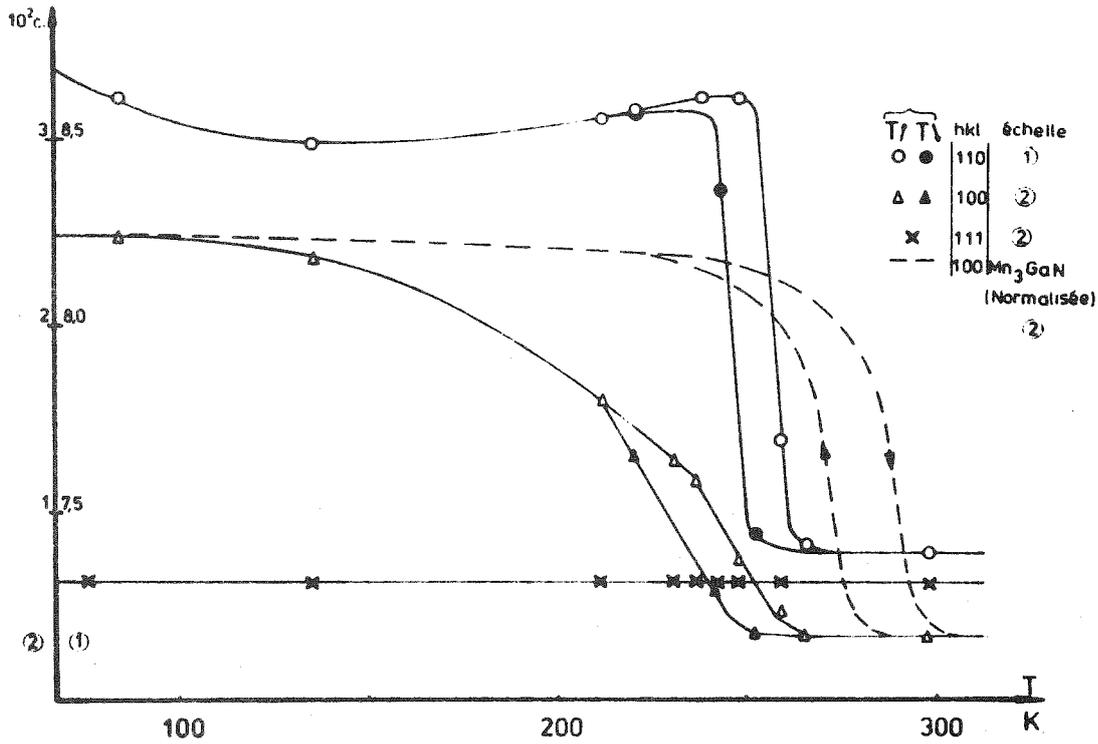


Figure 70 : Evolution thermique de quelques réflexions de  $Mn_3 Ni N$ .

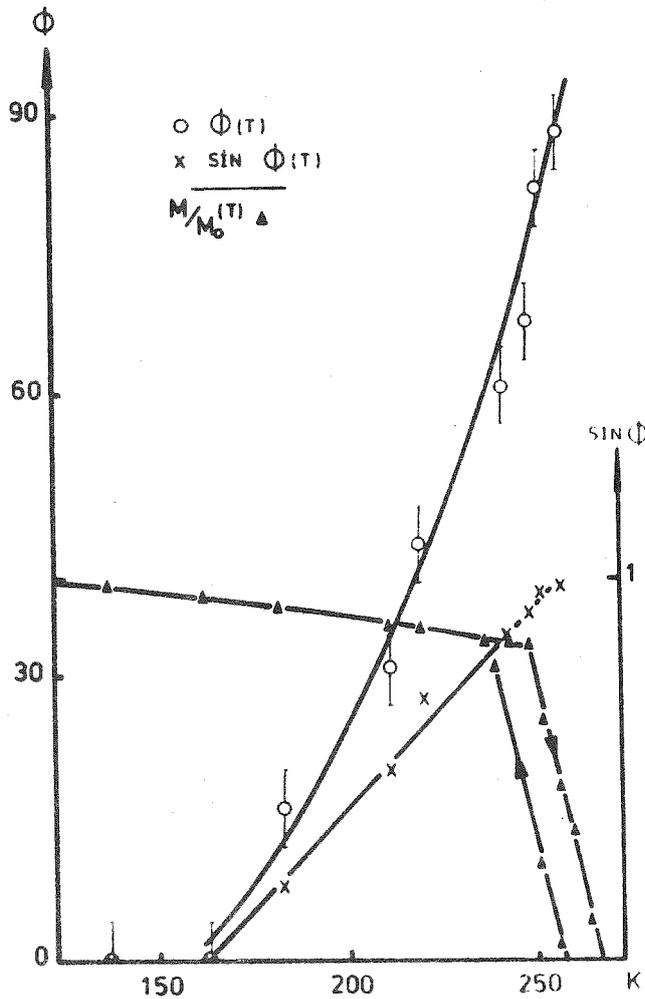


Figure 71 : Evolutions thermiques de l'angle  $\phi$ , de son sinus, ( $\phi$  est l'angle de rotation du système triangulaire) et du moment magnétique normalisé, mesurés par diffraction neutronique pour  $Mn_3 Ni N$ .

variation thermique de la réflexion (111), qui est la plus sensible à la présence de moment sur le nickel, reste une droite horizontale très bien définie même à  $T_T$ . Nous ne pouvons attribuer au nickel qu'un moment très faible ou nul. Cependant les mesures précises d'aimantation donnent le moment résiduel de  $M = 2.10^{-3} \mu_B/\text{Mn}$ . La fig. 71 représente l'évolution de la direction des moments magnétiques du manganèse en fonction de la température. Cette variation est complète entre  $\phi = 0$  et  $\phi = 90$  degrés, caractérisant respectivement les modèles notés  $\Gamma^{5g}$  et  $\Gamma^{4g}$ .

#### II.2.4. $\text{Mn}_3 \text{ Sn N}$

Nous avons décrit brièvement le comportement cristallographique et magnétique de  $\text{Mn}_3 \text{ Sn N}$  au chapitre I partie A. Ce composé particulièrement riche en variétés de structures magnétiques sera plus complètement décrit dans le chapitre suivant. Cependant nous étudions ici un domaine de température compris entre  $T_{T_2} = 237 \text{ K}$  et  $T_{T_3} = 357 \text{ K}$  où  $\text{Mn}_3 \text{ Sn N}$  reste cubique. Son comportement magnétique est alors analogue à celui de  $\text{Mn}_3 \text{ Ni N}$ . En effet près de la transition  $T_{T_3}$  on note une remontée sensible de l'aimantation de l'ordre de  $0,002 \mu_B/\text{mole}^3$ .

Nous avons enregistré plusieurs diagrammes de diffraction neutronique à  $\lambda = 1,1 \text{ \AA}$  et  $2,04 \text{ \AA}$  au C.E.N.G. et à  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  à l'I.L.L. Les températures de mesure sont de 250, 258, 260, 285, 290, 293, 316, 344,5 K.

En fait les calculs montrent que dès  $T_{T_2}$  nous ne sommes plus en présence d'une des phases triangulaires extrêmes  $\Gamma^{4g}$  ou  $\Gamma^{5g}$  mais que l'angle  $\phi$  est voisin de 45 degrés.

Nous pouvons comme pour  $\text{Mn}_3 \text{ Ni N}$  calculer cet angle par affinement systématique de chaque diagramme mais il est plus simple de se servir de l'abaque (fig. 72) qui représente l'évolution des intensités magnétiques calculées entre  $\phi = 0$  et  $\phi = 90$  degrés dans le système triangulaire. La précision peut être bonne quant à la détermination de  $\phi$  expérimental vu l'inversion de l'intensité des réflexions principales.

Nous avons reporté sur la fig. 73 la variation thermique de l'angle  $\phi$ , du moment porté par le manganèse déterminé par diffraction neutronique, ainsi que le moment résiduel obtenu par mesure magnétique sur la fig. 74. Il apparaît que l'angle  $\phi$  varie depuis 45 jusqu'à 90 degrés entre 237 K et 357 K. La rotation semble débiter vers 275 K tandis que le moment magnétique global déterminé par diffraction neutronique varie normalement avec la température.

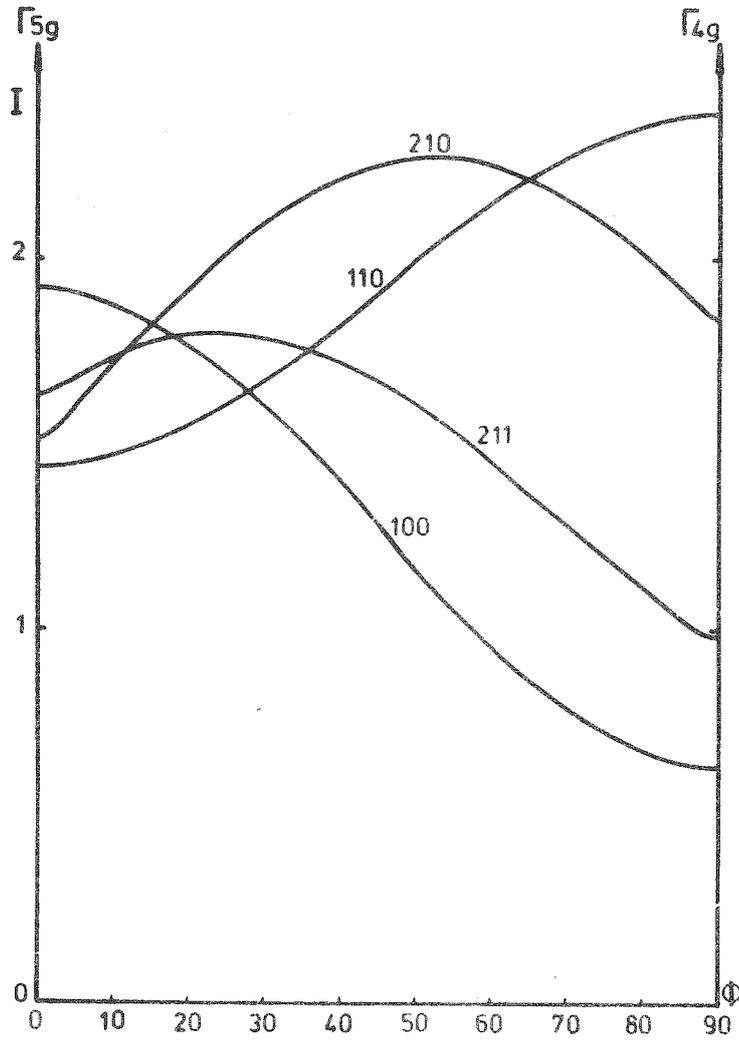


Figure 72 : Intensités magnétiques calculées en fonction de l'angle  $\phi$  de rotation entre les configurations selon  $\Gamma^{5g}$  et  $\Gamma^{4g}$  du groupe du cube, le moment magnétique étant unitaire.

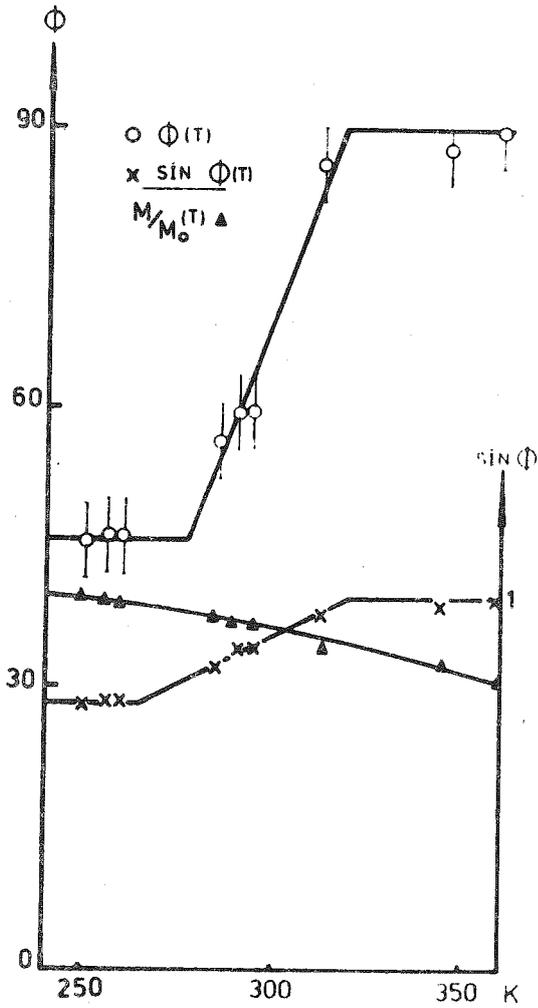


Figure 73 : Evolutions thermiques de l'angle  $\phi$ , de son sinus, ( $\phi$  est l'angle de rotation du système triangulaire) et du moment magnétique normalisé, mesurés par diffraction neutronique pour  $Mn_3SnN$ .

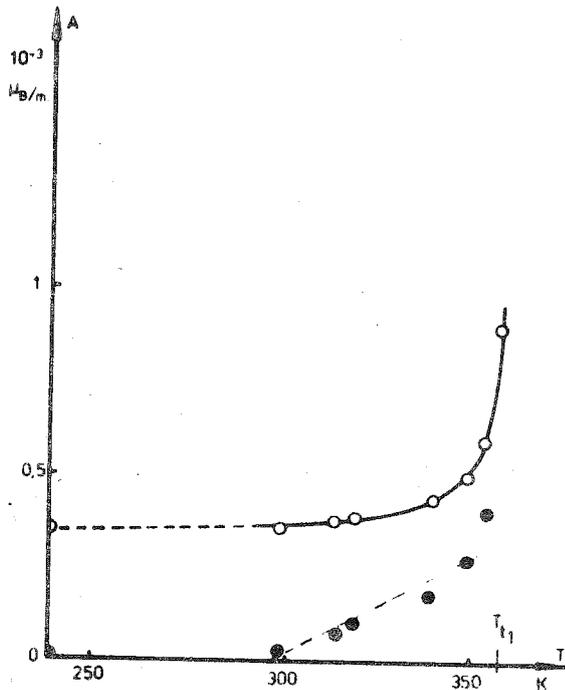


Figure 74 : Variations thermiques du faible ferromagnétisme dans  $Mn_3SnN$  entre 250 et 357 K (courbe  $\circ$ ), et corrigé de l'agitation thermique (courbe  $\bullet$ ).

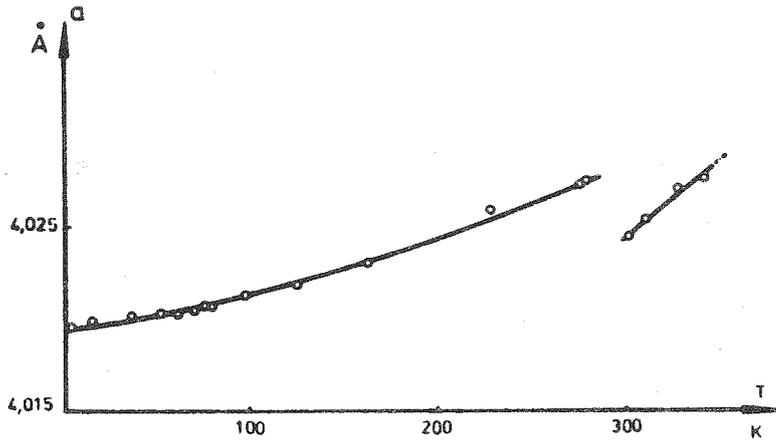


Figure 75 : Evolution thermique du paramètre cristallographique de  $Mn_3 Ag N$ .

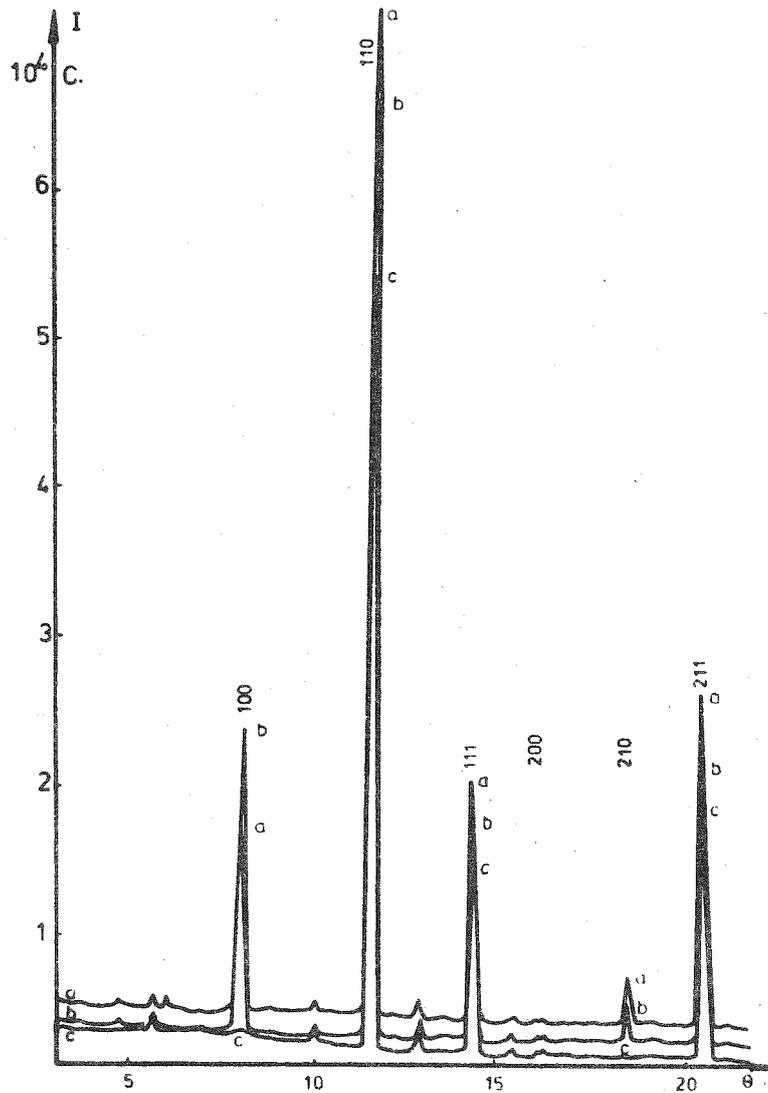


Figure 76 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Ag N$ .  
a - à 4,2 K, b - à 110 K, c - à 295 K.

Le moment résiduel semble augmenter surtout lorsque l'on approche de  $T_{T_3} = 357$  K.

Signalons que les configurations triangulaires étudiées par KREN (85,146,147) dans les phases hexagonales  $Mn_3 Rh N_{0,2}$ ,  $Mn_3 Pt N_{0,25}$ ,  $Mn_3 Ga$  et  $Mn_3 Ge$  montrent pour  $\phi$  (angle du moment magnétique avec l'axe a hexagonal) les valeurs respectives 90, 0, 45 et 45 degrés.

### II.2.5. $Mn_3 Ag N$ (148)

Cette pérovskite est cubique avec  $a_{298K} = 4.025 \text{ \AA}$  ; une contraction du paramètre de  $4/1000 \text{ \AA}$  à  $T_T = 290$  K caractérise une transition du premier ordre (fig. 75). Aux basses températures  $Mn_3 Ag N$  présente une aimantation spontanée ( $M_{4,2 K} \approx 0.38 \mu_B/Mn$ ) qui disparaît à  $T_{T_1} = 55$  K. Les clichés de diffraction neutronique (fig. 76) obtenus à 110 K et 335 K confirment l'existence de la structure magnétique triangulaire (tableau 27). On pouvait s'y attendre à partir de la fig. 15 représentant le diagramme de phase  $Mn_3 Ag N - Mn_3 Sn N$ . Il s'agit ici du modèle selon  $\Gamma^{5g}$  (de  $Mn_3 Ga N$ ). Cependant à des températures inférieures à  $T_{T_1} = 55$  K l'arrangement triangulaire tourne vers le modèle selon  $\Gamma^{4g}$ . Et à 4,2 K on a mesuré  $\phi = 18$  degrés. Le moment total porté par le manganèse est alors  $M = 3,1 \pm 0,1 \mu_B$ . La fig. 77 montre à la fois la variation de la composante ferromagnétique et celle du moment magnétique global mesuré aux neutrons.

Cette dernière courbe n'est pas affectée aux voisinages de  $T_T$ , de même que la variation du paramètre cristallographique. Cette transition semble du second ordre et caractérise le début de la rotation et de l'apparition de la composante ferromagnétique qui doit être selon  $[111]$  d'après II.1.1.

A  $T_T = 290$  K la transition du premier ordre sépare deux états électroniques différents du manganèse puisque l'on mesure aux neutrons

$$M = 1,75 \mu_B/Mn \text{ à l'état ordonné}$$

et par des mesures de susceptibilité magnétique

$$M = 0,55 \mu_B/Mn \text{ à l'état paramagnétique}$$

### II.2.6. $Mn_3 Rh N_x$ , $Mn_3 Pt N_x$

Dans sa thèse (38) BARBERON a décrit les effets de l'insertion d'azote dans la maille cubique  $M Mn_3$  (avec  $M = Rh, Pt$ ). Si pour les limites extrêmes de  $x$  la maille est cubique - ( $x = 0$  : alliage du type  $Cu_3 Au$  et  $x = 1$  : pérovskite) - BARBERON a mis en évidence pour des concentrations d'azote allant de

Tableau 27

Intensités magnétiques calculées et observées pour  $Mn_3 Ag N$  à 110 K

h k l	$I_{o.}$	$I_{c.}$
1 0 0	10.85	10.95
1 1 0	8.54	8.24
1 1 1	0.0	0.0
2 0 0	0.0	0.0
2 1 0	8.35	8.64
2 1 1	8.95	9.26

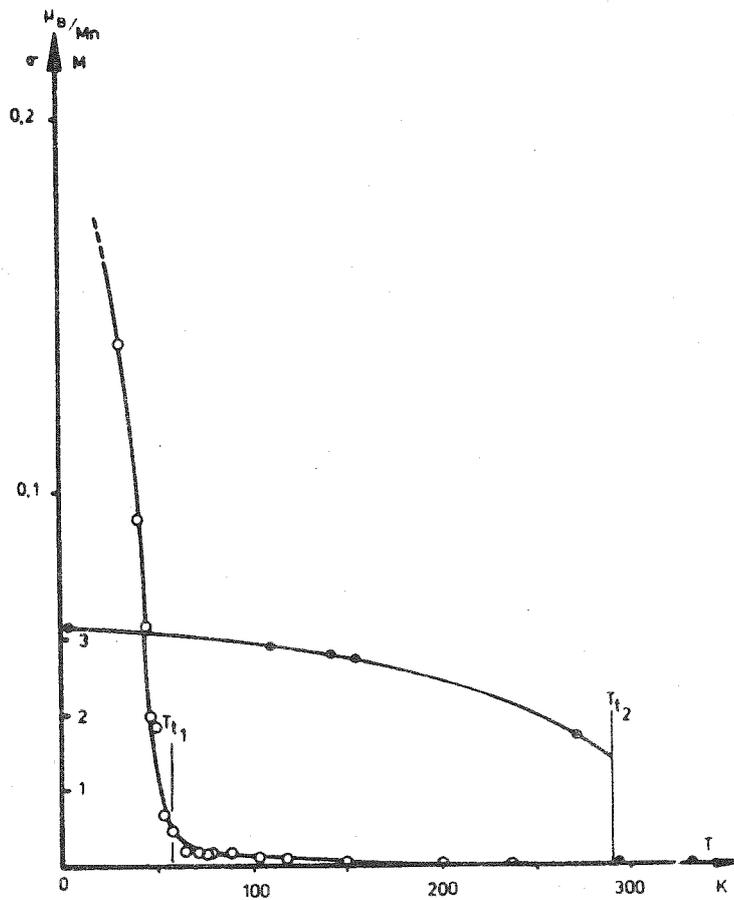


Figure 77 : Evolutions thermiques du moment magnétique mesuré par diffraction neutronique (●) et de l'aimantation macroscopique (○).

20 % à 30 % environ l'existence d'une phase hexagonale de symétrie  $P 6_3/mmc$  ( $D O_{19}$ ). On retrouve là la structure hexagonale de  $Mn_3 Ga$ ,  $Mn_3 Ge$  et  $Mn_3 Sn$  (149).

KOUVEL et coll. (150), KREN et coll. (79-83-84) ont étudié les composés de type  $Cu_3 Au$ .  $Mn_3 Rh$  se révèle être un antiferromagnétique du type  $\Gamma^{4g}$  jusque  $T_N = 850$  K tandis que  $Mn_3 Pt$  présente la même structure jusque  $T_T = 395$  K. Entre  $T_T$  et  $T_N = 480$  K  $Mn_3 Pt$  présente une phase antiferromagnétique colinéaire selon KREN. Ces deux phases magnétiques coexistent dans le domaine cubique  $Mn_3 Pt N_x$  ( $x \leq 0,07$ ).

On a mesuré les moments suivants :

$Mn_3 Rh$	- 4,2 K	$M = 3,5 \mu_B/Mn$	(149,150)
$Mn_3 Pt$	- 77 K	$M = 3,0 \pm 0,3 \mu_B/Mn$	(79)
$Mn_3 Pt N_{0,025}$	- 77 K	$M = 3,5 \pm 0,2 \mu_B/Mn$	(86)

Les phases hexagonales ( $x \geq 0,25$ ) montrent des arrangements aussi triangulaires dans le plan (001) (85) avec les moments de

$$M = 3,7 \pm 0,3 \mu_B/Mn \quad \text{dans} \quad Mn_3 Rh N_{0,2} \quad \text{à} \quad 77 \text{ K}$$

et  $M = 3,5 \pm 0,3 \mu_B/Mn \quad \text{dans} \quad Mn_3 Pt N_{0,25} \quad \text{à} \quad 77 \text{ K}$

Cette disposition rappelle la configuration  $\Gamma^{4g}$  pour  $Mn_3 Rh N_{0,2}$  et  $\Gamma^{5g}$  pour  $Mn_3 Pt N_{0,25}$ .

Les compositions voisines de la pérovskite n'ont pas encore été étudiées par diffraction neutronique, et si  $Mn_3 Pt N_x$  ( $x \leq 1$ ) reste antiferromagnétique et se rattache probablement à la structure - type magnétique  $Mn_3 Ga N$   $Mn_3 Rh N_x$  ( $x \leq 1$ ) présente une aimantation spontanée faible compatible sans doute avec la symétrie selon  $\Gamma^{4g}$ .

Le passage  $\Gamma^{4g} \longleftrightarrow \Gamma^{5g}$  semble donc lié aussi bien à la densité électronique (par l'intermédiaire de l'azote) qu'à la température. Nous verrons au chapitre IV l'influence d'un champ magnétique sur  $Mn_3 Ag N$ .

### II.3. COUPLAGES ET ANISOTROPIE

Dans le plan (111) le passage de la forme triangulaire  $\Gamma^{4g} \longleftrightarrow \Gamma^{5g}$  et réciproquement correspond dans certains cas de pérovskite à une variation d'énergie très inférieure à  $10^{-2}$  eV. La méthode matricielle (II.1.2.) appliquée aux interactions isotropes est incapable de différencier l'une ou l'autre des configurations triangulaires (76), leur énergie est la même  $We \sim 6J_2 - 4J_1$ .

L'apparition d'un faible ferromagnétique nécessairement dirigé selon  $[111]$  d'après la théorie des groupes est à mettre en parallèle avec la rotation des moments. Cependant cette composante est de plusieurs ordres de grandeurs inférieure à la composante couplée antiferromagnétiquement (sauf pour  $Mn_3 Ag N$ ). Il semble judicieux d'introduire une anisotropie qui, variant avec la température, favorise comme axe de facile aimantation tantôt la direction  $[2 \bar{1} \bar{1}]$  ou tantôt la direction  $[1 1 0]$  ou  $\lambda$ .

II.3.1. "L'anisotropie" est dans le plan (111) qui est un plan de facile aimantation - Hypothèse du couplage anisotrope des atomes de manganèse, M est non magnétogène.

De la décomposition selon  $\int^{4g}$  et  $\int^{5g}$  de la symétrie de l'arrangement des moments du manganèse (I) sont issus les vecteurs de base  $V_1^{4g}$ ,  $V_2^{4g}$  et  $V^{5g}$ .

A partir de ces éléments on peut construire divers invariants d'ordre 2 par exemple le carré du vecteur  $V^{5g}$

$$(V^{5g})^2 = \sigma_{2x}^2 + \sigma_{3x}^2 + \sigma_{3y}^2 + \sigma_{1y}^2 + \sigma_{1z}^2 + \sigma_{2z}^2 - 2\sigma_{2x} \sigma_{3x} - 2\sigma_{3y} \sigma_{1y} - 2\sigma_{1z} \sigma_{2z} = I_1 + I_2$$

avec

$$I_1 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - (\sigma_{1x}^2 + \sigma_{2x}^2 + \sigma_{3x}^2) - \sum_{j=1}^3 \sigma_j^2 - (V_1^{4g})^2$$

$$I_2 = -2(\sigma_{2x} \sigma_{3x} + \sigma_{3y} \sigma_{1y} + \sigma_{1z} \sigma_{2z})$$

$I_1$  et  $I_2$  sont eux-mêmes invariants dans la symétrie cubique. On peut encore écrire

$$I_2 = -\frac{1}{2} \left( (V_2^{4g})^2 - (V^{5g})^2 \right)$$

La stabilité de la structure du type  $Mn_3 Ga N$  découle d'un hamiltonien :

$$H = H_{iso} + K (\sigma_{1x}^2 + \sigma_{2x}^2 + \sigma_{3x}^2) \quad \text{où}$$

$H_{iso}$  est un hamiltonien isotrope correspondant aux interactions d'échange  $J_1$  et  $J_2$  et  $K$  est une constante d'anisotropie positive forçant les trois composantes  $\sigma_{1x}$ ,  $\sigma_{2y}$ ,  $\sigma_{3z}$  à être nulles.

Les conditions de stabilité exigent que  $J_1 < 0$  et  $J_2 > 0$ . En effet

$$\lambda_{II,III} = 6 J_2 - 4 J_1 \quad \text{et} \quad \lambda_I = 6 J_2 + 8 J_1 \quad (\text{V et (76)})$$

d'où  $\lambda_{II,III} - \lambda_I = -12 J_1$  et  $J_1 < 0$  c.q.f.d.

D'autre part d'après (101) le critère de stabilité  $|\lambda_0 - \zeta(k)|$  est positif si  $\lambda_0 = \lambda_{II,III}$

On justifie la structure de  $Mn_3 Ga N$  par des termes isotropes. Si l'on introduit le terme d'échange anisotrope  $I_2$  il faut reconsidérer l'écriture de la matrice d'interaction. Alors :

$$\zeta = \begin{bmatrix} x & \cdot & \cdot \\ \cdot & y & \cdot \\ \cdot & \cdot & z \end{bmatrix}$$

avec

$$\zeta_x = \begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & C \\ B & C & A \end{bmatrix}, \quad \zeta_y = \begin{bmatrix} A & B & C \\ B & A & B \\ C & B & A \end{bmatrix}, \quad \zeta_z = \begin{bmatrix} A & C & B \\ C & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix}$$

où A et B sont les termes déjà décrits dans II.1.2. et  $C = B + \rho$  où  $\rho$  est le coefficient du terme anisotrope  $\sigma_{2x}\sigma_{3x} + \sigma_{3y}\sigma_{1y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z}$ .

L'énergie d'échange s'écrit alors

$$W_e = -2 \sigma \cdot \zeta \cdot \sigma$$

Avec  $\rho = 0$ ,  $B = C$  et l'on retrouve la matrice d'interaction propre aux manganèses seuls :  $\zeta(0)$  de IV. Nous avons ici un problème à trois dimensions du fait de l'anisotropie d'échange.

$\zeta_x$ ,  $\zeta_y$  et  $\zeta_z$  ont cependant les mêmes racines :

$$\lambda_1 = A - C, \quad \lambda_2 = A + C/2 + \sqrt{(2B^2 + C^2/4)}, \quad \lambda_3 = A + C/2 - \sqrt{(2B^2 + C^2/4)}$$

Si on écrit les deux premières équations correspondant à  $\zeta_x$  soit

$$(A - \lambda_1), B, B) (\sigma_{1x}, \sigma_{2x}, \sigma_{3x}) = 0$$

$$\text{et } (B, (A - \lambda_1), C) (\sigma_{1x}, \sigma_{2x}, \sigma_{3x}) = 0$$

il vient

$$C \sigma_{1x} + B (\sigma_{2x} + \sigma_{3x}) = 0$$

$$B \sigma_{1x} + C (\sigma_{2x} + \sigma_{3x}) = 0$$

$\rho$  étant supposé ici  $\neq 0$  donc  $C^2 - B^2 \neq 0$  et les coefficients de B et C sont identiquement nuls donc  $\sigma_{1x} = 0$ ;  $\sigma_{2x} = -\sigma_{3x}$ .

En traitant parallèlement  $\zeta_y$  et  $\zeta_z$  il est évident que l'on retrouve le mode  $\Gamma^{5g}$ .

On écrit donc :  $\lambda_1 = \lambda(\Gamma^{5g})$

Si l'on recherche les vecteurs propres associés à  $\lambda_2$  on voit rapidement que  $\sigma_{2x} = \sigma_{3x}$ ,  $\sigma_{1y} = \sigma_{2y}$ ,  $\sigma_{1z} = \sigma_{2z}$  et que les vecteurs normalisés peuvent alors s'écrire

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_1 &= x \sin u + 1/\sqrt{2} (y+z) \cos u \\ \vec{\sigma}_2 &= y \sin u + 1/\sqrt{2} (x+z) \cos u \\ \vec{\sigma}_3 &= z \sin u + 1/\sqrt{2} (x+y) \cos u \end{aligned} \quad (VI)$$

où  $u$  est l'angle de  $\vec{\sigma}_1$  avec le plan  $yz$  par exemple. Le calcul montre que

$$\operatorname{tg}^2 u = 2 (C/2 - \sqrt{C^2/4 + 2B^2}) / (C/2 + \sqrt{C^2/4 + 2B^2})$$

et si l'on pose  $u = t/2$  il vient simplement :

$$\cos^2 t = (C^2/4) / (2B^2 + C^2/4), \quad \sin^2 t = (2B^2) / (2B^2 + C^2/4) \quad (VII)$$

Le système (VI) s'écrit encore :

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= p (\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) + q (\vec{y} + \vec{z} - 2\vec{x}) \\ \vec{R}_2 &= p (\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) + q (\vec{z} + \vec{x} - 2\vec{y}) \\ \vec{R}_3 &= p (\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) + q (\vec{x} + \vec{y} - 2\vec{z}) \end{aligned} \quad (VIII)$$

et en identifiant on écrit :

$$p = 1/3 (\sqrt{2} \cos u + \sin u), \quad q = 1/3 (\sqrt{2}/2 \cos u - \sin u).$$

Or VIII est l'expression du mode  $\Gamma^{4g}$ .

On écrit dorénavant :

$$\lambda_2 = \lambda(\Gamma^{4g})$$

$B$  et  $C$  sont négatifs dans un mode triangulaire (101). Pour que le mode  $\Gamma^{4g}$  soit plus stable que le mode  $\Gamma^{5g}$  on doit avoir

$$\lambda_2 > \lambda_1$$

Soit  $B^2 > C^2$  ou  $B < C$

Donc  $p$  doit être positif. Le mode  $\Gamma^{5g}$  peut être stabilisé par l'anisotropie magnéto-cristalline par exemple.

### II.3.1.a. Anisotropie magnéto-cristalline

Considérant que l'axe de facile aimantation ne sort pas du plan (111), on

écrit

$$W_a = K_1 \cos^2 \phi + K_2 \cos^4 \phi \quad (IX)$$

$\phi$  étant l'angle déjà cité, entre  $(0 \bar{1} 1)$  et  $\vec{M}_1(0, 1/2, 1/2)$

$\phi$  varie de 0 à 90 degrés (fig. 58)  $K_1$  et  $K_2$  sont des constantes d'anisotropie variant avec la température (151, 152).

$$\frac{\partial W_a}{\partial \phi} = 0 = -\sin^2 \phi (K_1 + 2K_2 \cos^2 \phi) \text{ admet deux solutions}$$

$$\left. \begin{array}{l} - \phi = 0 \quad \text{qui est stable si } K_1 + 2K_2 < 0 \\ \text{alors } W_a = K_1 + K_2 \end{array} \right\} \quad (X)$$

$$\left. \begin{array}{l} - \cos^2 \phi = -\frac{K_1}{2K_2} \quad \text{qui est stable si} \\ K_2 > 0 \quad \text{et} \quad -\left| \frac{K_1}{2K_2} \right| < 1 \\ \text{alors } W_a = -\frac{K_1^2}{4K_2} \end{array} \right\} \quad (XI)$$

### II.3.1.b. Solution générale dans le cadre de II.3.1.

Le système (III) comparé aux équations (VI) permet d'écrire les relations suivantes

$$\begin{aligned} \alpha &= \sin u \cdot \sin \phi, & \beta &= (1/\sqrt{2}) \cos u \cdot \sin \phi \\ \gamma &= (1/\sqrt{2}) \cos \phi \end{aligned} \quad (X)$$

Il est facile de voir que le rapport des coefficients  $\alpha/\beta = r$  ne dépend que des intégrales d'échange et non de l'énergie magnéto-cristalline (par  $\phi$ ). (VI), (VII) et (X) permettent en effet d'écrire :

$$r = \sqrt{2} \cdot \text{tg } u = \sqrt{2} \cdot \frac{\sin t}{(1 + \cos t)} = \frac{(-C/2 + \sqrt{2B^2 + C^2/4})}{B}$$

Si on considère  $p$  comme une perturbation devant  $B$  et  $C$  :  $B \sim C$  alors  $r$  est voisin de  $-2$ .

(III) peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} \vec{h}_1 &= \sin \phi (p(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) + q(\vec{y} + \vec{z} - 2\vec{x}) + 1/\sqrt{2} \cos \phi (\vec{y} - \vec{z})) \\ \vec{h}_2 &= \sin \phi (p(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) + q(\vec{z} + \vec{x} - 2\vec{y}) + 1/\sqrt{2} \cos \phi (\vec{z} - \vec{x})) \\ \vec{h}_3 &= \sin \phi (p(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) + q(\vec{x} + \vec{y} - 2\vec{z}) + 1/\sqrt{2} \cos \phi (\vec{x} - \vec{y})) \end{aligned}$$

où à  $\Gamma^{4g}$  correspond le coefficient de  $\sin \phi$  et à  $\Gamma^{5g}$  celui de  $\cos \phi$ .

Il vient immédiatement pour la composante ferromagnétique

$$p \sin \phi = (\alpha + 2\beta) / 3 = (2 + r) \sin \phi / (3 \sqrt{r^2 + 2})$$

et pour la composante antiferromagnétique dans  $\Gamma^{4g}$  (XI)

$$q \sin \phi = (\beta - \alpha) / 3 = (1 - r) \sin \phi / (3 \sqrt{r^2 + 2})$$

Ces deux termes varient linéairement en  $\sin \phi$ .

L'énergie totale s'écrit

$$\begin{aligned} W_m &= W_a + W_e \\ &= -6 (K_1 \cos^2 \phi + K_2 \cos^4 \phi - 6(\lambda(\Gamma^{4g}) \sin^2 \phi \\ &\quad + \lambda(\Gamma^{5g}) \cos^2 \phi)) \end{aligned}$$

Sa minimisation donne la condition d'équilibre suivante :

$$\sin 2\phi (K_1 + 2K_2 \cos^2 \phi + 6(\lambda(\Gamma^{4g}) - \lambda(\Gamma^{5g}))) = 0$$

$$\text{d'où } \cos^2 \phi = (-K_1/2K_2) - \mathcal{K}^2$$

$$\text{avec } \mathcal{K}^2 = 6(\lambda(\Gamma^{4g}) - \lambda(\Gamma^{5g})) / K_2 \text{ (positif).}$$

Dans le modèle de HORNER (152) la rotation débute avant que  $K_1/2K_2$  n'atteigne l'unité donc à une température  $T_0$  inférieure à  $T_1$  dans ce modèle, température telle que

$$T_0 = T_1 - \mathcal{K}^2 (T_2 - T_1) \quad \text{(XII)}$$

$T_0$  est donc la température de début de la rotation,

$T_1$  est la température où se développe une composante ferromagnétique et

$T_2$  est la température de fin de rotation (éventuellement 90 degrés)

On peut encore écrire

$$\sin^2 \phi = \mathcal{K}^2 + (T - T_1) / (T_2 - T_1)$$

qui permet d'exprimer les composantes de  $\Gamma^{4g}$  en fonction de la température.

Nous avons reporté sur les figures 71 et 73 la variation thermique de  $\phi$  expérimental et  $\sin \phi$  pour  $Mn_3 Sn N$  et  $Mn_3 Ni N$  et sur les figures 67 et 74 l'évolution du faible ferromagnétisme pour ces deux composés. Nous avons tenu compte pour cette dernière courbe de l'évolution thermique du moment magnétique obtenu par diffraction neutronique (figs. 71 et 73).

Il apparaît remarquable de constater sur ces figures le parallélisme entre les variations expérimentales des composantes ferro et antiferromagnétique selon  $\Gamma^{4g}$  des deux composés.

Pour  $Mn_3 Ni N$  on calcule à partir de (XI) deux valeurs voisines de  $r$  soit  $r \approx -2 \pm 0,65 \cdot 10^{-2}$  qui conduisent aux valeurs théoriques des composantes ferro et antiferromagnétique respectivement

$$0,9 \times 10^{-3} \text{ et } 0,457 \text{ au lieu des } 1 \times 10^{-3} \text{ et } 0,46$$

déterminés expérimentalement.

De plus nous observons la succession de valeurs expérimentales :

$$T_0 \approx 163 \text{ K} < T_1 \approx 200 \text{ K} < T_2 \approx 245 \text{ K}$$

pour  $Mn_3 Ni N$  et :

$$T_0 (< 240 \text{ K}) < T_1 \approx 260 \text{ K} < T_2 (\approx 357 \text{ K})$$

pour  $Mn_3 Sn N$ .

La comparaison des phénomènes de rotation entre les deux composés semble accréditer la thèse du nickel non porteur de moment comme les expériences de neutron peuvent le laisser croire.

Cependant la faiblesse de la résultante ne nous permet pas d'exclure tout à fait cette possibilité.

Il faut donc examiner la phénoménologie selon II.3 développée avec quatre sous-réseaux magnétiques.

Par ailleurs le cas de  $Mn_3 Ag N$  qui présente la rotation inverse de  $\uparrow^{4g} \leftrightarrow \uparrow^{5g}$  avec les températures expérimentales suivantes

$$T_0 \approx 70 \text{ K} > T_1 \approx 55 \text{ K} > T_2 (< 0 \text{ K})$$

semble difficile à décrire avec l'hypothèse de couplage II.3 et l'énergie d'anisotropie II.3.1.b. En effet  $\rho$  n'est pas si petit devant B et C, la composante ferromagnétique expérimentale étant à 4,2 K de  $0,3 \mu_B / Mn$  et la résultante totale par manganèse de  $3,1 \mu_B$ . De plus les solutions solides  $Mn_3 Ag N$  -  $Mn_3 Cu N$  font apparaître un domaine triangulaire où la résultante "ferromagnétique" est de  $1,1 \mu_B / Mn$  (38). Il faut tenir compte alors de l'anisotropie hors du plan (111).

Nous examinerons ce problème après avoir traité les couplages éventuels Mn-Ni.

### II.3.1.c. Hypothèse de couplage manganèse - nickel

Avec le formalisme de II.1.2. nous avons vu que

- l'énergie d'échange isotrope ne change pas pour le manganèse lorsque l'on passe de  $\uparrow^{5g}$  à  $\uparrow^{4g}$ . C'est le nickel qui contribue au couplage par le terme  $-b^2/B$ .

- le nickel ne peut être porteur de moment que si et seulement si le manganèse présente une composante selon  $[111]$ , alors le moment du nickel est selon  $[111]$ .

L'énergie d'anisotropie est donc responsable du passage  $\Gamma^{5g} \leftrightarrow \Gamma^{4g}$  lorsqu'il n'y a pas de couplage Ni - Mn.

D'après (V) l'énergie de couplage s'écrit

$$W_e = -2 (3\lambda + \lambda') \quad \text{et}$$

$$W_m = W_e + W_a$$

Minimisons l'énergie dans le cas général ( $\alpha, \beta, \gamma \neq 0$ ) avec la condition  $\alpha^2 + 2\beta^2 + 2\gamma^2 = 1$  (spins unitaires)

$$W_m = -2 (3A + 6B (2\alpha\beta + \beta^2 - \gamma^2) + 6b (\alpha + 2\beta) / \sqrt{3} + a) + 2K_1 \gamma^2 + 4K_2 \gamma^4$$

En introduisant un paramètre de Lagrange  $\mu$  on écrit

$$\left. \begin{aligned} \mu\alpha &= -24 B \beta - 12b / \sqrt{3} \\ \mu\beta &= -12 B \alpha - 12B \beta - 12b / \sqrt{3} \\ \mu\gamma &= \gamma(12B + 2K_1 + 8K_2 \gamma^2) \end{aligned} \right\} \quad \text{(XIII)}$$

Les deux premières équations conduisent à

$$(\alpha - \beta) (\mu - 6B) = 0$$

Examinons la solution générale  $\alpha \neq \beta$ , il vient :

$$\mu = 6 B$$

On revient à la première équation (XIII), alors

$$\alpha + 2\beta = -b / (B \sqrt{3}) = \epsilon$$

Ceci signifie que la composante ferromagnétique du manganèse apparaît brutalement et reste constante, elle est indépendante de  $\phi$ .

La troisième équation du système (XIII) fournit pour  $\gamma \neq 0$

$$2 \gamma^2 = \cos^2 \phi = -K_1 / 2K_2$$

Le système (XIII) devient

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 + 2\beta^2 &= \sin^2 \phi \\ 2\gamma^2 &= \cos^2 \phi \\ \alpha + 2\beta &= \epsilon \end{aligned} \right\} \quad \text{(XIV)}$$

Il y a deux solutions

$$\beta^{\pm} = \epsilon/3 \pm d \quad \text{avec } |d| = \sqrt{(\sin^2 \phi - \epsilon^2/3) / 6}$$

$$= 1/3 (\alpha - \beta)$$

D'où l'écriture des spins unitaires du manganèse

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 &= \epsilon(x+y+z)/3 \pm d(y+z-2x) + (y-z) \cos \phi / \sqrt{2} \\ \vec{S}_2 &= \epsilon(x+y+z)/3 \pm d(z+x-2y) + (z-x) \cos \phi / \sqrt{2} \\ \vec{S}_3 &= \epsilon(x+y+z)/3 \pm d(x+y-2z) + (x-y) \cos \phi / \sqrt{2} \end{aligned}$$

Le premier terme est celui du ferromagnétisme constant, les second et troisième termes représentent l'antiferromagnétisme (en particulier  $\Gamma^{5g}$  se retrouve dans le 3ème terme).

La rotation n'a pas lieu à partir de  $\phi = 0$ , mais à partir de la valeur déterminée par

$$\sin^2 \phi = \epsilon^2/3 = b^2/9 B^2$$

La rotation commencerait à partir de la température telle que

$$-K_1/2K_2 = 1 - b^2/9 B^2$$

En revenant au modèle de HORNER (160) où

$$K_1 = 2K_2 (T - T_2) / (T_2 - T_1)$$

$T_1$  et  $T_2$  marquent le début et la fin de la rotation, lorsqu'il n'y a pas d'interaction avec le nickel. Dans le cas contraire la température du début de rotation est déplacée vers les plus hautes températures :

$$T'_1 = T_1 + (b^2 / 9 B^2) (T_2 - T_1)$$

A  $T'_1$  on a une transition du premier ordre, le système passant brusquement de l'état  $\phi = 0$  à l'état  $\phi = \arcsin(\epsilon/\sqrt{3})$ , le ferromagnétisme apparaissant brutalement.

Cette hypothèse ne peut être retenue en particulier pour  $Mn_3NiN$  au vu des résultats expérimentaux (figures 74-75-76). Il est probable que le nickel ne porte pas de moment comme d'ailleurs dans l'alliage  $\gamma$ -(Mn-Ni) (153-154).

II.3.2. Le plan (111) n'est pas nécessairement de facile aimantation

Nous écrivons l'anisotropie du site  $D_{4h}$  sous la forme classique pour une symétrie quaternaire :

$$K_1^* \sin^2 \alpha + K_2^* \sin^4 \alpha + K_3^* \sin^4 \alpha \cos 2\beta + K_4^* \sin^4 \alpha \cos 4\beta + \dots$$

Les angles  $\alpha$  et  $\beta$  se réfèrent respectivement à une origine dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 4, et à cet axe.

En appliquant la méthode (155-156) nous pouvons décrire la projection de cette expression selon l'axe  $[111]$  et dans le plan (111). Répétant ceci pour les trois sites de manganèse et en ne considérant que les solutions à symétrie ternaire ( $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$  ;  $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$ ) le calcul donne à l'énergie d'anisotropie, la forme :

$$W_a = K_0 + K_1 \cos^2 \Theta + K_2 \cos^2 \Psi + K_3 \cos^2 \Theta \cos^2 \Psi + K_4 \cos^4 \Psi + K_5 \cos^4 \Theta + \dots \quad (XVI)$$

où les  $K_i$  sont des combinaisons des  $K_i^*$ ,  $\Theta$  étant mesuré à partir de l'axe  $[111]$ ,  $\Psi$  à partir d'une origine dans le plan (111). Avec les notations de II.3.1.c on identifie

$$\epsilon^2 / 3 = \cos^2 \Theta, \quad 2\gamma^2 = \cos^2 \Psi$$

Les solutions de (XVI) sont données par

$$\partial W_a / \partial \Theta = 0, \quad \partial W_a / \partial \Psi = 0$$

la stabilité de ces solutions est conditionnée par

$$\partial^2 W_a / \partial \Theta^2 * \partial^2 W_a / \partial \Psi^2 - (\partial^2 W_a / \partial \Theta \partial \Psi)^2 \geq 0$$

Si on y ajoute l'énergie de l'échange anisotrope il vient :

$$\begin{aligned} W_m &= W_e + W_a \\ &= -6 (\lambda^{4g} (1 - \cos^2 \Psi) + \lambda^{5g} \cos^2 \Psi) + K_1 \cos^2 \Theta + K_2 \cos^2 \Psi + \\ &\quad + K_3 \cos^2 \Theta \cos^2 \Psi + K_4 \cos^2 \Psi + K_5 \cos^4 \Theta + \dots \end{aligned}$$

La solution vient du système suivant :

$$\partial W_m / \partial \Psi = -2 \sin \Psi \cos \Psi (\Delta \lambda + K_2 + K_3 \cos^2 \Theta + 4 K_4 \cos^2 \Psi) = 0$$

$$\partial W_m / \partial \Theta = -2 \sin \Theta \cos \Theta (K_1 + K_3 \cos^2 \Psi + 4 K_5 \cos^2 \Theta) = 0$$

$$\text{avec } \Delta \lambda = 6 (\lambda^{4g} - \lambda^{5g})$$

La condition de stabilité devient

$$\begin{aligned} & ( (\sin^2 \Psi - \cos^2 \Psi) (\Delta\lambda + K_2 + K_3 \cos^2 \Theta + 4K_4 \cos^2 \Psi) + 8K_4 \sin^2 \Psi \cos^2 \Theta ) \\ & ( (\sin^2 \Theta - \cos^2 \Theta) (K_1 + K_3 \cos^2 \Psi + 4K_5 \cos^2 \Theta) + 8K_5 \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta ) \\ & - 4 K_3^2 \sin^2 \Psi \cos^2 \Psi \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta \geq 0 \end{aligned} \quad \text{(XVII)}$$

La solution générale s'écrit

$$\left. \begin{aligned} \cos^2 \Theta &= (K_2 K_3 - 4K_4 K_1 + K_3 \Delta\lambda) / (16 K_4 K_5 - K_3^2) \\ \cos^2 \Psi &= (K_1 K_3 - 4K_5 (\Delta\lambda + K_2)) / (16 K_4 K_5 - K_3^2) \end{aligned} \right\}$$

(XVII) entraîne  $16 K_4 K_5 - K_3^2 = D \geq 0$

d'où

$$\left. \begin{aligned} 16 K_4 K_5 - K_3^2 &\geq K_3 (\Delta\lambda + K_2) - 4 K_4 K_1 \geq 0 \\ 16 K_4 K_5 - K_3^2 &\geq K_1 K_3 - 4 K_5 (\Delta\lambda + K_2) \geq 0 \end{aligned} \right\}$$

Si  $K_3$  et  $K_4$  sont de même signe cette double condition se résume à

$$\left. \begin{aligned} -(K_3 + 4 K_4) &\leq \Delta\lambda + K_2 \leq (K_3 + 4 K_4) \\ -(K_3 + 4 K_4) &\leq -K_3 \cos^2 \Theta - 4 K_4 \cos^2 \Psi \leq (K_3 + 4 K_4) \end{aligned} \right\}$$

fixant ainsi les limites de  $\Psi$  par rapport à  $\Theta$ .

En même temps que l'on passe du mode  $\Gamma^{5g}$  au mode  $\Gamma^{4g}$  le coefficient  $p$  augmente au détriment du coefficient  $q$ , la composante ferromagnétique devient prépondérante. Le mode ferromagnétique colinéaire à  $[111]$  supprime le mode antiferromagnétique plan (111).

### II.3.3. Résumé

Une forte anisotropie magnéto-cristalline fixe dans le cas de nitrures, les directions de facile aimantation dans le plan (111). Dans ce plan le motif magnétique est formé par un triangle équilatéral d'atomes de manganèses où les forces d'échange induisent une structure antiferromagnétique. Le motif antiferromagnétique pur est donné par la représentation  $\Gamma^{5g}$  du groupe du cube. C'est celui où l'anisotropie n'autorise aucune résultante ferromagnétique. Lorsque l'anisotropie prend un caractère plus axial ( $[111]$ ) la résultante magnétique est non négligeable ( $Mn_3 Ag N : 0.38 \mu_B / Mn$  à 4.2 K,

$\text{Mn}_3 \text{Ag}_{0.3} \text{Cu}_{0.7} \text{N}$  :  $1,1 \mu_B/\text{Mn}$  à 110 K, résultante colinéaire à  $[111]$  ). La limite expérimentale de cette évolution de l'anisotropie est donnée par le passage à la structure magnétique plus complexe (chapitre III) de  $\text{Mn}_3 \text{Cu N}$  ( $T_1^-$ ) (fig. 78). Nous verrons précisément au chapitre III suivant que les configurations de  $\text{Mn}_3 \text{Cu N}$  et  $\text{Mn}_3 \text{Sn C}$  sont identiques sur le plan magnétique. L'étude du diagramme de phase  $\text{Mn}_3 \text{Ga N} - \text{Mn}_3 \text{Ga C}$  met en évidence un domaine de concentration en azote compris entre 0,6 et 0,95 où les courbes thermomagnétiques, le moment à saturation, la nature de la transition magnétique, sont tout à fait comparables aux quantités analogues de  $\text{Mn}_3 \text{Cu N}$  et  $\text{Mn}_3 \text{Sn C}$ .

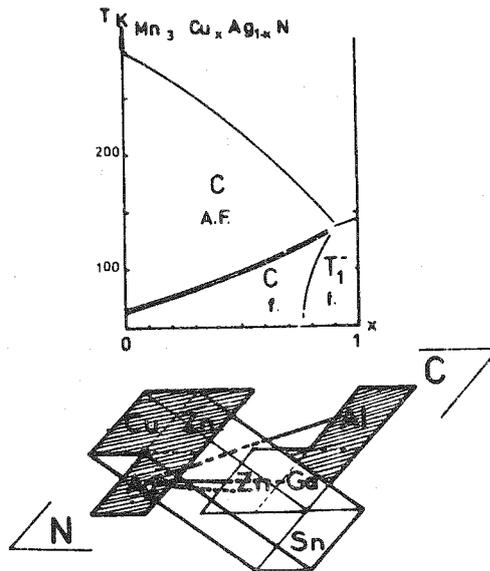


Figure 78 : Diagramme de phase magnétique de la solution solide  $\text{Mn}_3 \text{Cu}_x \text{Ag}_{1-x} \text{N}$  et schéma permettant de situer les solutions solides où on retrouve la structure type magnétique  $\text{Mn}_3 \text{Cu N}$  ( $\text{Mn}_3 \text{Sn C}$ ).



## CHAPITRE III

### PROPRIETES MAGNETIQUES DES NITRURES QUADRATIQUES

Si les parties précédentes ont été consacrées à l'étude des propriétés magnétiques des carbures et de nitrures pérovskites les plus souvent cubiques, pour des concentrations électroniques extrêmes au niveau du métal M, il apparaît avec l'ordre magnétique, des distorsions cristallographiques quadratiques nommées  $T_1^-$ ,  $T_1^+$  et  $T_4$ . La combinaison de ces deux dernières formes est observée dans la solution solide  $Mn_3 Sn_x Ge_{1-x} N$  (38) et sous une autre forme originale : la structure orthorhombique  $O_8$  dans  $Mn_3 Sb_x As_{1-x} N$  (37-38). Par ailleurs lorsque M est de la famille du platine, l'empilement métallique C.F.C. fait place à un empilement hexagonal compact, l'occupation des lacunes par le métalloïde restant ordonnée (38,146,147,149,150).

Nous nous sommes attachés à déterminer quelques structures magnétiques observées avec les formes  $T_1^-$  et  $T_1^+$ , en relation avec leurs propriétés macroscopiques (77).

#### III.1. PROPRIETES MAGNETIQUES ET STRUCTURE DU NITRURE $Mn_3 Cu N$ ET DU CARBURE $Mn_3 Sn C$ (157,158)

##### III.1.1. Propriétés physiques

$Mn_3 Cu N$  est cubique à la température ambiante avec un paramètre  $a = 3,908 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Ce composé présente une aimantation spontanée à basse température qui disparaît brusquement à 143 K. Le moment à saturation obtenu par extrapolation est de  $1,26 \mu_B$ /mole. L'apparition du "ferromagnétisme" s'accompagne d'une distorsion quadratique de la maille cristalline (fig. 79 a). Cependant la variation du volume est très faible à la transition, c'est en

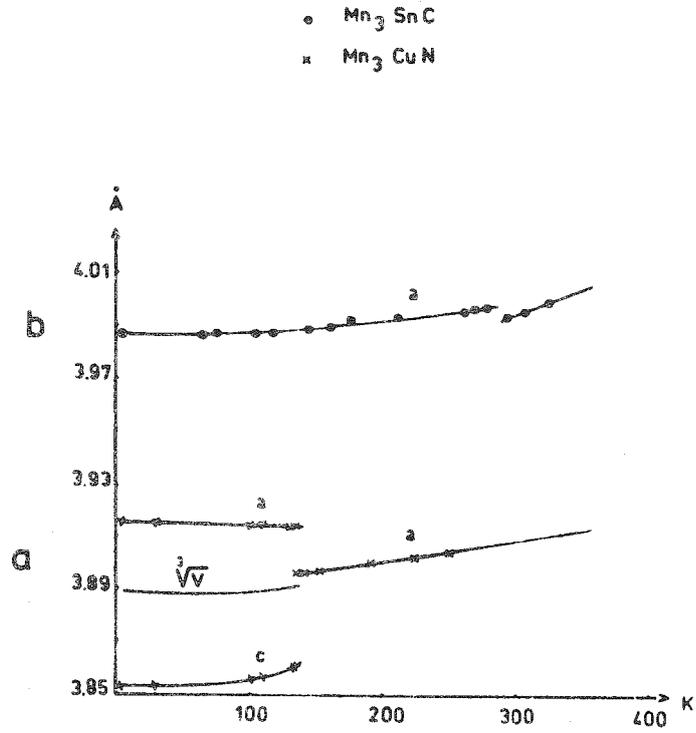


Figure 79 : Evolutions comparées des paramètres cristallographiques de Mn<sub>3</sub> Sn C (a) et de Mn<sub>3</sub> Cu N (b).

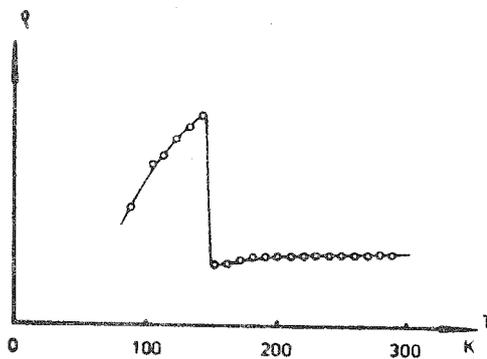


Figure 80 : Allure de la résistivité de Mn<sub>3</sub> Cu N (d'après GIBART).

fait le coefficient de dilation qui change très sensiblement à  $T_T$ . La nature "de premier ordre" de la transition a été confirmée par A.T.D. et par la mesure de la résistivité (33) (fig. 80).

$Mn_3 Sn C$  reste cubique dans tout le domaine de température et son paramètre subit une contraction (fig. 79 b) de près de  $4/100 \text{ \AA}$  à  $T_T = 294 \text{ K}$ . A  $273 \text{ K}$  le paramètre vaut  $a = 3,995 \text{ \AA}$ , cependant la contraction de volume à la transition est parmi les plus faibles observées pour ces composés. L'aimantation spontanée mesurée sur  $Mn_3 Cu N$  et  $Mn_3 Sn C$  est extrapolée à la valeur de  $1,3 \mu_B/\text{mole}$ . environ. Cette valeur est trois fois plus faible que ne laissent prévoir les extrapolations du moment magnétique à partir des solutions solides  $Mn_3 Mn_{1-x} Cu_x N$  et  $Mn_3 Mn_{1-x} Sn_x C$  (figs. 4 et 5). Ceci constitue un caractère original propre à ces deux pérovskites. Leur différence cristallographique

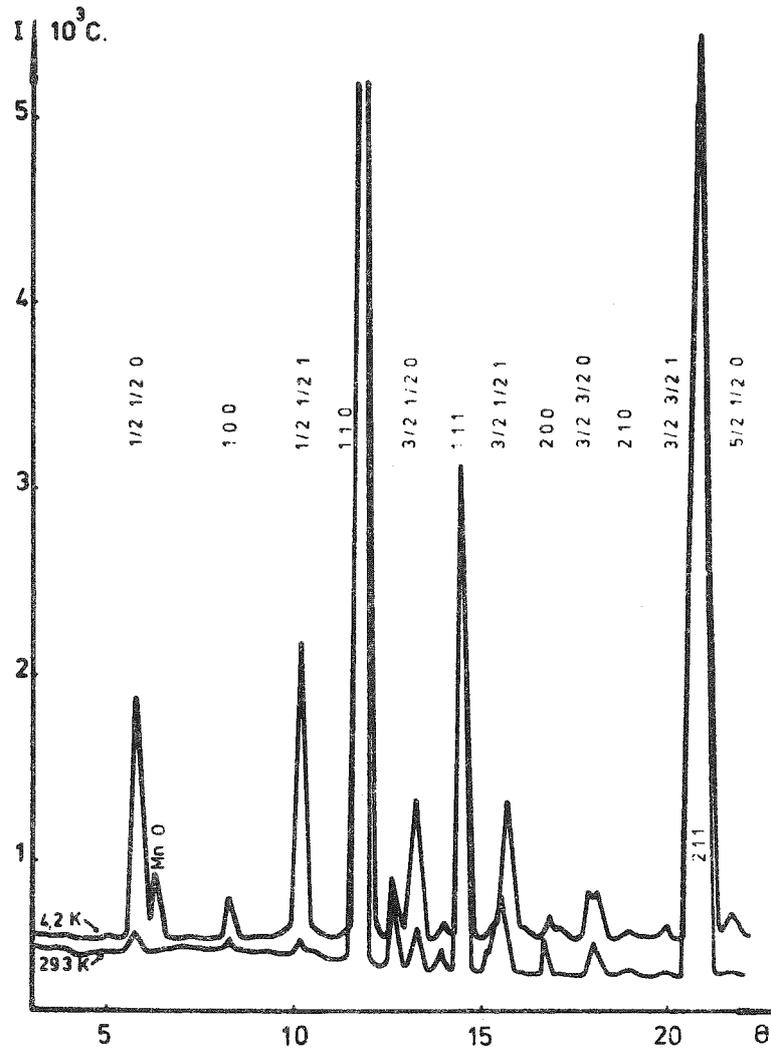


Figure 81 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Cu N$  à  $4,2 \text{ K}$  et  $293 \text{ K}$ .

(distorsion de  $Mn_3 Cu N$ ) n'est pas fondamentale pour les propriétés magnétiques. Un précédent est constitué par le couple isotype  $Mn_3 Zn C (T_1^-)$  et  $Mn_3 Ga C_{0,935} (C)$ . Un autre découle de l'existence dans la solution solide  $Mn_3 Zn_{1-x} Ga_x C$  de la même structure magnétique apparaissant aussi bien dans la forme  $T_1^-$  que  $C$  (à la précision des mesures).

C'est à cause de l'isotypiemagnétique confirmée par diffraction neutronique que nous traitons ensemble  $Mn_3 Cu N^*$  et  $Mn_3 Sn C$ .

### III.1.2. Diffraction neutronique

Nous avons enregistré plusieurs diagrammes à des températures et des longueurs d'onde (1 Å et 2 Å) différentes sur les deux échantillons. Les figures 81 et 82 présentent respectivement deux diffractogrammes réalisés de part et d'autre de  $T_T = 143 K$  pour  $Mn_3 Cu N$  et  $T_T = 295 K$  pour  $Mn_3 Sn C$ .

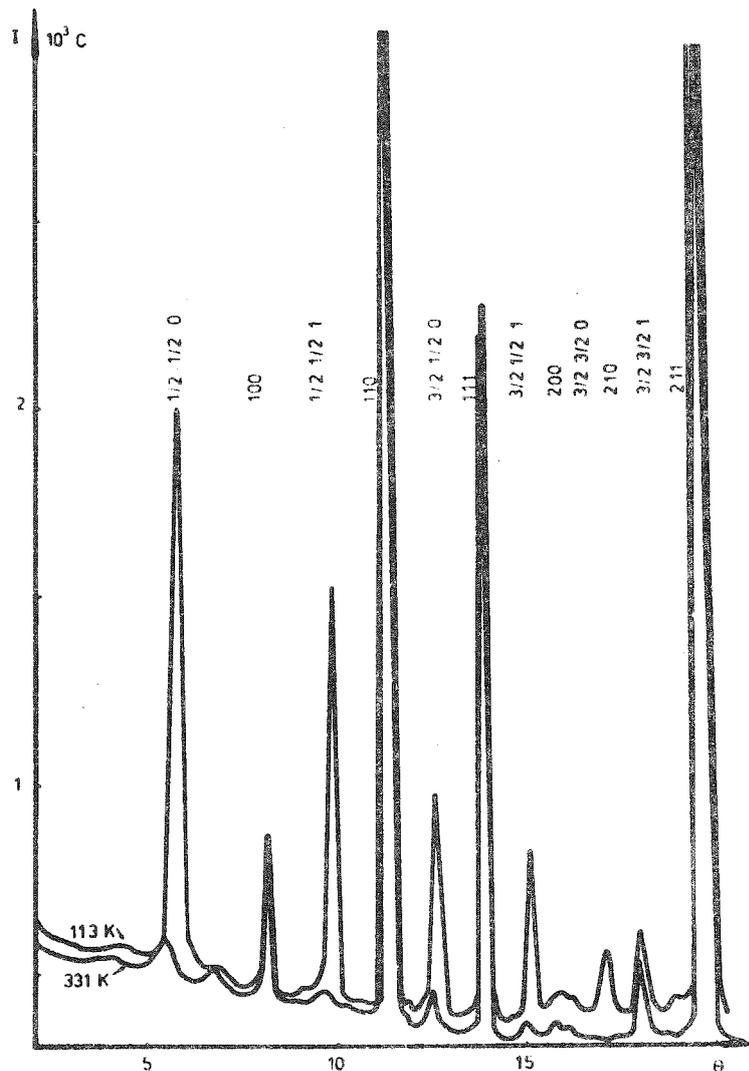
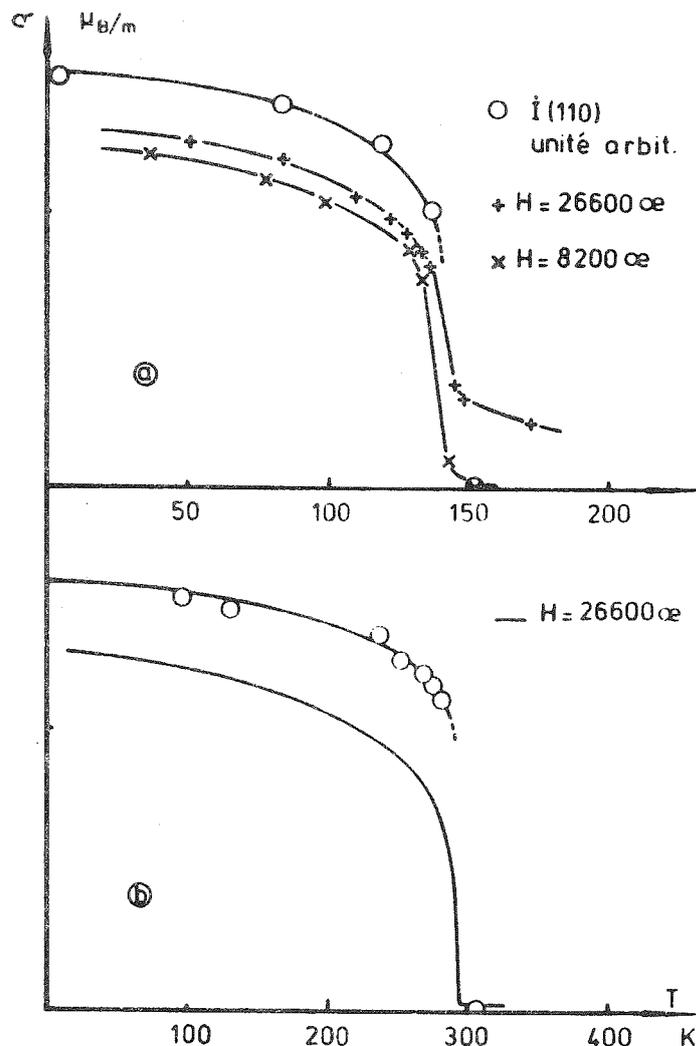


Figure 82 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Sn C$  à 113 K et 331 K.

Les deux séries de clichés sont parfaitement semblables. La comparaison du diffractogramme en phase ordonnée à celui en phase paramagnétique met en évidence de nouvelles réflexions conduisant au vecteur de propagation  $k = [1/2 \ 1/2 \ 0]$ . Deux types de réflexions magnétiques peuvent être distinguées

- les premières intenses et magnétiques pures, avec h et k impairs.
- les secondes, faibles, se superposent aux réflexions nucléaires, avec h et k pairs.

La fig. 83 compare pour les deux composés, l'évolution de la racine carrée de l'intensité d'une réflexion magnétique, à la variation de l'aimantation mesurée macroscopiquement, l'homothétie semble parfaite.



**Figure 83** : Evolutions comparées de la racine carrée de l'intensité magnétique de la réflexion (110) et de l'aimantation sous divers champs magnétiques, pour  $Mn_3CuN$  (a) et  $Mn_3SnC$  (b).

Comme pour les carbures ferromagnétiques, nous avons cherché (en vain) à préciser l'orientation cristallographique de la composante ferromagnétique. Pour ce faire nous avons utilisé une chambre de GUINIER (159) munie d'un porte-échantillon susceptible d'être refroidi d'une part et placé dans l'entrefer d'un gros aimant permanent d'autre part. Il semble bien que dans ce composé l'anisotropie magnétique liée à la résultante ferromagnétique soit insuffisante pour orienter les grains.

### III.1.3. Analyse de symétrie

Afin de définir l'arrangement des moments magnétiques nous utilisons les règles de symétrie de la méthode (102). Cependant à partir de la maille élémentaire et du vecteur de propagation  $k$ , on ne peut clairement définir la résultante magnétique par rapport aux trois sous-réseaux de manganèse.

On peut alors définir

- soit deux vecteurs de propagation, en conséquence deux types de sous-réseaux, en liaison avec les deux variétés de réflexions magnétiques observées.
- soit prendre une maille élémentaire plus grande, avec  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $a$  comme paramètres,  $k_0 = [0,0,0]$  comme vecteur de propagation.

On peut employer deux vecteurs de propagation  $k$  et  $k_0$  alors les composantes des spins  $S_j(k)$  et  $S_j(k_0)$  doivent être perpendiculaires ( $j = x, y, z$ ) ce qui est restrictif pour la symétrie magnétique. Nous choisissons la deuxième formulation car les éléments de la symétrie paramagnétique compatibles avec  $\{^*k\}$  (l'ensemble des vecteurs équivalents à  $k$ ) sont ceux de la nouvelle maille  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $a$ , de groupe de symétrie  $G = P 4/m m m$ ; cette symétrie est physiquement présente avec la déformation  $T_1^-$  de  $Mn_3 Cu N$ . Nous pensons qu'il en est de même pour  $Mn_3 Sn C$ .

Il doit exister, ou de très faibles déplacements atomiques, permis par les positions  $4k(x, y, z)$ ,  $2f(z)$   $1a$  et  $1b(z)$ , en relation avec la nouvelle maille, ou bien un ordre orbital (160) dans ce cas non coopératif. Les premiers diffractogrammes montrent un élargissement de certaines raies en relation simple avec la nouvelle maille, un simple recuit des échantillons a fait pratiquement disparaître ce phénomène. Il s'agit vraisemblablement de fautes d'empilement des plans cristallographiques selon des directions particulières à la structure magnétique (telles que  $h$  et  $k$  sont pairs,  $l$  impair). Il y a là peut être une relation entre la position paramétrée  $4k(x, y \neq n/4$  avec  $n=1,3$ ) et la structure magnétique.

La décomposition de la représentation  $\Gamma$  (de transformation des spins) selon les représentations irréductibles du groupe  $P 4/m m m$  est décrite dans

le tableau 28. Nous remarquons que les seules possibilités de couplage des trois sous réseaux élémentaires existent selon  $oz$  dans le cadre de  $A_{2g}$  et dans le plan  $xoy$  à partir de  $E_g$ . Mais le calcul montre que la résultante magnétique est soit trop faible, soit trop forte (d'un facteur 1/3 ou 3 environ). En particulier aucun modèle colinéaire ne peut convenir.

Tableau 28

Décomposition de la représentation  $\Gamma$  de transformation des spins selon les représentations irréductibles du groupe  $P 4/m m m$

$$\begin{aligned} \Gamma_{xy}(4k) &= 2 E_g + A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} \\ \Gamma_{xy}(2f) &= 2 E_g \\ \Gamma_{xy}(1a) &= E_g = \Gamma_{xy}(1c) \\ \Gamma_z(4k) &= E_u + A_{1g} + A_{2g} \\ \Gamma_z(2f) &= A_{2g} + B_{2g} \\ \Gamma_z(1a) &= A_{2g} = \Gamma_z(1c) \end{aligned}$$

Un abaissement de symétrie consistant à supprimer le centre de symétrie fait coalescer les représentations  $g$  et  $u$  (tableau 28) et produit des couplages plus nombreux entre les différentes composantes des spins. En fait il faut supprimer encore tout élément de symétrie binaire perpendiculaire à l'axe 4. Ainsi la décomposition se fait selon le tableau 29, les vecteurs de base obtenus  $V'_{xy}$ ,  $V''_{xy}$ ,  $V_z$  et  $V_z^*$  de ce même tableau, issus de la représentation  $A$  du groupe  $P4$  permettent d'obtenir un accord acceptable entre les intensités expérimentales et calculées (tableau 30). Avec les valeurs reportées au tableau 31, le résidu cristallographique est de 6,2 % pour  $Mn_3 Sn C$  et 4,8 % pour  $Mn_3 Cu N$ . Comme les configurations obtenues correspondent à des directions voisines des directions (100) et (010) pour les composantes du plan  $xoy$  (site 4d), nous avons affiné en bloquant ces composantes selon les directions cristallographiques citées. Les valeurs obtenues pour le moment magnétique changent peu cependant les résidus moins favorables sont respectivement de 7 % et 8,5 % pour le carbure et le nitrure. La transformation  $2c \leftrightarrow 1a$  et  $1b$  n'influe pas de manière significative sur l'affinement, la résultante magnétique restant voisine dans les deux cas de  $M = 1,15 \pm 0,25 \mu_B$ . La structure fait l'objet de la fig. 84 a. L'arrangement plan des composantes du site 4d est représenté sur la fig. 84 b.

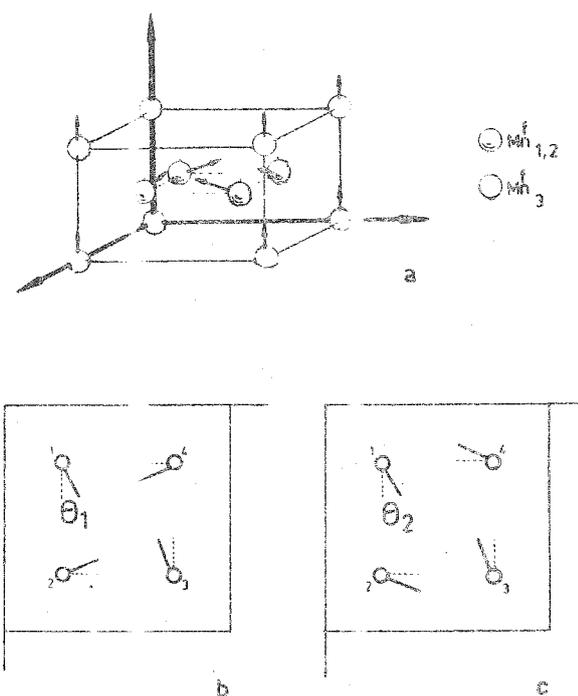


Figure 84 : Structure magnétique de  $Mn_3CuN$  (a) et décomposition des composantes x et y des spins des atomes  $Mn_{1,2}$  selon deux modes qui donnent les mêmes intensités ( b et c). Seul le mode (b) est en accord avec la théorie des groupes.

Tableau 29

Décomposition de  $\Gamma$  dans le groupe P4 - Vecteurs de base attachés à chaque représentation irréductible

Repr. irréductibles	Coefficients			Vecteurs de base		
	4d	2c	1a-1b	4d	2c	1a-1b
A	3	1	1	$\begin{cases} S_{1x} + S_{2y} - S_{4y} - S_{3x} & (1) \\ S_{1y} - S_{2x} + S_{4x} - S_{3y} & (2) \\ S_{1z} + S_{2z} + S_{4z} + S_{3z} & (3) \end{cases}$	$S_{1z} + S_{2z} \quad (4)$	$S_{1z}$
B	3	1	0	$\begin{cases} S_{1x} - S_{3x} - S_{2y} + S_{4y} \\ S_{1y} - S_{3y} + S_{2x} - S_{4x} \\ S_{1z} + S_{3z} - S_{2z} - S_{4z} \end{cases}$	$S_{1z} - S_{2z}$	
E	3	2	1	$\begin{cases} S_{1x} + S_{3x} + (S_{2y} + S_{4y}) \\ S_{1y} + S_{3y} - i(S_{2x} + S_{4x}) \\ S_{1z} - S_{3z} - i(S_{2z} - S_{4z}) \end{cases}$	$\begin{cases} S_{1x} & iS_{2y} \\ S_{1y} & iS_{2x} \end{cases}$	$S_{1x} + iS_{1y}$

(1)  $V'_{xy}$  , (2)  $V''_{xy}$  , (3)  $V_z$  , (4)  $V^*_{z}$

Il apparaît clairement que la disposition carrée est à "spins rentrant" (cas de la figure) ou à "spins sortant" (carrés voisins), le sens de circulation  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  ( $n^{os}$  des atomes) est dans le premier cas le même que celui de la rotation des spins, ou dans le deuxième cas en sens contraire. La position cristallographique 2c est justement située dans des "carrés" à sens de rotation identiques, alors que les positions 1a et 1c sont respectivement dans des carrés à sens de rotations différents. Il serait intéressant de connaître la position relative des atomes  $Mn_3^f$  pour apprécier éventuellement l'influence du champ transféré provenant des atomes  $Mn_1^f$  et 2.

Cependant les configurations ci-dessus déterminées ne sont pas uniques (avec l'hypothèse de conservation du module du spin dans un même site).

L'arrangement plan représenté sur la fig. 84b est tout à fait équivalent au modèle si

$$\Theta_1 = \Theta_0 + k \pi / 2$$

Tableau 30

Intensités observées et calculées pour Mn<sub>3</sub> Cu N et Mn<sub>3</sub> Sn C. L'affinement a été conduit à partir des réflexions dont les indices sont soulignés

hkl maille $a\sqrt{2}$ , $a\sqrt{2}$ , $a$ (ou c)	Mn <sub>3</sub> Cu N		Mn <sub>3</sub> Sn C	
	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>
<u>100</u>	6,0	6,33	5,7	5,21
<u>110</u>	0,25	0,26	0,06	0,32
<u>101</u>	19,0	18,30	12,65	13,45
200 } 111 }	-	0,18	-	0,24
<u>210</u>	10,50	9,25	6,9	6,36
201	-	0,7	-	0,76
<u>211</u>	16,0	16,70	12,1	11,71
220 } 002 }	-	0,0	-	0,0
<u>300</u> } <u>102</u> }	10,0	10,48	7,3	7,77
310 } 112 } 221 }	-	0,40	-	0,24
<u>301</u>	3,05	3,7	3,0	2,90
311 } 202 }	-	0,10	-	0,13
R =		0,048		0,062

Tableau 31

Composantes calculées pour les moments magnétiques des sites 4d et 2c

4 d	$M_x = 2,83$	$M = 2,85 \pm 0,05 \mu_B$	$M_x = 2,39$	$M = 2,4 \pm 0,05 \mu_B$
	$M_y = 0,26$		$M_y = 0,10$	
	$M_z = 0,25$		$M_z = 0,25$	
2 c	$M_x = M_y = 0$	$M = 0,7 \pm 0,1 \mu_B$	$M_x = M_y = 0$	$M = 0,6 \pm 0,1 \mu_B$
	$M_z = 0,70$		$M_z = 0,6$	
Résultante ferro	$M = 1,2 \pm 0,20 \mu_B$		$M = 1,1 \pm 0,2 \mu_B$	

avec  $\Theta_0 = 2,5$  degrés pour  $Mn_3 Cu C$

$\Theta_0 \approx 5,6$  degrés pour  $Mn_3 Cu N$

De même pour l'arrangement de la fig. 84c avec

$$\Theta_2 = \Theta_0 + k\Pi$$

Cependant ce modèle donne des intensités magnétiques absolument indépendantes de  $\Theta_2$ . En particulier pour :

$$\Theta_2 = \Theta_0 + \Pi/4 + k \Pi/2$$

la configuration plane est alors colinéaire, l'axe étant voisin des directions  $[110]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  du plan de base. Cependant la théorie des groupes ne justifie pas en symétrie quaternaire une configuration du type 84c. De la représentation irréductible B de P4 on peut effectivement tirer une configuration plane selon 84c mais dans cette représentation les composantes selon oz de 4d adoptent la disposition :  $S_{1z} - S_{2z} + S_{3z} - S_{4z}$ , antiferromagnétique.

De même la seule configuration permise pour la position 2f est  $S_{1z} - S_{2z}$  tandis que les positions la et lb n'ont pas de composantes dans B.

Ainsi la résultante ferromagnétique n'y est pas justifiable.

#### III.1.4. Stabilité de la configuration

Il est évident que dans le cadre d'interactions isotropes le modèle obtenu ne peut être envisagé. La partie d'un hamiltonien isotrope concernant les premiers voisins du site 4d est nulle puisque qu'une telle position a un nombre égal de voisins à spins opposés.

Un hamiltonien anisotrope d'ordre deux peut être construit à partir de  $V'xy$ ,  $V''xy$ ,  $Vz$  et  $V^*z$  (tableau 29)

$$H_{an.} = a(V'^2 + V''^2) + b V'V'' + c(V'V + V''V) + d(V'V^* + V''V^*) + e V^2 + f V^{*2} + g V V^* \quad (I)$$

$$a(V'^2 + V''^2) = a \sum_{i=1}^4 (S_x^2 + S_y^2)_i + 2a \sum_{i=1}^4 (S_{ix} S_{i+ly}) - S_{iy} S_{i+lx} - 2a (S_1 S_3 + S_2 S_4)_{x,y} \quad (II)$$

Le deuxième terme du développement (II) s'écrit encore

$$2 a \vec{z} (\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \wedge \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \wedge \vec{S}_4 + \vec{S}_4 \wedge \vec{S}_1)_{x,y}$$

Si  $S_i \uparrow \downarrow S_{i+2}$  et  $S_i \perp S_{i+1}$  (III) on voit que ce terme est maximal, ainsi que tous ceux de (II).

Le terme en produit mixte est un terme dit de Dzialoshinsk -Moriya, ant symétrique, dont l'origine physique repose sur le couplage spin-orbite. Cependant en raison du couplage orbital ce terme intervient généralement peu dans la série des éléments 3d (161,162).

Le deuxième terme de (I) s'écrit encore

$$b \left( S_{1x}S_{1y} - S_{1x}S_{2x} - S_{1x}S_{3y} + S_{1x}S_{4x} + S_{2y}S_{1y} - S_{2y}S_{2x} - S_{2y}S_{3y} \right. \\ \left. + S_{2y}S_{4x} - S_{3x}S_{1y} + S_{3x}S_{2x} + S_{3x}S_{3y} - S_{3x}S_{4x} - S_{4y}S_{1y} + S_{4y}S_{2x} \right. \\ \left. + S_{4y}S_{3y} - S_{4y}S_{4x} \right) \quad (IV)$$

Et par regroupement on obtient

$$b \left( -1/2 \sum_{i=1}^4 (-1)^i S_i \langle x,y \rangle (S_i - S_{i+2}) - 1/2 \sum_{i=1}^4 (-1)^i S_i \langle y,x \rangle (S_i - S_{i+2}) \right. \\ \left. + 1/2 \sum_{i=1}^4 (-1)^i S_i \langle x,x \rangle (S_{i+1} - S_{i-1}) - 1/2 \sum_{i=1}^4 (-1)^i S_i \langle y,y \rangle (S_{i+1} - S_{i-1}) \right)$$

où l'écriture  $S_i \langle \alpha, \beta \rangle S_j = S_{i\alpha} \cdot S_{j\beta}$

représente un élément de dyadique (162,163). Une configuration selon (III) rend maximale l'expression (IV).

De l'écriture dyadique on peut isoler un tenseur symétrique d'anisotropie à un ion :

$$\sum_{i=1}^4 (-1)^i S_{ix} S_{iy} \quad (V)$$

Ainsi la structure de  $Mn_3 Cu N$  et de  $Mn_3 Sn C$  pourrait résulter d'une anisotropie du site de type champ cristallin.

Une expression analogue à (V) peut être dégagée du troisième terme de (I).

Les termes suivants de cette première formulation de l'hamiltonien anisotrope contiennent aussi des termes d'échange anisotrope assymétrique tels que :

$$\sum_{i,j} (S_{iu} S_{jv} - S_{iv} S_{ju}) \quad \text{avec } u,v = x,y,z.$$

Au niveau du site 4d ce sont les termes anisotropes qui sont déterminants pour la configuration plane.

Si l'on écrit les vecteurs  $V'$ ,  $V''$  et  $V$  sous la forme

$$V' = 4s \sin \Theta \cos \Phi$$

$$V'' = 4s \sin \Theta \sin \Phi$$

$$V = 4s \cos \Theta$$

où  $s$  est le spin du site 4d,  $\Theta$  l'angle avec l'axe  $oz$ ,  $\Phi$  avec  $ox$ .

La restriction de (I) aux composantes du site 4d, comparée à l'anisotropie magnéto-cristalline dans sa forme simple

$$W_a = K_1 \cos^2 \Theta + K_2 \cos^4 \Theta + K_3 \cos^4 \Theta \sin 4\Phi \quad (\text{VI})$$

donne, après minimisation et insertion des angles  $\Theta$  et  $\Phi$  expérimentaux deux relations liant les coefficients  $K_i$  et  $a, b, c, \dots$

Pour  $Mn_3 Sn C$ , par exemple, on tire de (I) et (VI)

$$K_3 \approx -5400 \left( c + 10 b \right)$$

$$K_2 \approx 116,5 \left( 2,75 c + 77 b - K_1/8 \right)$$

Ici on a négligé  $a - d$  tenu pour faible.

L'anisotropie bloque les directions des moments hors de la direction cristallographique (  $[100]$  et  $\bar{1}00$  ). L'importance de cet écart n'est pas dû à l'incertitude des mesures des intensités magnétiques.

Pour  $Mn_3 Cu N$  par exemple l'affinement des moments magnétiques avec  $\Phi$  (angle entre  $S_1$  et  $[100]$  ) bloqué à zéro, fait remonter le résidu cristallographique à une valeur encore acceptable. Mais la première réflexion magnétique (100) est alors mesurée égale à 6,2 et calculée égale à 7,6. Cet écart n'est pas tolérable par l'incertitude expérimentale à cet endroit ( $\approx 5\%$ ). Nous pensons que la direction des moments résulte d'un compromis entre le champ cristallin et les interactions d'échange isotrope et anisotrope. Une étude en température, si possible sur monocristaux permettrait sûrement de préciser ce point par l'observation ou non d'une rotation de spins.

### III.1.5. Discussion

L'influence de l'apport électronique du métalloïde X est tout à fait comparable à celle du métal M. L'isotypie des structures magnétiques est obtenue par un abaissement du nombre d'électrons mis en jeu par le métalloïde  $N \rightarrow C$  et une augmentation de la valence du métal  $Cu \rightarrow Sn$ . La diminution est en nombre d'électrons moins importante que l'augmentation.  $Mn_3 Sn C$  arrive en fin de la série des composés carbures :  $Mn_3 Al C^* \rightarrow Mn_3 Zn C \rightarrow Mn_3 Ga C \rightarrow Mn_3 Sn C$ , par concentration électronique de M croissante (fig. 57).  $Mn_3 Cu N$  arrive à l'autre bout de la série  $Mn_3 Ge N \rightarrow Mn_3 Ga N \rightarrow Mn_3 Zn N \rightarrow Mn_3 Cu N$  (fig. 11 et 12) par concentration électronique de M décroissante. Il n'est donc pas étonnant de rencontrer dans la solution solide  $Mn_3 Ga N_x C_{1-x}$  un domaine magnétique isotype de  $Mn_3 Cu N$  et  $Mn_3 Sn C$ . Le changement de la qualité des interactions anisotropes et de l'anisotropie locale : structures axiales dans les carbures ( $Mn_3 Al C, Mn_3 Zn C, Mn_3 Ga C$ )  $\longleftrightarrow$  structures planes dans les nitrures ( $Mn_3 Zn N, Mn_3 Ga N \dots$ ) laisse place à un domaine intermédiaire à structure non compensée, de symétrie magnétique quadratique.

Signalons que les spectres de R.M.N. enregistrés (164) sur ces deux composés ne sont pas interprétés.  $Mn_3 Sn C$  présente un spectre à trois pics à 77 K ; si le pic observé à 140 MHz pourrait correspondre au  $Mn_3^f$  ( $M \approx 0,65 \mu_B / Mn$ ) l'existence des deux autres pics à 230 et 330 MHz n'est pas clairement interprétable.  $Mn_3 Cu N$  présente à la même température deux séries de pics moyennement résolues. LE DANG KHOI met en correspondance  $Mn_3^f$  et les raies comprises entre 60 et 130 MHz, aux  $Mn_{1,2}^f$  la série de pics situés entre 190 et 210 MHz. Cependant les raies sont beaucoup plus larges qu'avec les spectres des autres carbures. Les défauts de cristallisation mis en évidence par diffraction neutronique peuvent avoir l'effet observé ici. De même des spectres MOSSBAUER (165) n'ont pu à ce jour être interprétés. Comme il y a un rapport entre les plans magnétiquement actifs et les plans de fautes d'empilement, ne faut-il pas mettre en cause les valeurs particulières des paramètres x et y de la position 4d des manganèses  $Mn_{1,2}^f$ . La distorsion coopérative ou non s'accompagne t'elle de déplacements de ces atomes ? Il semble actuellement difficile d'y répondre à partir de clichés de poudre.

---

\* Al a un rayon atomique nettement plus faible que les autres éléments M ; a paramètre cristallographique de la maille équivalent, l'effet de ce rayon rend moins sensible l'influence de la concentration électronique que l'importance de la valence ne le laisse supposer

Propriétés magnétiques de quelques nitrures pérovskites où le métal a une valence élevée (3,4). La structure magnétique de ces composés est quadratique.

### III.2. ETUDE DE $Mn_3 Sb N$

#### III.2.1. Propriétés cristallographiques et magnétiques (38)

$Mn_3 Sb N$  a une stabilité supérieure à la plupart des nitrures pérovskites du manganèse et peut être porté à 1200 K sans perte d'azote. Entre 4,2 K et 360 K le composé est quadratique de type  $T_1^+$  (fig. 85) avec les paramètres

$$a = 4,180 \text{ \AA} \quad , \quad c = 4,2805 \text{ \AA} \quad \text{à } 293 \text{ K.}$$

La discontinuité à  $T_T = 360 \text{ K}$  s'accompagne d'une augmentation du volume. L'analyse thermique différentielle confirme le premier ordre de la transition à  $T_T$  par un effet endothermique important. Sur le plan magnétique  $Mn_3 Sb N$  présente aux basses températures une aimantation spontanée. La fig. 86 montre un cycle d'hystérésis que nous avons suivi à 20,4 K. L'aimantation est de  $0,32 \mu_B/\text{mole}$  environ alors que le moment à saturation extrapolé est de  $0,41 \mu_B/\text{mole}$  environ (fig. 87).

Comme pour  $Mn_3 Zn C$ , le composé présente une certaine dureté à l'aimantation, ainsi qu'en témoigne la courbe de première aimantation. D'ailleurs la poudre placée dans l'entrefer d'un aimant garde ensuite après retrait de l'aimant, l'image des lignes de champ sous forme de "chapelets" de grains.

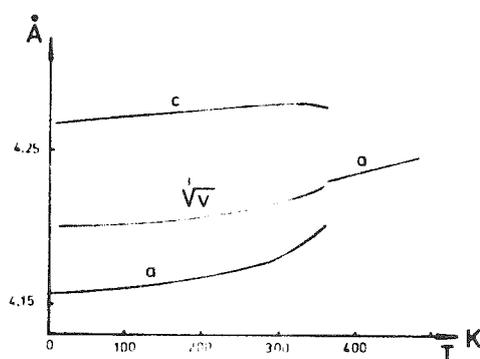
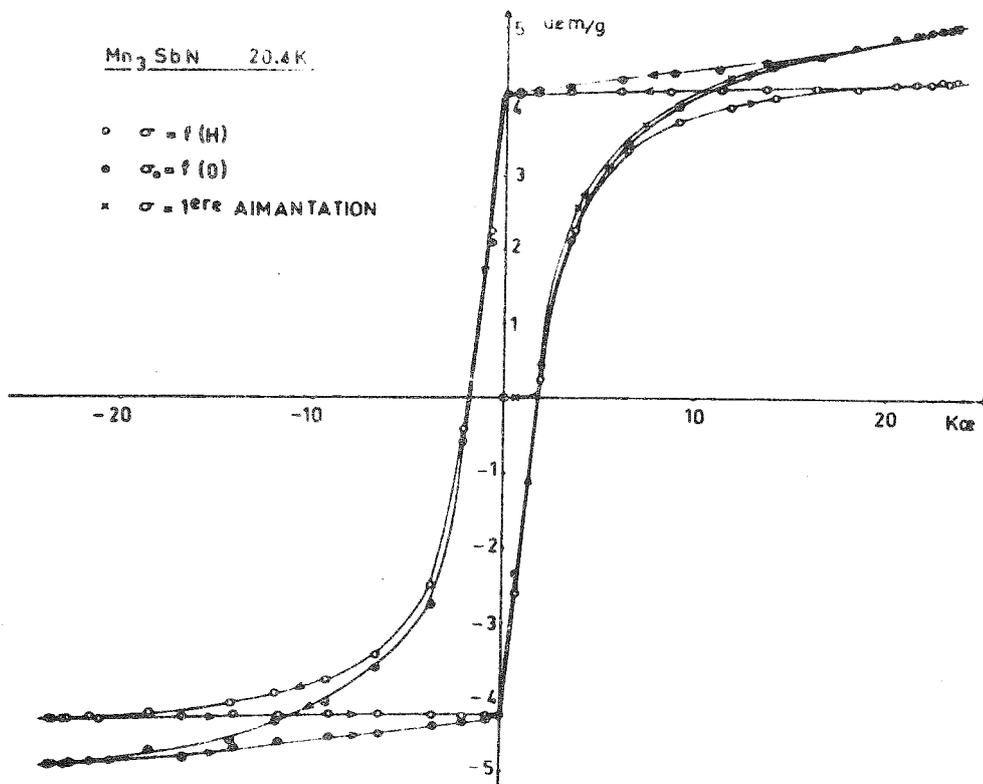
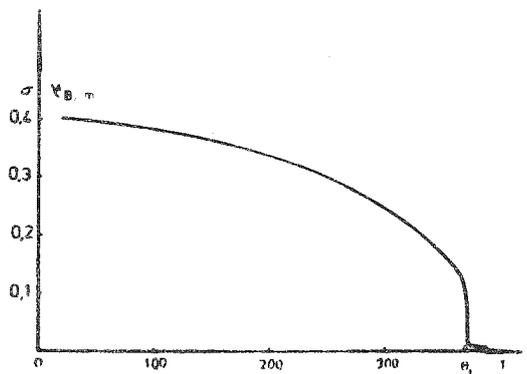


Figure 85 : Evolution thermique des paramètres cristallographiques de  $Mn_3 Sb N$ .



**Figure 86** : Cycles d'hystérésis de l'aimantation et de l'aimantation rémanente isotherme pour Mn<sub>3</sub> Sb N.



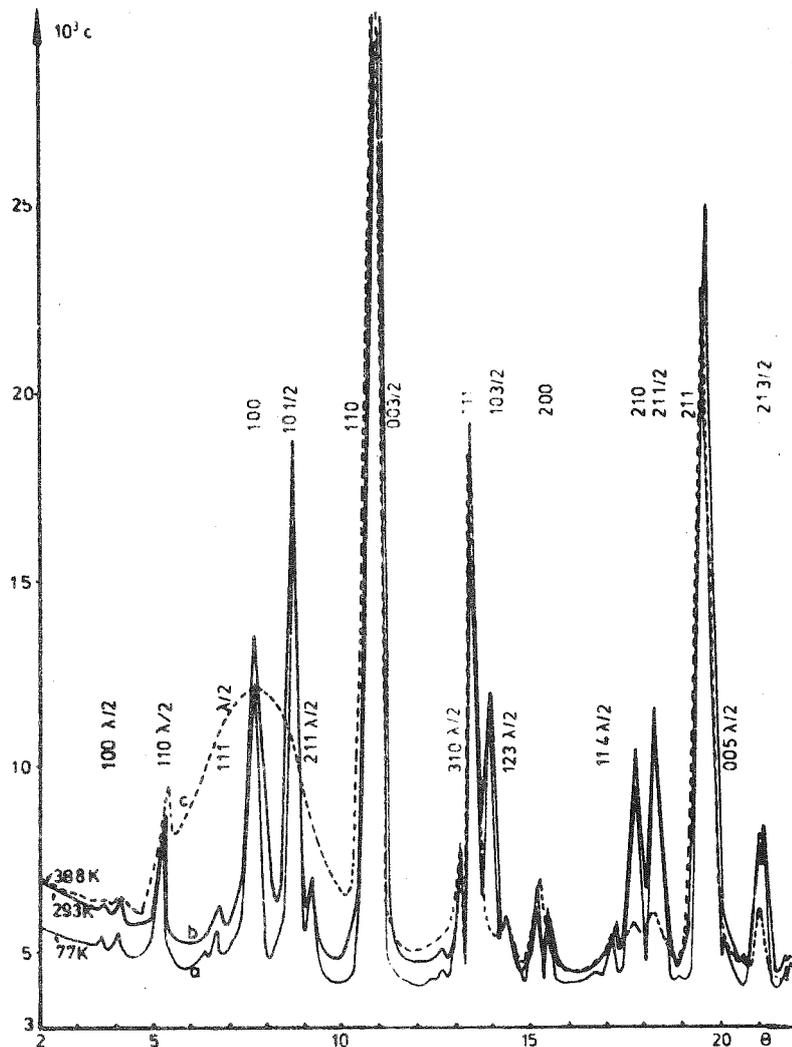
**Figure 87** : Evolution thermique de l'aimantation de Mn<sub>3</sub> Sb N.

### III.2.2. Etudes par diffraction neutronique

Les premiers diffractogrammes réalisés aux températures de 77, 293 et 388 K ont été enregistrés sur un diffractomètre classique à la longueur d'onde de  $\lambda = 1,1 \text{ \AA}$  (figures 88 a-b-c). Le dernier cliché à 388 K (fig. 88a) montre que la transition  $T_T$  n'est pas simple et qu'un ordre magnétique à courte distance subsiste bien au dessus  $T_T$ .

Nous avons repris cette étude en utilisant le multicompteur de SILOE.

A 423 K la bosse caractéristique de l'ordre magnétique à courte distance située entre les angles de Bragg de 8 et 10,5 degrés a pratiquement disparu (fig. 89a). En plus d'un enregistrement normal à température ambiante, nous avons appliqué perpendiculairement au vecteur de diffusion un champ magnétique de 5 koe environ pour évaluer l'influence d'un champ sur la structure



**Figure 88** : Diffractogrammes neutroniques réalisés à Siloé (C.E.N.G.) sur goniomètre, à 77 K (a), 293 K (b), 388 K (c).

(figures 89 b et c).

Le résidu cristallographique calculé après comparaison des intensités nucléaires observées et calculées (tableau 32) est de  $R = 3\%$ . La réflexion (100) la plus sensible à la non stoechiométrie, de l'azote en particulier, est très faible, observée et calculée. Il semble que le déficit en métallope ne puisse excéder 2 % ce qui est sans importance pour les propriétés de  $Mn_3 Sb N$ . Les réflexions magnétiques observées sur les diffractogrammes réalisés à 77 K et 293 K s'indexent en deux catégories.

- les premières dans la maille cristallographique
- les autres dans une maille doublée selon c.

Le vecteur de propagation est donc  $k = [0 \ 0 \ 1/2]$ . En écrivant  $S_1 \ S_2 \ S_3$  les spins attachés aux atomes de manganèse respectivement appelés  $Mn_1^f, Mn_2^f, Mn_3^f$ , et  $S'_1 \ S'_2 \ S'_3$  les spins des atomes translattés selon c,

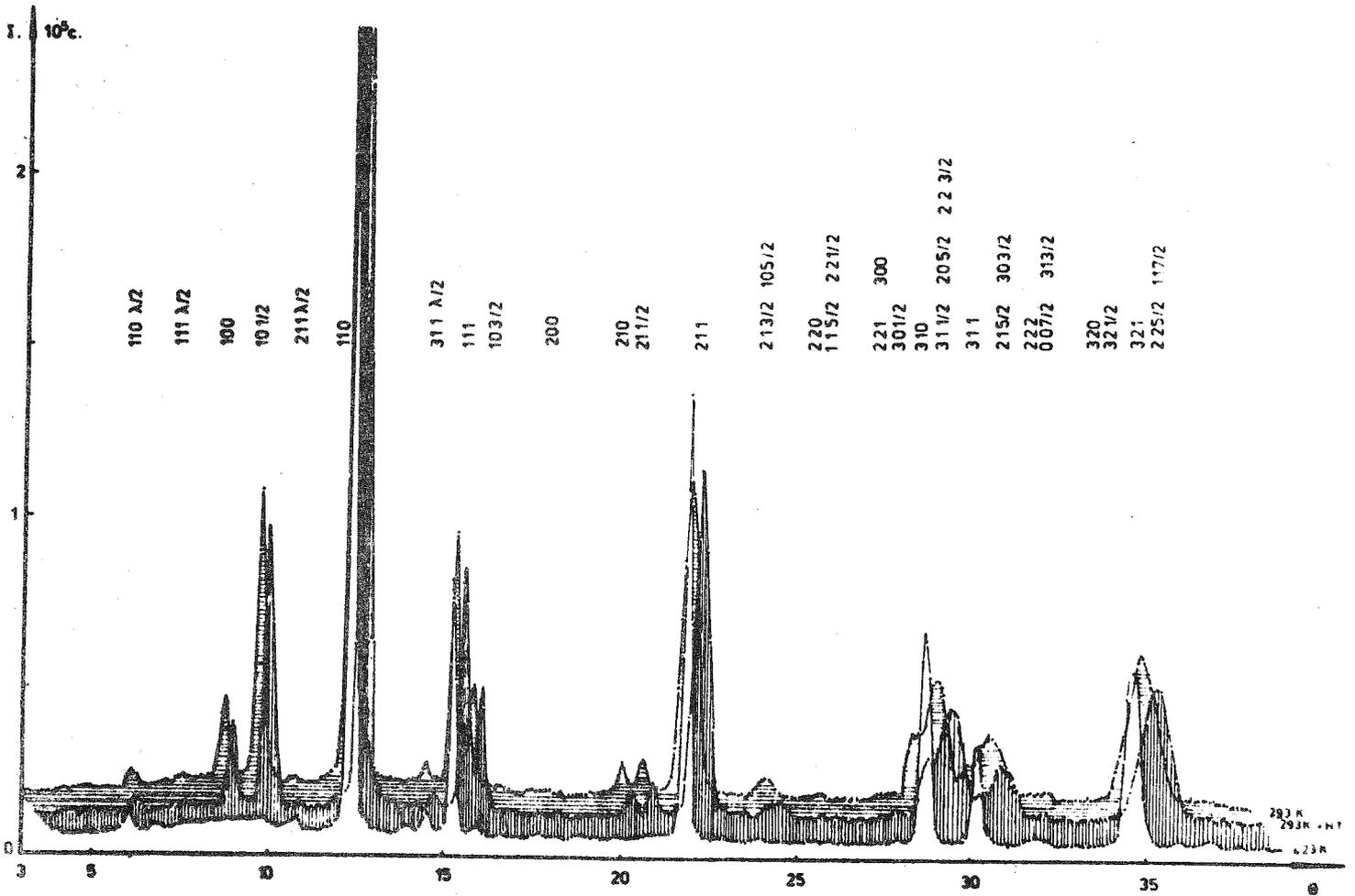


Figure 89 : Diffractogrammes neutroniques réalisés sur multicompteur (Siloé) pour  $Mn_3 Sb N$ . Les diffractogrammes sont décalés en abscisse de 0,5 degré.

Tableau 32

Comparaison des intensités nucléaires calculées et mesurées pour  $Mn_3 Sb N$

h	k	l	$i_o$	$i_c$
1	0	0	0,005	0,01
1	1	0	42,18	40,63
1	1	1	17,94	17,52
2	0	0	1,3	0,96
2	1	0	0	0,038
2	1	1	79,28	81,25

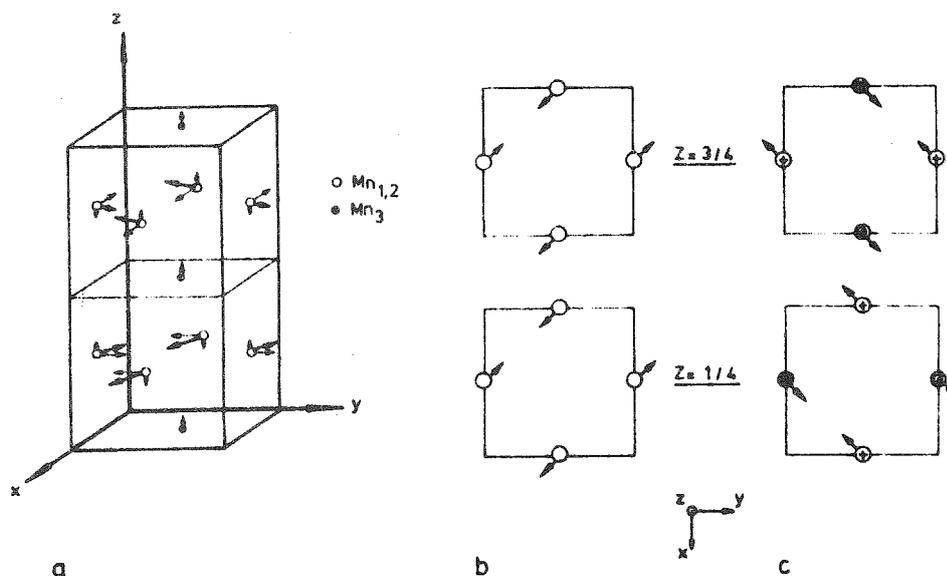
le facteur de structure vectoriel s'écrit :

$$\vec{F}_{hkl} = i^l \left[ (\vec{S}_1 + (-1)^l \vec{S}'_1) (-1)^k + (\vec{S}_2 + (-1)^l \vec{S}'_2) (-1)^h \right] + (-1)^{h+k} [\vec{S}_3 + (-1)^l \vec{S}'_3]$$

Il est nul si les parties réelles imaginaires sont nulles.

Or parmi les raies de la seconde catégorie (l est impair), les raies simples où h + k est pair sont nulles, par exemple (001), (003), (111) (201) (113)...

D'où nécessairement  $\vec{S}_3 = \vec{S}'_3$  et



**Figure 90** : Structure magnétique de  $Mn_3 Sb N$  (a) et décomposition des composantes x et y des spins des atomes  $Mn_{1,2}^f$  selon deux arrangements antiferromagnétiques (b et c). Les symboles O et 0 indiquent dans le schéma c que les composantes selon oz sont dirigées vers le haut et vers le bas respectivement.

$$\vec{S}_1 - \vec{S}'_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}'_2 = 0 \quad (I)$$

Puisque  $k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1/2 \end{bmatrix}$  on ne peut retenir la solution  $\vec{S}_1 = \vec{S}'_1$  et  $\vec{S}_2 = \vec{S}'_2$ .  
Donc, ou l'équation (I) est vérifiée globalement ou bien plus particulièrement  $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2$  et  $\vec{S}'_1 = -\vec{S}'_2$ .

Cette double égalité rend maximale l'intensité des réflexions observées fortes de type  $h + k = 2n + 1$ ,  $l = 2m + 1$  comme (101), (103), ... etc. En effet les réflexions de ce type ont un facteur de structure proportionnel à

$$\vec{S}_1 - \vec{S}'_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}'_2$$

Ces conditions entraînent la quasi dépendance de l'intensité du paquet (004) + (200) avec  $\vec{S}_3 + \vec{S}'_3$ . Comme ce paquet est observé faible ceci entraîne avec (I) :  $\vec{S}_3 \equiv \vec{S}'_3$  faible. Les réflexions (110) et équivalentes par symétrie, deviennent dans la maille magnétique (110) et  $\bar{1}$  et (102) et  $\bar{2}$ . La distorsion cristallographique ne permet pas de résoudre les différentes contributions.

Leurs facteurs de structure respectifs sont

$$\begin{aligned} \vec{F}(110) &= -(\vec{S}_1 + \vec{S}'_1 + \vec{S}'_2 + \vec{S}_2) + (\vec{S}_3 + \vec{S}'_3) \\ \vec{F}(102) &= -((\vec{S}_1 + \vec{S}'_1) - (\vec{S}_2 + \vec{S}'_2)) - (\vec{S}_3 + \vec{S}'_3) \end{aligned} \quad (II)$$

Ce groupe est observé relativement intense. La première somme de  $\vec{F}(110)$  est nulle d'après (I), les contributions à (II) de  $\vec{S}_3$  et  $\vec{S}'_3$  sont faibles. Comme de (I) vient que  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}'_1$  (et par symétrie  $\vec{S}_2$  et  $\vec{S}'_2$ ) ne sont pas équipolents, de (II) on déduit que  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}'_1$  (idem pour  $\vec{S}_2$  et  $\vec{S}'_2$ ) ne peuvent être antiparallèles.

D'où le modèle figuré en 90-a ; les intensités calculées et observées font l'objet du tableau 33. Avec les valeurs du tableau 34 donnant les composantes des moments à diverses températures, l'accord est excellent :  $6\% \leq R \leq 7\%$ .

On peut remarquer que le modèle trouvé se décompose facilement pour ce qui est des composantes x et y selon

- un arrangement antiferromagnétique colinéaire de maille double suivant c.  
(fig. 90-c)
- un arrangement antiferromagnétique colinéaire dans la maille élémentaire.  
(fig. 90-b)

Dans la fig. 90-a ces deux sous motifs sont dessinés orthogonaux.

Tableau 33

Intensités magnétiques calculées et observées pour  $Mn_3SbN$  à 77 K. Les indices sont donnés dans la maille magnétique. Les étoiles marquent les réflexions soumises à l'affinement

h k l	$I_c$	$I_o$	$\Delta I_o$ exp.
0 0 1 *	0,0	0,0	1
1 0 0 } *	14,78	12,32	2
0 0 2 }			
1 0 1 *	43,3	45,92	3
1 1 0 }	34,0	43,0	15
1 0 2 }			
0 0 3 }			
1 1 1 }			
1 1 2	0,1	2,2	5
1 0 3 *	35,05	35,9	2,5
2 0 0 }	0,06	2	2
0 0 4 }			
2 0 1 }	0,0	0,0	1
1 1 3 }			
2 1 0 }	29,75	31,3	3
2 0 2 }			
1 0 4 }			
2 1 1 *	29,14	26,6	2,5
2 1 2 }	19,2	29	11
1 1 4 }			
2 0 3 }			
0 0 5 }			
2 1 3 }	33,78	32,05	3
1 0 5 }			
2 2 0 *	0,05	0,0	1
2 0 4 }			
1 1 5 }			
2 1 1 }			
2 2 2 *	14,74	14,8	2
2 1 4 }			
3 0 0 }			
0 0 6 }			

Tableau 33 (suite)

h k l	$I_c$	$I_o$	$\Delta I_o$ exp.
3 0 1	16,9	19,8	12
3 1 0			
3 0 2			
1 0 6			
3 1 1			
2 0 5			
2 2 3			
3 1 2	14,0	17,5	9
1 1 6			
2 1 5			
3 0 3			
2 2 4	0,0	0,0	2
0 0 7			
3 1 3			
3 2 0	3,5	1,0	2
3 0 4			
2 0 6			
3 2 1			
3 2 2	9,1	20,5	15
3 1 4			
2 1 6			
2 2 5			
1 1 7			

Tableau 34

Composantes magnétiques de  $Mn_3 Sb N$

$$\left. \begin{aligned} M_{1y} = -M_{2y} = M_{1'x} = -M_{2'x} &= 4,12 \mu_B \\ M_{1z} = -M_{2z} = -M_{1'z} = M_{2'z} &= 1,34 \mu_B \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{sites } 1,2,1',2' \\ M = 4,32 \pm 0,1 \mu_B \end{array}$$

$$M_{3z} = M_{3'z} = 0,33 \pm 0,1 \mu_B : \text{ site } 3$$

En fait les intensités sont absolument indépendantes :

- de l'orientation dans le plan xoy de l'axe d'un sous-motif par rapport à l'axe de l'autre sous-motif
- de l'origine des phases d'un sous-motif par rapport à l'autre. Si l'on considère les sous-motifs comme des ondes se propageant l'une par rapport à l'autre on écrit globalement :

$$\vec{S} = S_x \cos (\Pi z + \Psi_x) + S_y \sin (\Pi z + \Psi_y)$$

avec les deux phases  $\Psi_x$  et  $\Psi_y$  indépendantes l'une de l'autre, z prenant ses valeurs dans la maille magnétique. L'invariance du module du spin des sites 1,1',2,2' implique  $\Psi_x = \Psi_y$ . Le tableau 33 montre que la réflexion (100) + (002) est observée nettement plus faible que calculée alors que la précision est importante dans ce domaine angulaire. L'application d'un champ magnétique vertical, donc perpendiculairement au vecteur de diffusion a pour résultat principal d'accorder les observations et les calculs de l'intensité de (100) et (002) (tableau 35). Le retrait du champ ne modifie pas les intensités, la poudre restant agglomérée et orientée suivant les lignes de champ (tableau 36). Or dans le modèle seules les contributions de (100) et  $\downarrow$  sont non nulles, les trois spins  $\vec{S}_1$ ,  $\vec{S}_2$  et  $\vec{S}_3$  contribuant à leurs facteurs de structure. Comme les réflexions magnétiques qui ne dépendent que de  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sont en bon accord avec l'expérience et indépendantes du champ magnétique nous reportons la variation de la réflexion (100) et  $\downarrow$  sur  $\vec{S}_3$ . Le rapport  $\vec{S}_1 / \vec{S}_3$  ne varie pas sensiblement avec l'application du champ. Les grains n'étant pas liés, on les rend monodomaine et on les oriente selon le champ magnétique.

Tableau 35

Intensités magnétiques calculées et observées sous un  
champ magnétique vertical de 5 Koe (T = 293 K)

h k l	$I_c$	$I_o$
1 0 0 } 0 0 2 }	12,96	12,95
1 0 1	46,2	45,15
1 0 3	37,6	31,7
2 1 0 } 2 0 2 } 1 0 4 }	26,1	26,1
2 1 1	31,8	30,2
2 1 3 } 1 0 5 }	31,0	35,5

Tableau 36

Intensités magnétiques calculées et observées pour  $Mn_3SbN$   
à 293 K après retrait du champ magnétique vertical

h k l	$I_c$	$I_o$
1 0 0 } 0 0 2 }	11,4	12,21
1 0 1	45,62	44,90
1 0 3	39,3	33,69
2 1 0 } 2 0 2 } 1 0 4 }	25,0	24,52
2 1 1	30,0	29,30
2 1 3 } 1 0 5 }	34,38	36,85

### Analyse de la symétrie

Selon la fig. 90-a il apparaît qu'aucun élément ou anti-élément de symétrie ne peut faire correspondre les spins situés sur les sites de  $Mn_{1,2}^f$ . On ne pourra trouver de groupe de Shubnikov associé à la structure.

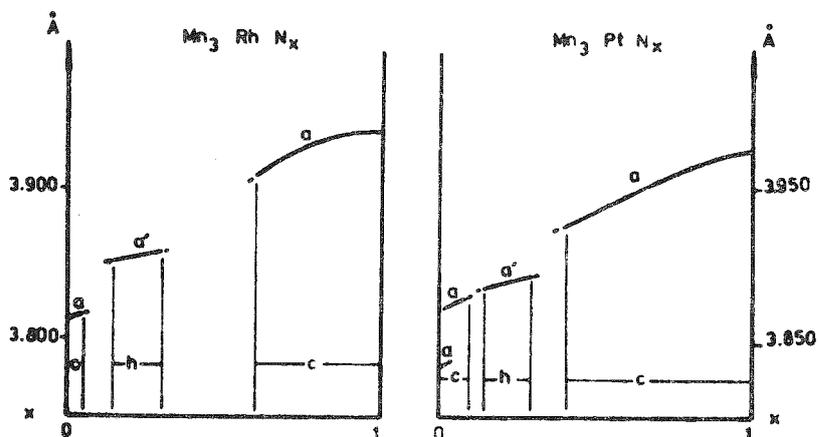
Les figures 90-b et 90-c montrent que les vecteurs de base gênant la structure globale peuvent se regrouper par deux. Si l'on considère une maille  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $2c$  où les nouvelles directions des axes dans le plan  $xoy$  sont les bissectrices des directions de la maille élémentaire, le schéma de la figure 90-b correspond au mode de propagation  $k_o = [0,0,0]$  des composantes  $S_{3z}$ ,  $S_{1x}$  et  $S_{2x}$ . Pour ce mode  $S_{1x} = -S_{2x}$  et la maille  $a\sqrt{2}$ ,  $a\sqrt{2}$ ,  $2c$  est centrée (réseau I). La disposition de la fig. 90-c correspond à une maille anti-centrée  $I_p$  avec un vecteur de propagation  $\vec{k} = [0,0,1]$  dont relèvent les composantes selon  $y$  et  $z$  de  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ . Nous avons vu en (66) pour le cas de  $Mn_3 Zn N$  aux basses températures que le groupe  $P 4/m m m$  ne permet pas de coupler les sites 1 et 2 avec le site 3. On en vient au groupe non centrosymétrique  $P 422$  avec pour les représentations le caractère  $\Gamma^+$  ou  $\Gamma^-$  selon l'effet de la translation  $t = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ . Le mode selon 90-c découle de la représentation  $\Gamma_5^-$  du groupe  $P 422$ . Cependant on ne peut coupler les sites 1, 2 et 3 dans une même représentation ( $\Gamma_5^+$  pour 1 et 2), ( $\Gamma_2^+$  pour 3), seule l'orthogonalité des vecteurs de base permet d'écrire un invariant à partir des représentations différentes.

### III.3. ETUDE DE $Mn_3 Rh N_{0,8}$

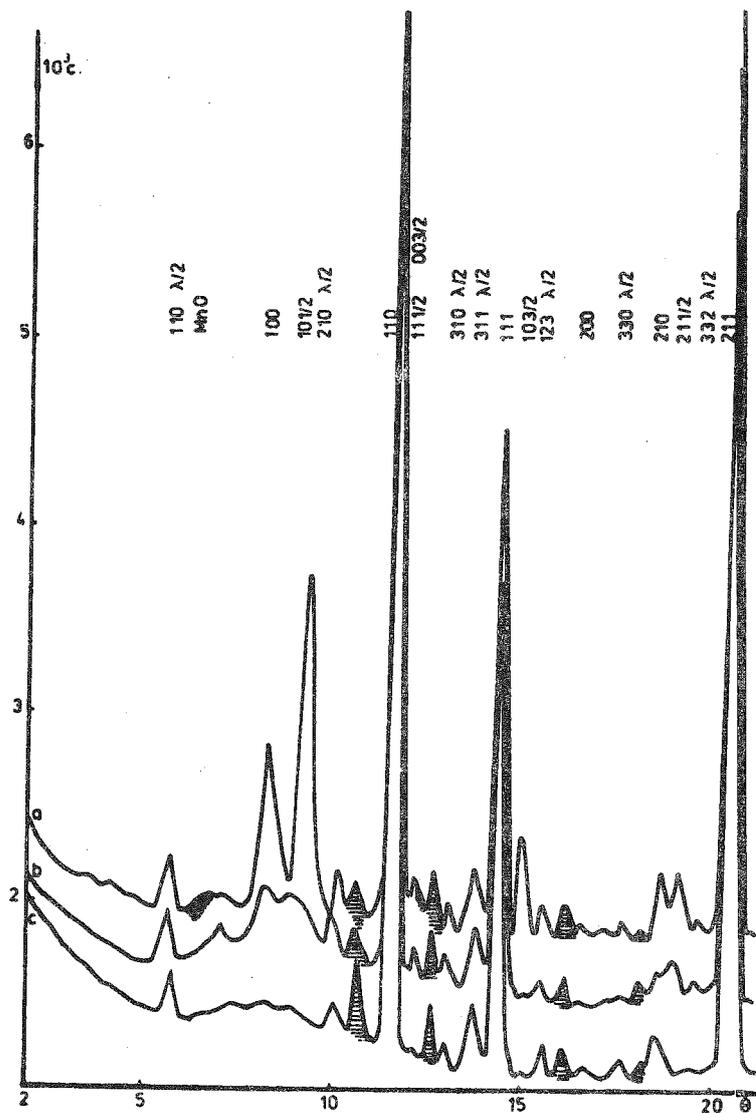
Dans la partie A, chapitre I nous avons sommairement décrit le système  $Mn_3 M N_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) où les composés sont cubiques si  $x \gg 0$  et  $x \leq 1$  et hexagonaux pour  $0,25 \leq x \leq 0,5$ ,  $M$  étant soit le rhodium soit le platine. L'isotypie des deux systèmes est bien illustrée sur la fig. 91. Les structures triangulaires accompagnant certaines de ces formes cristallographiques ont été décrites au chapitre précédent (B-II). Cependant pour  $Mn_3 Pt N_x$  avec  $x \leq 0,07$  et pour  $Mn_3 Rh N_y$   $y \gg 0,6$  les structures magnétiques sont différentes de l'arrangement triangulaire.

#### III.3.1. Propriétés cristallographiques et magnétiques

Le composé est cubique à toutes températures et à  $T = 293$  K on mesure  $a = 3,926_5 \text{ \AA}$ . Le composé s'ordonne magnétiquement vers  $T_T = 400$  K et il possède une faible composante ferromagnétique au dessous de  $T_T$ .



**Figure 91** : Evolution des paramètres cristallographiques avec  $x$  pour  $Mn_3 Rh N_x$  et  $Mn_3 Pt N_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (d'après BARBERON).



**Figure 92** : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Rh N_{0,8}$ .  
 a - à 77 K, b - à 293 K, c - à 512 K. Les raies hachurées correspondent au composé  $Mn_3 Rh_2$  ( 5 %).

### III.3.2. Diffraction neutronique

On relève sur les diffractogrammes neutroniques la présence d'une impureté magnétique qui a été identifiée comme  $Mn_3 Rh_2$ . Les intensités nucléaires mesurées à 512 K sont comparées aux intensités nucléaires calculées pour  $x = 0,8$ . (tableau 37)

Tableau 37

Intensités nucléaires de  $Mn_3 Rh N_{0,8}$

h	k	l	I. calculée	I. observée
1	0	0	0,265	0
1	1	0	35,09	33,53
1	1	1	12,103	14,10
2	0	0	0,437	0,52
2	1	0	1,058	1,0
2	1	1	70,18	69,76

L'accord étant bon ( $R \approx 3\%$ ), la formule de l'échantillon est  $Mn_3 Rh N_{0,8} \pm 0,02$ , si l'on admet la stoechiométrie des sous réseaux métalliques. La présence de faibles quantités de  $Mn_3 Rh_2$  est à rapprocher de l'existence d'un peu de Mn O dans l'échantillon.

Le diagramme réalisé à 388 K montre une bosse caractérisant un ordre magnétique imparfait ( $\theta_{\text{Bragg}} = 7$  à  $9$  degrés) (fig. 92-b). Les clichés obtenus à 77 K et 512 K mettent en évidence la même succession de réflexions magnétiques que pour  $Mn_3 Sb N$ , c'est à dire deux catégories de raies. Les premières, fortes s'indexent dans la maille  $a, a, 2c$  tandis que les secondes faibles coïncident avec des réflexions nucléaires, elles s'indexent dans la maille élémentaire. Les intensités sont reportées au tableau 38. En partant du modèle déterminé pour  $Mn_3 Sb N$  nous avons calculé les intensités magnétiques avec les composantes des moments reportées au tableau 39.

Le moment porté par le manganèse sur les sites  $Mn_{1,2,1',2'}^f$  (fig. 90) est

$$M = 2,45 \pm 0,2 \mu_B$$

tandis que le site  $Mn_{3,3'}^f$  porte un faible moment :

$$M \approx 0,1 \pm 0,2 \mu_B$$

Tableau 38

Intensités magnétiques observées et calculées pour  $Mn_3 Rh N_{0,8}$  (indices de la maille magnétique)

h k l	I. calculée	I. observée
1 0 0 } 0 0 2 }	4,67	3,0
1 0 1	12,90	12,65
1 1 0 } 1 0 2 }	10,38	10,20
1 0 3	8,59	10,0
2 1 0 } 1 0 4 } 0 2 2 }	8,31	8,4
2 1 1	7,68	7,5

Tableau 39

Composantes magnétiques pour  $Mn_3 Rh N_{0,8}$

$$\left. \begin{aligned} M_{1y} = -M_{2y} = M_{1'x} = -M_{2'x} = 2,35 \mu_B \\ M_{1z} = -M_{2z} = -M_{1'z} = M_{2'z} = 0,7 \mu_B \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Sites } 1,2,1',2' \\ M = 2,45 \pm 0,2 \mu_B \end{array}$$

$$M_{3z} = M_{3'z} \approx 0,09 \pm 0,2 \mu_B \quad \text{Site } 3,3'$$

Le rapport des composantes planaires (xoy) aux composantes selon z du moment de  $Mn_{1,2}^f$  est tout à fait du même ordre de grandeur pour  $Mn_3 Sb N$  et  $Mn_3 Rh N_{0,8}$

$$R(Mn_3 Sb N) = 3,08 \quad , \quad R(Mn_3 Rh N_{0,8}) = 3,35.$$

Entre ces deux composés il n'y a pas de différence de valence du métal M(3). La non stoechiométrie en azote n'est pas la cause effective de la différence des paramètres cristallins (figures 91-a et 85 A 293 K on mesure un écart entre paramètres  $\Delta a \approx 0,28 \text{ \AA}$ . La différence des rayons atomiques des métaux M = Rh, Sb est précisément  $r \approx 0,25 \text{ \AA}$ .

$$\sqrt{2}/2 \cdot \Delta a \leq r$$

La différence des moments magnétiques des sites  $\text{Mn}_{1,2}^f$  est importante :  $4,3 \pm 0,1 \mu_B$  pour  $\text{Mn}_3 \text{ Sb N}$  contre  $2,45 \pm 0,2 \mu_B$  pour  $\text{Mn}_3 \text{ Rh N}_{0,8}$ . La liaison M-Mn<sup>f</sup> ayant un caractère essentiellement métallique, un transfert des électrons de conduction de M, serait plus important pour M = Sb que pour M = Rh, et pourrait expliquer la différence des moments magnétiques observés.

#### III.4. ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,07}$

Parmi les phases cubiques des systèmes  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_x$  et  $\text{Mn}_3 \text{ Rh N}_y$  KREN (79, 85,86) a étudié les composés  $\text{Mn}_3 \text{ Rh}$ ,  $\text{Mn}_3 \text{ Pt}$ ,  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,025}$  et  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,07}$  par diffraction neutronique. Comme  $\text{Mn}_3 \text{ Pt}$ ,  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,025}$  présente aux basses températures un domaine à structure antiferromagnétique triangulaire de type  $\Gamma_g^4$ . A  $T_T = 280 \text{ K}$   $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,025}$  présenterait un ordre magnétique différent, colinéaire et stable jusque  $T'_T = 505 \text{ K}$  où le composé devient paramagnétique ( $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,07} \rightarrow T_T, \approx 510 \text{ K}$ ). A 293 K a vaut  $3,880 \text{ \AA}$ . L'arrangement décrit (86) serait celui de la fig. 90-c donc un sous-motif de  $\text{Mn}_3 \text{ Sb N}$ . Le moment de  $\text{Mn}_{3,3}^f$  serait nul. Un affinement des données expérimentales de KREN nous conduit à un résidu assez médiocre.  $R \approx 14 \%$  pour  $x = 0,025$  et  $R \approx 12 \%$  pour  $x = 0,07$ . Nous avons repris cette étude en enregistrant sur le goniomètre  $D_2$  (haut flux) de l'I.L.L. des diffractogrammes à  $T = 4,2 \text{ K}$ ,  $293 \text{ K}$  et  $510 \text{ K}$  de  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,06}$ .\*

Nous avons comparé l'affinement des résultats de KREN (166) obtenus à 77 K, celui des nôtres obtenus à 293 K, dans le cadre du modèle global de type  $\text{Mn}_3 \text{ Sb N}$  (fig. 90-a). Les résidus cristallographiques sont respectivement  $R = 7,6 \%$ ,  $4,4 \%$  et  $3,6 \%$  pour  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,025}$ ,  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,07}$  selon (166) et  $\text{Mn}_3 \text{ Pt N}_{0,06}$  selon nos mesures. Les valeurs numériques des intensités et des

\* Il nous est difficile d'affiner suffisamment la stoechiométrie exacte pour déterminer la proportion d'azote effectivement combinée. Mais comme le composé est paramagnétique à 510 K et antiferromagnétique triangulaire à 4,2 K, le taux d'azote est vraisemblablement légèrement inférieur à 0,06 (fig. 93 a et c).

composantes magnétiques font l'objet des tableaux 40 et 41.

Tableau 40

Intensités magnétiques de  $Mn_3 Pt N_{0,025}$  (  $T = 293 K$  ) et  $Mn_3 Pt N_{0,07}$  (  $T = 77 K$  )  
pour un modèle plan  $A_{x,y,z}$  (données KREN (172) )

h k l	$Mn_3 Pt N_{0,025}$		$Mn_3 Pt N_{0,07}$	
	$I_o$	$I_c$	$I_o$	$I_c$
1 0 0 } 0 0 2 }	0	0	0	0
1 0 1	57,0	54,2	50,25	52,32
1 1 0 } 1 0 2 }	0	0	0	0
1 0 3	39,0	40,44	41,2	39,31
2 1 0 } 1 0 4 } 2 0 2 }	0	0	0	0
2 1 1	23,7	30,7	31,5	29,3
R =	0,075		0,045	

Moments calculés

Site

1,2,1',2'

$$\left. \begin{aligned} M_{1x} = - M_{2x} = - M_{1'x} = M_{2'x} = 3,7 \mu_B \\ M_{1z} = - M_{2z} = - M_{1'z} = M_{2'z} = 0,74 \mu_B \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &= 3,65 \mu_B \\ &= 0,59 \mu_B \end{aligned}$$

3 3'

$$M_3 = 0 = M'_3 \quad M_3 = 0 = M'_3$$

Résultante

$$M_1 = 3,75 \pm 0,2 \mu_B$$

$$M_1 = 3,7 \pm 0,2 \mu_B$$

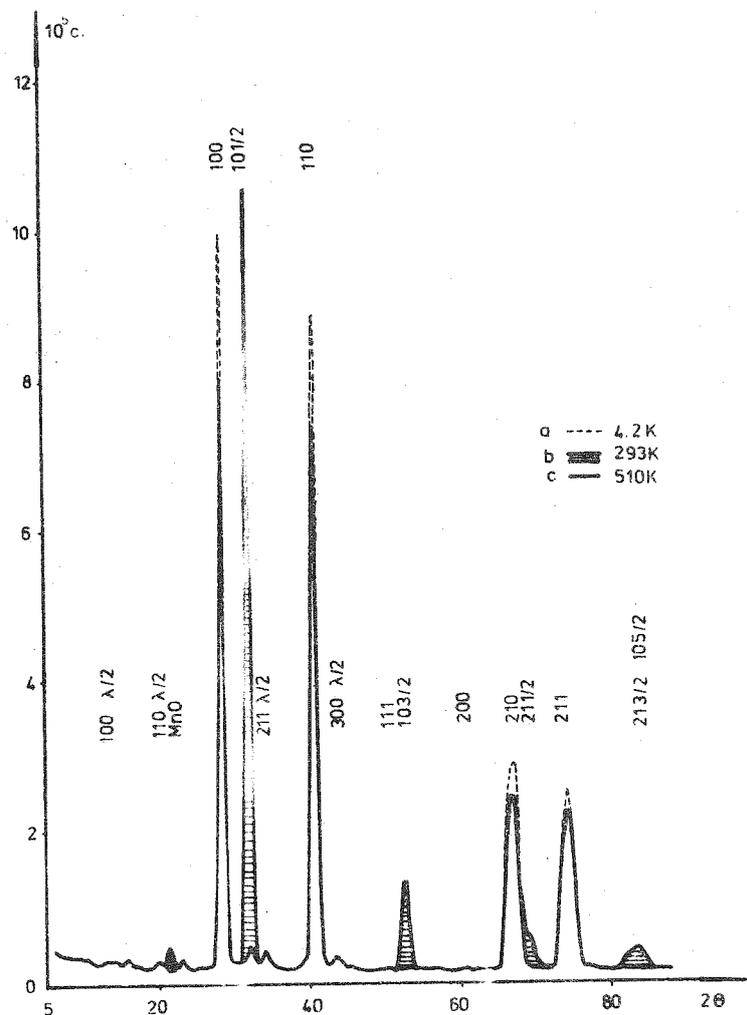


Figure 93 : Diffractogrammes neutroniques de  $Mn_3 Pt N_{0,06}$  à 4,2 K (pointillé), à 293 K (hachuré), à 510 K (trait plein).

Tableau 41

Intensités magnétiques de  $Mn_3 Pt N_{0,06}$  ( T = 293 K) selon nos mesures

h k l	$I_o$	$I_c$
1 0 0 } 0 0 2 }	0	0
1 0 1	64,0	62,43
1 1 0 } 1 0 2 } 0 0 3 } 1 1 1 }	0	0
1 0 3	35,5	36,65
2 1 0 } 1 0 4 } 2 0 2 }	0	0
2 1 1	36,0	38,95

$$R = 0,035$$

Moments calculés

Sites 1,1',2,2'

$$M_{1x} = - M_{2x} = - M_{1'x} = M_{2'x} = 3,32 \mu_B$$

$$M_{1z} = - M_{2z} = - M_{1'z} = M_{2'z} = 2,03 \mu_B$$

$$M = 3,9 \pm 0,2 \mu_B$$

Site 3,3'

$$M_3 = M'_3 = 0$$

Nous mesurons  $M = 3,9 \pm 0,2 \mu_B$  sur les sites  $Mn_{1,2}^f$  et un moment nul sur le site  $Mn_3^f$ . Cependant sur le site  $Mn_{1,2}^f$  le rapport des composantes selon xoy et z est différent des résultats précédents ( $M = Sb, Rh$ ) puisqu'il est ici

$$R ( Mn_3 Pt N_{0,06} ) = 1,65$$

BARBERON (38) a montré que l'effet de taille provoqué par l'insertion d'azote dans le réseau métallique n'est pas primordial. Le résultat est de modifier l'empilement des plans compacts en perturbant les interactions métalliques entre plans seconds voisins au moins les interactions magnétiques restent sensiblement les mêmes (structures triangulaires dans les réseaux cubique et hexagonal).

Les paramètres cristallographiques de  $Mn_3 Pt N_{0,06}$  et  $Mn_3 Rh N_{0,08}$  sont très voisins. La différence importante des moments magnétiques des sites  $Mn_{1,2}^f$  :  $3,9 \mu_B \rightarrow 2,45 \mu_B$  peut être due à une réduction de type covalent par introduction du métalloïde dans le réseau ou une diminution du transfert  $M \rightarrow Mn^f$  d'électrons de conduction lié à la valence de M ( $4 \rightarrow 3$ ). Le moment du manganèse reste constant entre l'arrangement triangulaire (cubique) de  $Mn_3 Pt N_{0,025}$  et la même disposition des spins (hexagonal) de  $Mn_3 Pt N_{0,25}$ . Soit  $M = 2,5 \pm 0,2 \mu_B$  à 77 K (85 à 87).

Le "paramètre" cristallographique n'est augmenté que de 1 % lorsque x passe de 0,025 à 0,25. Il est probable que dans le cas où  $M = Pt, Rh$  ce sont les interactions métalliques qui conditionnent le magnétisme des composés  $Mn_3 M Nx$ .

#### III.3.4. Transition magnétique A.F. $\rightarrow$ A.F. de type $Mn_3 Pt$ (présente dans $Mn_3 Pt Nx$ avec $x \approx 0,07$ )

KREN et coll. (82,83,167) ont interprété la transition A.F. (triangulaire selon  $[^{49}$  noté D)  $\rightarrow$  A.F. quadratique (noté F par les auteurs) en termes d'échange dépendant de l'évolution thermique des distances interatomiques. Dans un modèle d'inversion d'échange, l'intégrale d'échange  $J_1$  entre premiers voisins (distance  $a \sqrt{2}/2$ ) reste négative, tandis que  $J_2$  (effective à la distance  $a$ ) est positive (en phase D) et négative lorsque le paramètre devient brusquement plus grand (phase F). Un sous-réseau ( $Mn_3^f$ ) n'est pas ordonné magnétiquement, le champ moléculaire calculé sur ce site étant précisément nul. Cependant RICODEAU (168) montre que si la transition est caractérisée par un paramètre critique  $a_c$ , le calcul et la valeur expérimentale de la variation sous pression de la température de transition  $T_T$  sont en désaccord. RICODEAU montre qu'une seule intégrale d'échange, importante et négative, opérant entre premiers voisins, indépendante du volume, peut expliquer l'équilibre des deux modèles D et F. La transition est alors régie par le gain

d'entropie résultant du désordre d'un sous-réseau. Il suppose qu'un effet de type Jahn-Teller de faible amplitude, ou une faible interaction négative entre  $Mn_1$  et  $Mn_2$  selon c, stabilise la phase F. La diffusion des électrons de conduction par le sous-réseau désordonné est à l'origine du doublement de la maille magnétique, de l'anomalie de volume. Comme pour  $Mn_3 Ga C$  l'origine de la transition est considérée comme résultant d'un effet de bande et non d'une variation volumique de l'échange.

Sur les diagrammes neutroniques de  $Mn_3 Sb N$  et  $Mn_3 Rh N_{0,8}$  on relève près et au dessous du point d'ordre  $T_T$  l'apparition de bosses caractérisant un désordre magnétique. Ceci est non visible sur les spectres de  $Mn_3 Pt$  et  $Mn_3 Pt N_{0,06}$  où le moment sur  $Mn_3^f$  est nul. Par ailleurs la transition  $T_T$  est du premier ordre (courbe d'aimantation, paramètres...). Lorsque le moment magnétique existe au site 3, sa dépolarisation intervient avant  $T_T$ .

La faiblesse de ce moment pourrait être due à un transfert électronique  $M \rightarrow Mn_3^f$  comme ont été interprétés des résultats d'effet MOSSBAUER (169 à 171).

Ces résultats montrent aussi que le métalloïde ne joue pas un rôle de donneur électronique comme l'idée a pu être avancée (41). L'état et la polarisation du spin du manganèse ne sont pas directement liés à la présence du métalloïde et surtout à la distance manganèse-métalloïde.

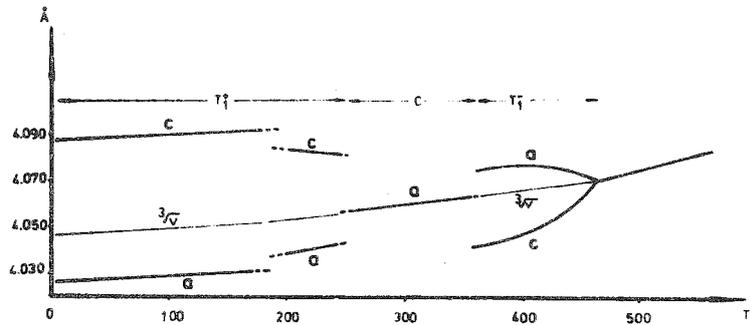
Par exemple on a :

			$M(Mn_3^f)$	$M(Mn_{1,2}^f)$
$Mn_3 Zn C$	$T_1^-$	}	→	$1,6 \mu_B < 2,7 \mu_B$
(basse température)				
$Mn_3 Cu N$	$T_1^-$		→	$0,7 \mu_B < 2,85 \mu_B$
$Mn_3 Sn C$	C		→	$0,6 \mu_B < 2,4 \mu_B$
$Mn_3 Rh N_{0,8}$	C		→	$0,1 \mu_B < 2,35 \mu_B$
$Mn_3 Sb N$	$T_1^+$		→	$0,33 \mu_B < 4,32 \mu_B$

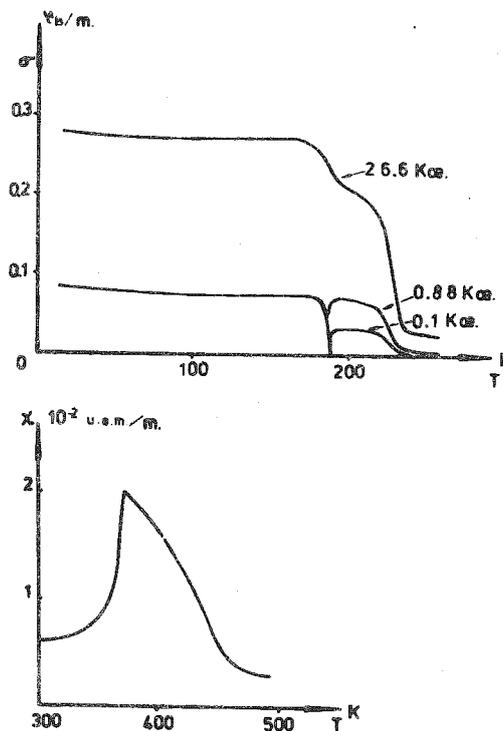
### III.4. EVOLUTION DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE $Mn_3 Sn N$ AVEC LA TEMPERATURE

#### III.4.1. Présentation des aspects cristallographiques et magnétiques de $Mn_3 Sn N$

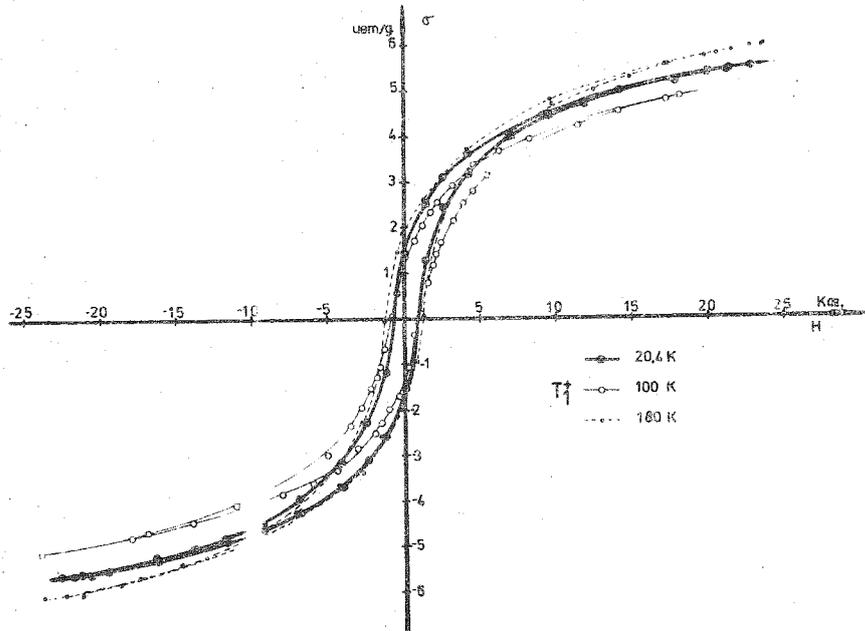
Au chapitre précédent ( B-II), nous avons déjà étudié l'évolution thermique d'une phase magnétique triangulaire dans  $Mn_3 Sn N$ , qui couvre l'intervalle



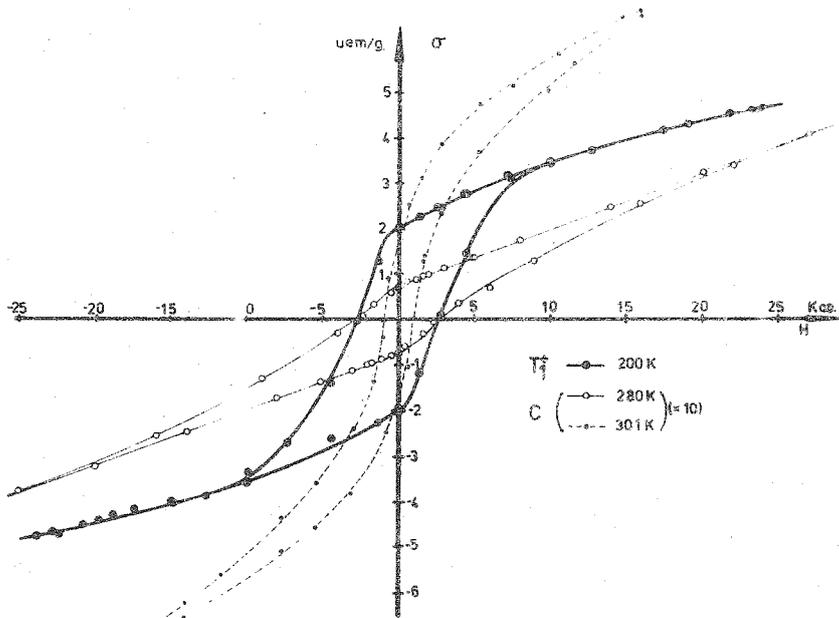
**Figure 94** : Evolution thermique des paramètres cristallographiques de  $Mn_3 Sn N$ .  
 Sous  $T_{T_1} = 186 K$  le composé est quadratique (forme  $T_1^+$ ), entre  $T_{T_1}$  et  $T_{T_2} = 237 K$  il reste dans le même état mais les paramètres se rapprochent, entre  $T_{T_2}$  et  $T_{T_3} = 357 K$   $Mn_3 Sn N$  est cubique, et ensuite quadratique (forme  $T_1^-$ ) jusqu'à  $T_N = 475 K$ .



**Figure 95** : En haut : Variations thermiques de l'aimantation de  $Mn_3 Sn N$  sous différents champs magnétiques. La transition  $T_T = 186 K$  est caractérisée par un point de compensation bien mis en évidence en champs faibles.  
 En bas : Courbe de la susceptibilité magnétique au-dessus de la température ambiante.



a



b

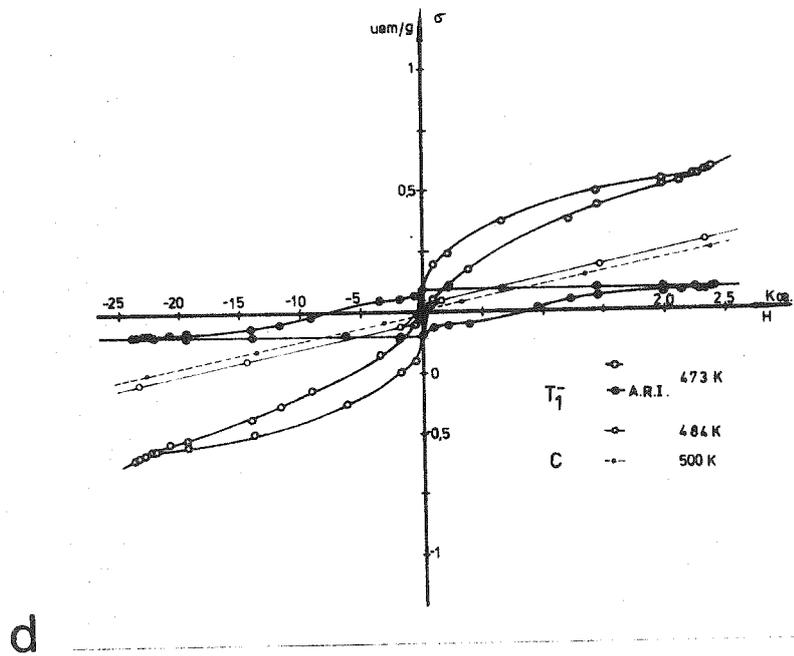
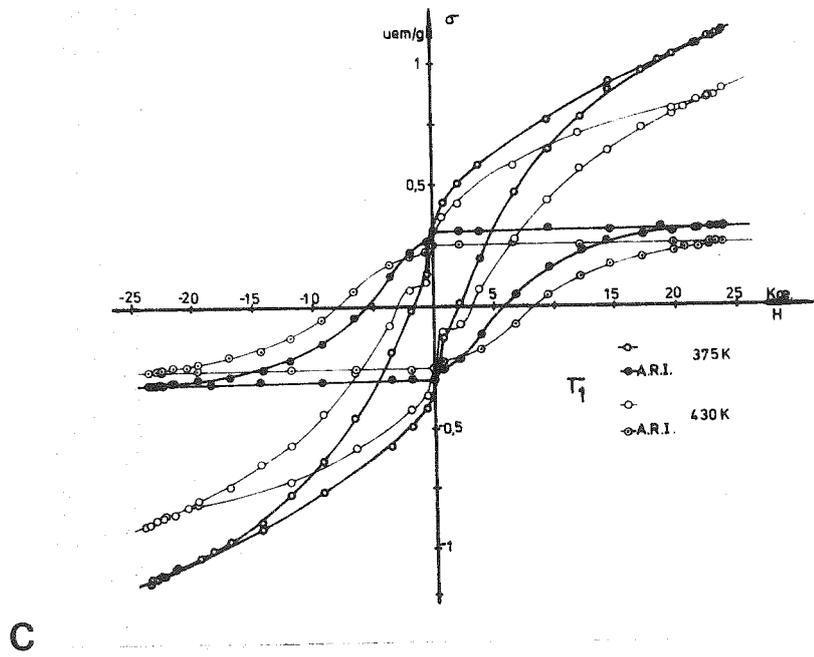


Figure 96 : a-b-c-d : Cycles d'hystérésis obtenus à différentes températures pour  $Mn_3 Sn N$ . Ces cycles caractérisent les comportements magnétiques et formes cristallographiques de part et d'autre des transitions du premier ordre de ce composé : A.R.I. signifie aimantation rémanente isotherme; à 375 K elle caractérise deux modes d'aimantation.

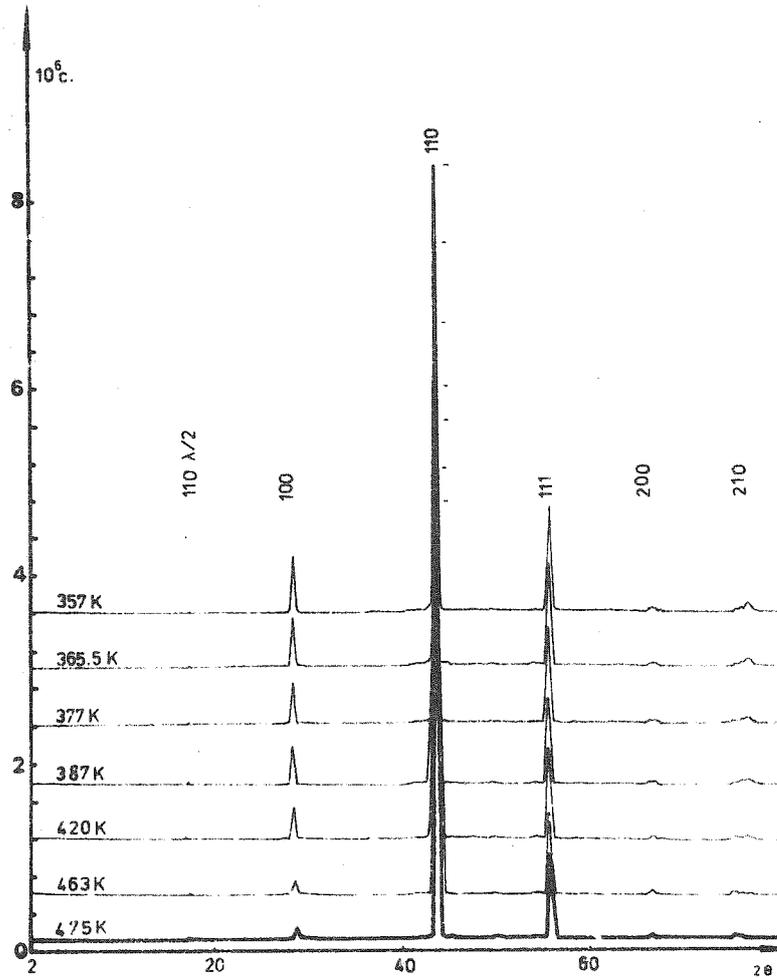


Figure 97 : Diffractogrammes neutroniques de  $\text{Mn}_3\text{SnN}$ , autour du domaine  $T_1^-$  de haute température.

250 K-360 K. En fait la fig. 94 par sa complexité de cinq phases présentes montre l'intérêt de ce composé. Il est remarquable que le volume de la maille évolue continuellement par delà les changements de phases et l'inversion du rapport des paramètres. Les transitions  $T_{T_1} = 186$  K,  $T_{T_2} = 237$  K et  $T_{T_3} = 357$  K sont du premier ordre alors que  $T_{T_4} = 475$  K est probablement du second ordre.  $Mn_3 Sn N$  présente aux basses températures une aimantation spontanée faible qui s'inverse à  $T_{T_1} = 186$  K et disparaît brutalement à  $T_{T_2} = 237$  K. La chute de l'aimantation correspond à une transformation cristallographique  $T_1^+ \rightarrow C$  (fig. 95).

Cette forme  $T_1^+$  ( $c/a > 1$ ) est à rapport  $c/a$  constant sous  $T_{T_1}$  et diminuant progressivement entre  $T_{T_1}$  et  $T_{T_2}$ . Au delà de  $T_{T_3} = 357$  K le composé présente encore une faible aimantation ( $M_0 \simeq 0,015 \mu_B/\text{mole}$ ) qui disparaît lentement en approchant  $T_{T_4}$  (fig. 95). Nous avons enregistré de nombreux cycles d'hystérésis dans des champs allant jusqu'à 25 Koe, à des températures comprises entre 4,2 K et 520 K. Ils caractérisent les différentes phases rencontrées. Nous en avons reproduit quelques uns sur la fig. 96. Par ailleurs quelques clichés de résonance MOSSBAUER ont été enregistrés avec  $^{119}Sn$  comme noyau résonnant, au C.R.I.P. de Budapest (88, 172 à 174).

#### III.4.2. Etudes neutroniques de $Mn_3 Sn N$ entre $T_{T_3} = 357$ K et $T_{T_4} = 475$ K

Les diffractogrammes enregistrés à 388 K et 488 K sur les appareillages du C.E.N.G. ont été complétés par une étude à température variable sur le multicompteur à l'I.L.L.

Les intensités nucléaires reportées au tableau 42 sont légèrement en désaccord avec les intensités théoriques. Ceci pourrait résulter d'un déficit en azote  $\leq 5$  %, ce qui d'après la fig. 16 n'aurait qu'une faible importance sur les différentes phases magnétiques observées et leurs températures d'ordre. On peut supposer aussi qu'un très faible désordre intervient entre les sites de Mn et de Sn, et vu les signes opposés des longueurs de FERMİ de ces éléments l'effet global serait surtout visible sur les réflexions nucléaires faibles. Comme le laissent apparaître les clichés représentés sur la fig. 97 aucune réflexion supplémentaire n'apparaît, dans le domaine de température étudié.

Partant d'une maille quadratique élémentaire, la théorie des groupes permet de construire trois modèles différents dans la symétrie  $P 4/m m m$ .

Tableau 42

Intensités nucléaires calculées et observées dans  $Mn_3 Sn N$   
paramagnétique

h	k	l	$I_o$	$I_c$
1	0	0	0,01	0,005
1	1	0	45,3	43,77
1	1	1	14,1	15,9
2	0	0	1,27	1,32
2	1	0	0,02	0,02

$$R \approx 5,8 \%$$

De la représentation  $\Gamma_g^2$ , on tire un mode colinéaire selon l'axe 4, dont les vecteurs de base sont

$$v_g^2 = S_{1z} + S_{2z} \quad ; \quad v_g^{2'} = S_{3z}$$

Une résultante faible est justifiée si

$$v_g^2 \approx -v_g^{2'}$$

De  $\Gamma_g^4$  vient un mode à priori antiferromagnétique

$$v_g^4 = S_{1z} - S_{2z}$$

Comme  $S_{3z} = 0$ , la faible résultante ferromagnétique observée est non couplée aux moments localisés.

Le dernier modèle est issu de la représentation bidimensionnelle  $\Gamma_g^5$ . Les vecteurs de base sont au nombre de trois :

$$v_g^{5,1} = (S_{1x}, S_{2y}) \quad ; \quad v_g^{5,2} = (S_{2x}, S_{1y}) \quad ; \quad v_g^{5,3} = (S_{3x}, S_{3y})$$

Une combinaison linéaire quelconque de ces trois vecteurs ne donne pas en général un arrangement colinéaire ni une résultante magnétique presque nulle. Ce dernier effet ne peut être atteint que pour des angles particuliers des spins avec les axes. Le calcul des intensités magnétiques d'un cliché de poudre et la comparaison à l'expérience ne permettent pas de distinguer les mode selon  $\Gamma_g^2$  et  $\Gamma_g^5$  (lorsque la condition de faible ferromagnétisme est remplie). Les deux arrangements peuvent même être identiques à la direction

des moments près avec

$$V_g^2 \approx -V_g^{2'} \quad (\text{selon } oz) \quad \text{dans } \Gamma_g^2$$

et

$$V_g^{5,1} = V_g^{5,2} \approx -V_g^{5,3} / 2 \quad (\text{dans } xoy) \quad \Gamma_g^5$$

où

$$S_{1x} = S_{2y} = S_{2x} = S_{1y} \quad \text{et} \quad S_{3x} = S_{3y}$$

A partir du modèle colinéaire selon  $\Gamma_g^2$ , les valeurs

$$M(Mn_1^f) = M(Mn_2^f) = 1,5 \mu_B \quad \text{et} \quad M(Mn_3^f) \approx -2,47 \mu_B$$

conduisent au meilleur résidu cristallographique soit  $R \approx 1\%$ . Avec les valeurs moyennes raisonnables de  $1,32$  et  $-2,64 \mu_B$  respectivement aux sites 1,2 et 3 le résidu cristallographique reste très acceptable  $R \approx 4\%$  et une faible résultante ferromagnétique peut être justifiée. Les intensités calculées et observées font l'objet du tableau 43.

Tableau 43

Comparaison des intensités magnétiques calculées et observées à différentes températures et des moments magnétiques calculés

h	k	l	T = 378 K		T = 387 K		T = 420 K	
			I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>
1	0	0	1,3	1,4	1,33	1,5	0,8	0,9
1	1	0	3,5	3,9	5,8	5,63	2,9	3,4
1	1	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	1	0	4,0	3,1	4,5	4,4	3,7	2,7

$$M_{1,2} \approx 1,25 \mu_B$$

$$M_{1,2} \approx 1,32 \mu_B$$

$$M_{1,2} \approx 1,0 \mu_B$$

$$M_3 \approx 2,5 \mu_B$$

$$M_3 \approx 2,64 \mu_B$$

$$M_3 \approx 2,0 \mu_B$$

Les résultats obtenus à d'autres températures y figurent également. Signalons que SOLYOM (110) a fait une analyse de la symétrie magnétique dans le cadre de la théorie de LANDAU (108). Tous les modes ici présentés ont été également définis (174). Le dernier modèle (plan xoy) nécessite selon (110) un abaissement à la symétrie orthorhombique non observé expérimentalement. L'existence du champ hyperfin aux noyaux de  $^{119}\text{Sn}$  et des considérations de symétrie permettent à NAGY (174) de n'envisager comme nous mêmes, que le premier et le troisième mode.

### III.4.3. Etudes neutroniques de $\text{Mn}_3\text{Sn}$ N au dessous de $T_{T_2} = 237\text{ K}$

Les figures 94 et 95 montrent que l'inversion de l'aimantation détectée aux faibles champs, est accompagnée à  $T_{T_1}$  d'un changement progressif de l'évolution du rapport  $c/a$  qui jusqu'à  $T_{T_1}$  était constant. Par contre l'évolution des paramètres MOSSBAUER ( $H_i, \delta, \Gamma$ ) (fig. 99) mesurés aux noyaux d'étain (173) apportent quelques précisions supplémentaires quant à la nature des différentes transitions. Si le déplacement isomérique présente une variation monotone le(s) champ(s) hyperfin(s) caractérise très bien chaque phase. De telles variations de(s) champ(s) hyperfin(s) laissent supposer au niveau d'un atome non magnétique, de rapides variations de la répartition électronique environnante. Il y a certainement un bouleversement de l'anisotropie de répartition des électrons de conduction. Si les caractères principaux de ces phases magnétiques demeurent ( $c/a < 1$ , 2 champs hyperfins, faible composante magnétique), la diffraction neutronique doit permettre de suivre l'évolution "électronique" entre 0 K et 237 K.

En effet les diffractogrammes enregistrés à :

90 K - 105 K - 142 K - 160 K - 174 K - 178 K - 191 K - 217 K - 231 K à la longueur d'onde de  $\lambda = 1,11 \text{ \AA}$  puis avec  $\lambda = 2,026 \text{ \AA}$  à 103 K pour améliorer la résolution angulaire font apparaître des réflexions magnétiques faibles se rapportant à une maille magnétique de dimensions incommensurables avec la maille élémentaire.

#### Mode magnétique propagé par le vecteur $k$

Le vecteur de propagation  $k$  varie avec la température. Les mesures effectuées sur les diffractomètres de SILOE (C.E.N.G.) ont permis de dégager des règles d'extinctions importantes pour la détermination de l'ordre magnétique.

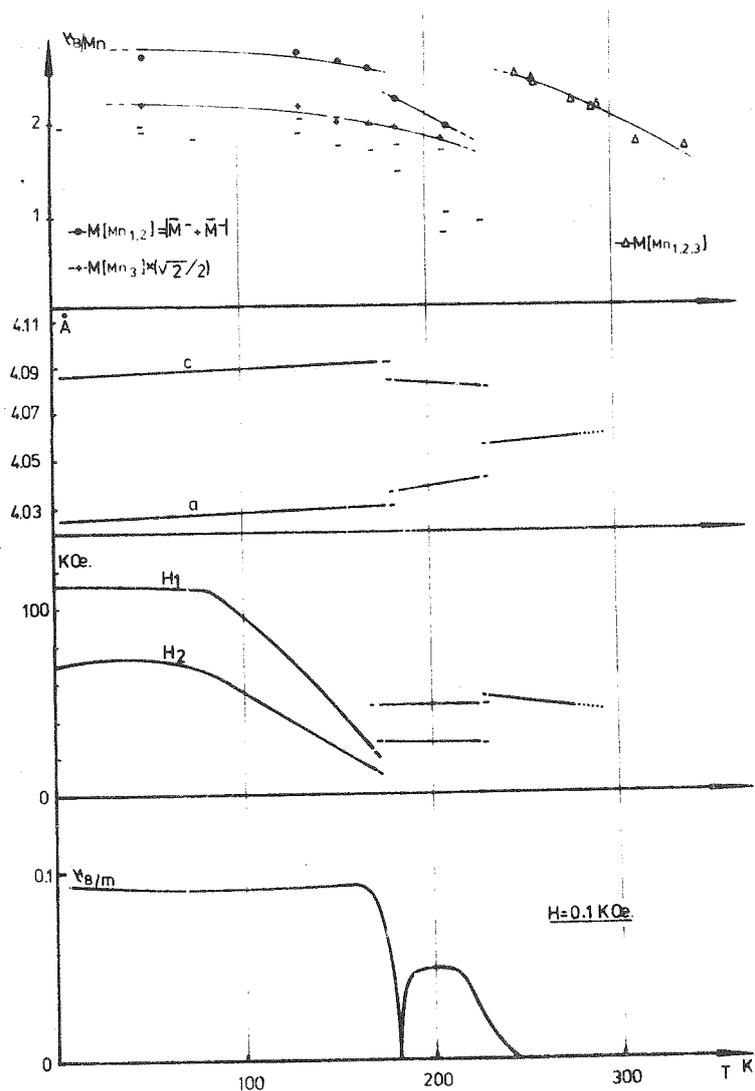


Figure 98 : Successivement de bas en haut :

- Courbe de l'aimantation sous  $H = 0,1$  Koe de  $Mn_3$  Sn N ( $T \leq 300$  K).
  - Evolution thermique des champs hyperfins (d'après NAGY).
  - Evolution thermique des paramètres cristallographiques (d'après BARBERON).
  - Evolution thermique des moments magnétiques mesurés par diffraction neutronique
- $\Delta$  : phase cubique, la structure magnétique est de symétrie triangulaire  
 $\bullet$  : amplitude du moment sur les sites  $Mn_{1,2}^f$  qui se décompose en - amplitude commensurable avec la maille élémentaire et  $\sim$  amplitude de la partie sinusoidale.  
 $+$  : amplitude du moment sur le site  $Mn_3^f$  multipliée par  $\sqrt{2}/2$ . Ce facteur permet de comparer les composantes  $M(Mn_3^f)_x$  à  $M(Mn_2^f)_x$  dont la résultante est proportionnelle au faible ferromagnétisme de  $Mn_3$  Sn N (voir figure 102).

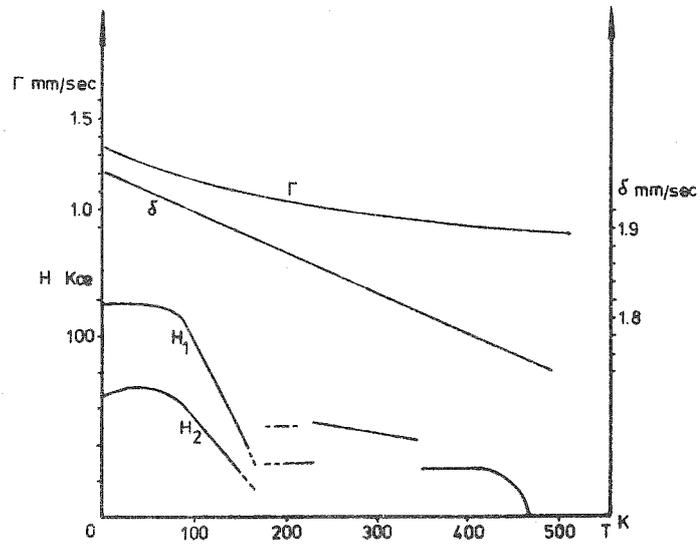


Figure 99 : Evolution thermique des paramètres mesurés par effet MOSSBAUER.  
 $\Gamma$ - largeur de raie,  $\delta$  - déplacement isomérique, H - champ hyperfin. (d'après NA(Y)).

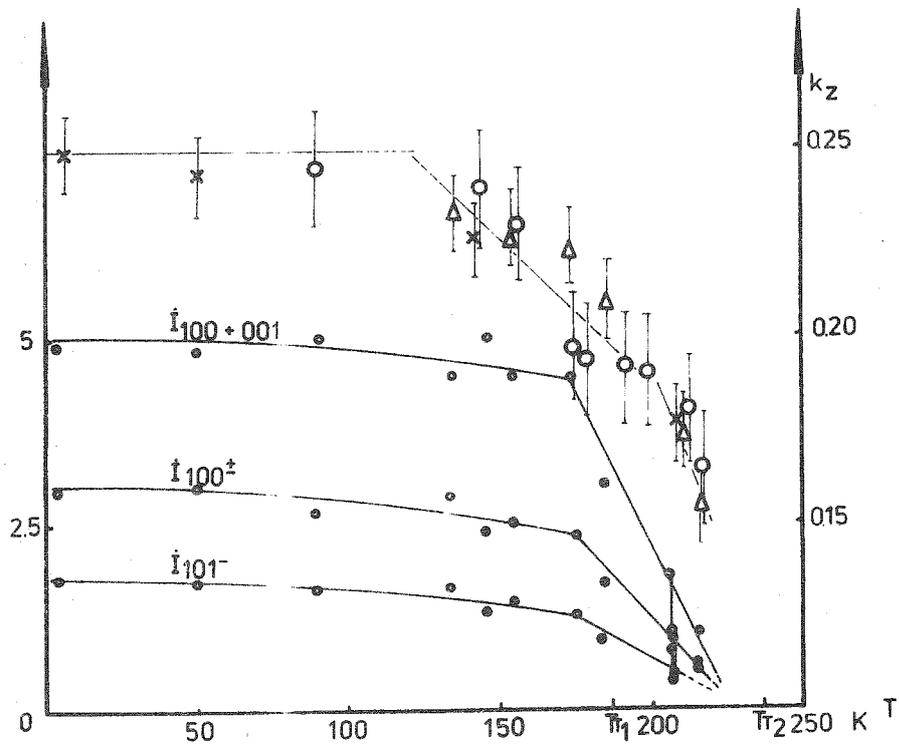


Figure 100 : Evolution thermique du vecteur de propagation de la partie sinusoïdale de la structure magnétique de basse température de  $Mn_3 Sn N$  (échelle de droite). En-dessous, figurent les évolutions de trois réflexions magnétiques de cette structure (échelle de gauche).

Les réflexions  $(000^{\pm})$ ,  $(1^{\pm} 00)$ ,  $(1^{\pm} 1^{\pm} 0)$  et équivalentes sont nulles, la première raie de surstructure magnétique rencontrée est  $(1 0 0^{\pm})$ . On trouve ensuite le doublet  $(1 0 1^{-})$  et  $(1 0 1^{+})$ . Le vecteur de propagation est longitudinal, de composantes  $k = [0, 0, k_z]$ . Les diffractogrammes montrent que  $(1 1 1^{+})$  et  $(1 1 1^{-})$ ,  $(2 0 0^{\pm})$ ,  $(0 0 2^{+})$  et  $(0 0 2^{-})$  sont indétectables voir nulles tandis que  $(2 1 0^{\pm})$  existe et probablement  $(2 0 1^{+})$ ,  $(2 0 1^{-})$ ,  $(1 0 2^{+})$ ,  $(1 0 2^{-})$  confirmant ainsi l'indexation. Le tableau 44 donne la valeur du vecteur de propagation  $k$  suivant la température, ainsi que les angles de Bragg expérimentaux et calculés. Un programme utilisant les moindres carrés (175) permet à partir des valeurs expérimentales de déterminer et affiner  $k$  et ensuite de fournir l'indexation.

Tableau 44

Valeurs du vecteur de propagation  $k$  et des angles de Bragg  
des satellites magnétiques dans  $Mn_3 Sn N$  à basse  
température

T(K)	$k_z$	$\theta_B (1 0 1^{-})$
4,2	0,25	21,7
50	0,24	21,75
135	0,235	21,7
155	0,22	21,75
172	0,21	21,85
186	0,20	21,9
210	0,18	22,2
230	0,16	22,3

L'évolution thermique du vecteur  $k$  et de l'intensité du satellite magnétique  $(1 0 1^{-})$  font l'objet de la fig. 100. Le vecteur  $k$  décroît lentement lorsque la température augmente et ce jusqu'à environ 140 K - 150 K, la décroissance est alors beaucoup plus rapide ensuite, monotone jusqu'à  $T_{T_2} = 237$  K où le composé devient cubique. Les valeurs extrapolées à 0 K et 257 K sont respectivement de  $k = 0,25$  et  $k \approx 0,15$  c'est à dire que la maille magnétique croît de quatre fois à six fois la maille élémentaire. (huit fois  $\approx k_z = 0,125$ )



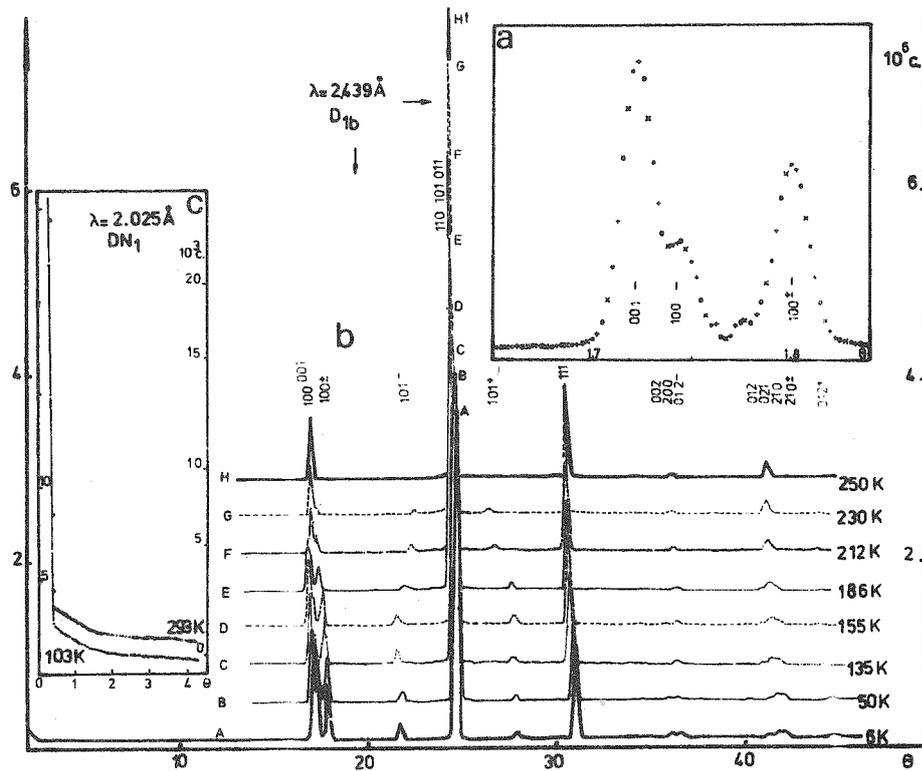


Figure 101 : a - Diffractogrammes neutroniques réalisés à l'I.L.L. par quatre déplacements successifs du multicompteur D1b pour affiner le profil de la raie (100) et  $101^*$ .  
 b - Diffractogrammes réalisés sur D1b à différentes températures.  
 c - Diffractogrammes réalisés au C.E.N.G. sur DN1 pour détecter le satellite magnétique  $(000^\pm)$

$\vec{H}$  est un vecteur de l'espace réciproque :  $\vec{H} = \vec{h} + \vec{k}$  où  $\vec{k}$  est le vecteur de propagation et  $\vec{h}$  un vecteur du réseau réciproque ;  $\Phi$  est une phase rapportée à une origine commune pour tous les spins,  $\Phi$  exprime le "décalage angulaire" entre les spins des différents sous réseaux de l'onde.

Les deux vecteurs orthonormés  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  définissent un plan qui selon son orientation par rapport à  $\vec{k}$  donne la forme géométrique de l'onde (hélixe, cycloïde, sinusoïde...).

Ecrivons un facteur de structure par exemple :

$$\vec{F} = \vec{F}(\vec{h} = \vec{H} - \vec{k}) = (\vec{u} - i\vec{v}) / 2 \left[ \vec{S} \exp \Pi i (1 + kz) (\exp \Pi i k \cdot \exp i \Phi_1 + \exp \Pi i h \exp i \Phi_2) + \vec{S}' \exp \Pi i (h + k) \exp i \Phi_3 \right]$$

avec  $\vec{k} = 0, 0, kz$ .

(I)

On tient ici compte de la symétrie de révolution qui regroupe les modules des spins selon  $S = |\vec{S}_1 \exp i \Phi_1| = |\vec{S}_2 \exp i \Phi_2|$  et  $S' = |\vec{S}_3 \exp i \Phi_3|$

De la règle d'extinction  $h + k = 2n$  il vient :

$$\vec{F} = (\vec{u} - i\vec{v}) / 2 \left[ \vec{S} \exp \Pi i (1 + kz) \exp \Pi i h (\exp i \Phi_1 + \exp i \Phi_2) + \vec{S}' \exp i \Phi_3 \right] = 0 \quad (II)$$

Il n'existe qu'une façon de justifier l'équation (II) soit la relation  $\Phi_1 = \Phi_2 + \Pi$ . C'est à dire que  $\vec{S}' = 0$  et  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sont antiparallèles dans le plan  $(\vec{u}, \vec{v})$ . En particulier nous n'avons pas de composante modulée sur le site  $Mn_3^f$ , le champ moléculaire résultant de l'environnement modulé est nul.

Le calcul montre que la solution ne peut être que sinusoidale (tableau 45). En fait le plan  $(\vec{u}, \vec{v})$  se réduit à la direction  $\vec{c}$ . Le tableau 46 donne à différentes températures les intensités magnétiques observées et calculées, les valeurs correspondantes des moments magnétiques. Vers les très basses températures  $kz$  tend vers la valeur 0,25, la spectrométrie MOSSBAUER montre deux champs hyperfins d'égale importance (173) très bien résolus jusqu'à plus de 100 K. Lorsque la température croît au delà,  $kz$  diminue, la périodicité de la maille magnétique augmente, les spectres MOSSBAUER se ressèrent, les champs diminuant jusqu'à  $T_{T_2} = 187$  K. Ces résultats ne sont pas incompatibles. Si l'origine des phases de la sinusoïde est voisine de  $z = 0$  il existe alors

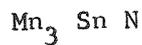
Tableau 45

Comparaison des modèles, hélicoïdal, cycloïdal et sinusoidal propagés par  $\vec{k} = [0, 0, k_z]$ , avec  $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$ . (T = 77 K)

h	k	l	I <sub>hélice</sub>	I <sub>cycloïde</sub>	I <sub>sinusoïde</sub>	I <sub>obs.</sub>
0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
0	0	1 <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0
0	0	1 <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	0	1,258	1,715	2,687	2,6
0	1	0				
1	0	1 <sup>-</sup>	1,429	1,936	1,396	1,58
0	1	1 <sup>-</sup>				
1	1	0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	1 <sup>+</sup>	1,305	1,410	0,802	0,75
0	1	1 <sup>+</sup>				
1	1	1 <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1	1 <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0

Tableau 46

Intensités magnétiques observées et calculées pour le mode sinusoïdal de



h k l	T = 50 K		T = 77 K		T = 140 K	
	$I_o$	$I_c$	$I_o$	$I_c$	$I_o$	$I_c$
0 0 1 <sup>±</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0 0 1 <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0 0 1 <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1 0 0 <sup>+</sup>	2,96	2,99	2,60	2,68	2,32	2,31
0 1 0 <sup>+</sup>						
1 0 1 <sup>-</sup>	1,71	1,76	1,58	1,39	1,28	1,28
0 1 1 <sup>-</sup>						
1 1 0 <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1 0 1 <sup>+</sup>	1,0	0,82	0,75	0,80	0,58	0,66
0 1 1 <sup>+</sup>						
1 1 1 <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1 1 1 <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0 0 2 <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0 0 2 <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2 0 0 <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0 2 0 <sup>+</sup>						
1 0 2 <sup>-</sup>	-	0,34	-	0,26	-	0,0
0 1 2 <sup>-</sup>	-	0,0	-	0,0	-	0,0
2 0 1 <sup>-</sup>	-	0,0	-	0,0	-	0,0
0 2 1 <sup>-</sup>	-	0,0	-	0,0	-	0,0
2 1 0 <sup>+</sup>	2,8	2,05	2,0	1,81	-	1,58
1 2 0 <sup>+</sup>						
2 0 1 <sup>+</sup>	-	0,0	-	0,0	-	0,0
0 2 1 <sup>+</sup>	-	0,0	-	0,0	-	0,0
1 0 2 <sup>+</sup>	-	0,15	-	0,14	-	0,0
0 1 2 <sup>+</sup>	-	0,0	-	0,0	-	0,0

deux types de sites d'étain qui selon oz ont respectivement

- quatre premiers voisins  $Mn_1^f$  (et  $Mn_2^f$ ) deux à deux parallèles (côtes respectives :  $z = + 1/2$  et  $z = + 3/2$ , en maille élémentaire)
- quatre premiers voisins  $Mn_1^f$  (et  $Mn_2^f$ ) deux à deux antiparallèles (côtes respectives :  $z = - 1/2$  et  $z = 1/2$ ).

Si l'origine des phases est située à la côte  $z = 1/2$ , donc sur un atome  $Mn_1^f$ , tous les atomes d'étain ont exactement le même voisinage magnétique. Par contre, lorsque  $k_z \approx 0,15$ , l'origine des phases de la sinusoïde sur les atomes  $Mn_{1,2}^f$  fait apparaître deux environnements aux atomes  $^{119}Sn$ . L'évolution thermique de  $kz$  et de cette origine peuvent expliquer l'allure des spectres MOSSBAUER. Un mécanisme de diffusion électronique résultant de la dynamique des électrons 3d dans le réseau a permis de justifier l'observation de deux champs hyperfins sur un site cristallographique unique dans le cas de séléniures semi-métalliques (179). La décroissance importante du champ hyperfin (fig. 98-c) liée à la délocalisation électronique en fonction de la température se traduit par l'augmentation de la périodicité magnétique, l'évolution des environnements de  $^{119}Sn$ . Cette distinction des sites d'étain ne peut être due au mode magnétique issu de  $\vec{k}_0 = 0,0,0$  qui ne peut différencier en aucune façon les environnements.

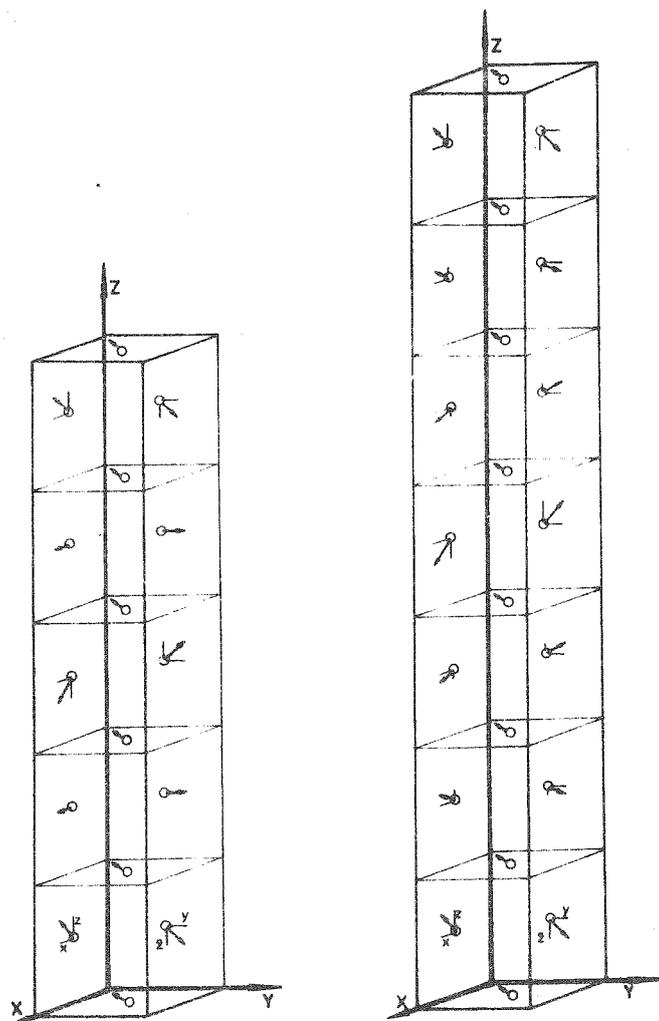


Figure 102 : Structure magnétique de basse température de  $Mn_3 Sn N$  ( $T \leq 237 K$ ). A gauche, le vecteur de propagation de la partie sinusoïdale du mode magnétique vaut  $\vec{k} = [0 0 0,25]$  ( $T \approx 50 K$ ), à droite  $\vec{k} = [0 0 0,125]$  ( $T \approx 237 K$ ).

Mode magnétique propogé par  $\vec{k}_0 = [0,0,0]$

Le bon pouvoir de résolution de l'instrument DLB de l'I.L.L. permet de connaître les contributions magnétiques à la réflexion composite (100), (010) et (001). La contribution magnétique aux deux premiers triplets est nulle, intense sur le dernier (fig. 101). A cause du facteur géométrique interne au facteur de structure, les spins ne peuvent être orientés selon 001. La résultante magnétique mesurée étant voisine de zéro, il s'ensuit que le système

$$\left. \begin{aligned} \vec{s}_1 - \vec{s}_2 - \vec{s}_3 &= 0 & (100) \\ -\vec{s}_1 + \vec{s}_2 - \vec{s}_3 &= 0 & (010) \\ -\vec{s}_1 - \vec{s}_2 + \vec{s}_3 &\neq 0 & (001) \end{aligned} \right\} \quad (III)$$

n'admet qu'une solution

$$\left\{ \begin{aligned} s_{1x} = s_{2y} = 0, \quad s_{1y} = -s_{3y}, \quad s_{2x} = -s_{3x} \quad \text{et} \\ s_{1z} = s_{2z} = s_{3z} = 0 \end{aligned} \right. \quad (IV)$$

Ici  $\vec{s}_{1,2,3}$  désigne les spins des sites 1,2,3 attachés au vecteur de propagation  $\vec{k}_0 = [0,0,0]$ ,  $s_{1x}$ ,  $s_{1y}$ ,  $s_{1z}$  etc... en sont les décompositions selon les trois axes.

Le doublet (101) et (011) ne se prête pas à une vérification certaine de (IV) la partie nucléaire y est trop intense. L'absence de contribution magnétique au groupe (002) - (200) - (020) confirme (III). La partie vectorielle de leur facteur de structure magnétique commun s'écrit :

$$\vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 = 0$$

La précision des mesures permet d'avancer un résultat similaire pour un même effet avec (111) et confirme (IV).

Le tableau 47 regroupe les intensités magnétiques et les moments magnétiques calculés à différentes températures. L'évolution de cette dernière variable est présentée avec celle de l'intensité d'un satellite magnétique à la figure 100.

Des deux configurations sinusoïdale et colinéaire on trouve les valeurs des moments à 50 K.

$$\left. \begin{aligned} M = 3,1 \pm 0,1 \mu_B \text{ sur } Mn_3^f \text{ et} \\ \text{au maximum } M = 2,7 \pm 0,2 \mu_B \text{ sur } Mn_1^f \text{ et } Mn_2^f. \end{aligned} \right\}$$

La fig. 102 représente la disposition en "éventail" du moment des sites 1 et 2, le moment au site 3, avec  $\vec{k} = [0,0,0.25]$  et  $\vec{k} = [0,0,0.166]$ .

Tableau 47

Intensités calculées et observées pour le mode propagé par

$$\vec{k}_0 = [0,0,0] \text{ sous } T_{T_2} = 237 \text{ K}$$

h	k	l	T = 50 k		T = 186 K		T = 212 K	
			I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>
0	0	1	4,8	3,8	3,5	3,1	2,7	2,7
1	0	0	0,0	0,01				
1	1	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0	0	2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0	0						
0	2	0						
1	0	2	6,13	6,9	5,3	5,6	5,0	5,0
0	1	2						
2	0	1						
0	2	1						
2	1	0						
1	2	0						

### III.4.5. Théorie des groupes

Au paragraphe III.4.2 nous avons donné les modèles déterminés par la théorie des groupes lorsque  $T > T_{T_3} = 357 \text{ K}$ . La symétrie est ici encore  $P 4/m m m$ . Dans ce groupe le centre de symétrie est équivalent à l'opérateur identité en ce qui concerne les relations de transformation des spins. C'est à dire que les représentations actives sont paires (caractère g) ; les modèles peuvent simplement découler de symétries plus basses telles  $P 422$  ou  $P 4 mm$ .

Ici les composantes des spins propagées par le vecteur  $\vec{k}_0 = [0,0,0]$  sont justifiables (dans la représentation  $\Gamma_g^5$  de  $P 4/m m m$ ) des relations  $S_{2x} = S_{1y} \approx -S_{3x} = -S_{3y}$ , autrement dit de la relation

$$v_g^{5,2} \approx -v_g^{5,3}$$

si on admet que le faible ferromagnétisme observé provient de ces composantes. Avec  $\vec{k}_0 = [0,0,0]$  le groupe  $Gk_0$  dont les représentations irréductibles viennent d'être analysées, a la pleine symétrie du groupe  $G_0 = P 4/m m m (102)$ . Cependant avec  $\vec{k} = [0,0,kz]$ , le groupe du vecteur  $\vec{k}$ ,  $Gk$  est  $P 4 m m$  qui peut aussi justifier le mode selon  $\vec{k}_0$ .

Le vecteur  $\vec{k}$  n'abaisse pas l'ordre du groupe des rotations (groupe ponctuel) seulement celui du groupe des translations de  $P 4/m m m$ , d'où  $G_k = P 4 m m$ . De  $P 4 m m$  il ne peut exister de mode uniaxial (sinusoïde) que des représentations unidimensionnelles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_4$ . Aucune composante n'est admise sur  $Mn_3^f$ , sur les deux autres sites on peut écrire :

$$\begin{aligned} V_2 &= S_{1z} + S_{2z} && \text{selon } \Gamma_2 \\ V_4 &= S_{1z} - S_{2z} && \text{selon } \Gamma_4 \end{aligned}$$

Seul le second vecteur est autorisé par les règles d'extinctions. Il est maximal si  $S_{1z} = - S_{2z}$

La configuration globale issue des vecteurs de propagation orthogonaux  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}$  est déterminé à partir des représentations irréductibles différentes  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$  du groupe  $P 4 m m$ . Ceci est en accord avec la théorie (102) du fait de l'orthogonalité des composantes des spins selon  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_0$  respectivement. Un hamiltonien d'ordre 2 ne comprend pas de termes de couplages entre les modes selon les deux vecteurs de propagation. Un tel hamiltonien construit à partir des vecteurs  $V^{5,2}$ ,  $V^{5,3}$  et  $V_4$  ne présente pas de termes classiques évidents.



## CHAPITRE IV

### MESURES MAGNETIQUES SUR LES COMPOSES $Mn_3 M X$

Outre les mesures magnétiques préparatoires ou de contrôles effectuées sur les installations du Laboratoire de Magnétisme et mis à notre disposition par Mr. R. LEMAIRE nous avons voulu connaître le comportement de ces composés sous des champs d'un ordre de grandeur supérieurs aux précédents (25 KOe  $\rightarrow$  150 KOe). Les mesures ont été effectuées au Service National des Champs Intenses (Dir. M.R. PAUTHENET) par la méthode d'extraction axiale, sur des bobines de BITTER (106,107) développant 5 MW. Les mesures sont reportées dans la première partie de ce chapitre. Ensuite nous analysons les résultats de susceptibilité magnétique, les mesures ayant été faites par tous nos collègues de l'E.R. 155, sur une balance paramagnétique automatique équipée pour les hautes températures. Une grande partie de ce travail expérimental est dû à P. L'HERITIER et sera publié ultérieurement (109).

#### IV.1. MESURES MAGNETIQUES EN CHAMPS INTENSES

##### IV.1.1. Résultats antérieurs

GUILLOT (60) et GIVORD (65) ont utilisé la technique des champs pulsés développée au Laboratoire du Magnétisme pour étudier la transition antiferromagnétique de  $Mn_3 Ga C$ , de composés faiblement substitués  $Mn_{3-x} Zn_{1+x} C$  et déficients  $Mn_3 Ga C_x$ . Leurs résultats en accord avec les autres mesures ont été confrontés aux résultats de diffraction des neutrons au chapitre (B-I).

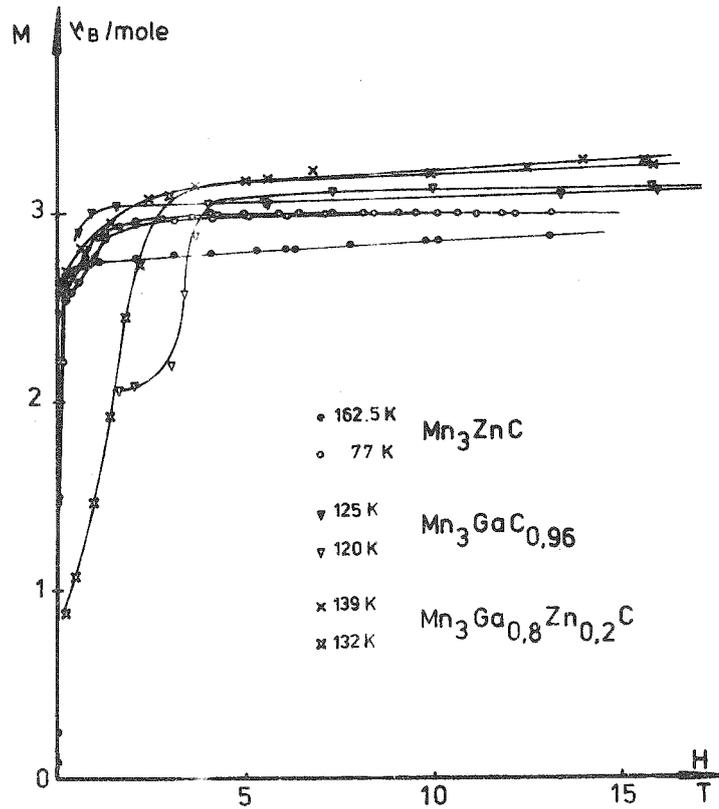


Figure 103 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour  $\text{Mn}_3\text{ZnC}$  (obtenues au S.N.C.I.) et pour  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0.96}$  et  $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{C}$  (d'après GIVORD).

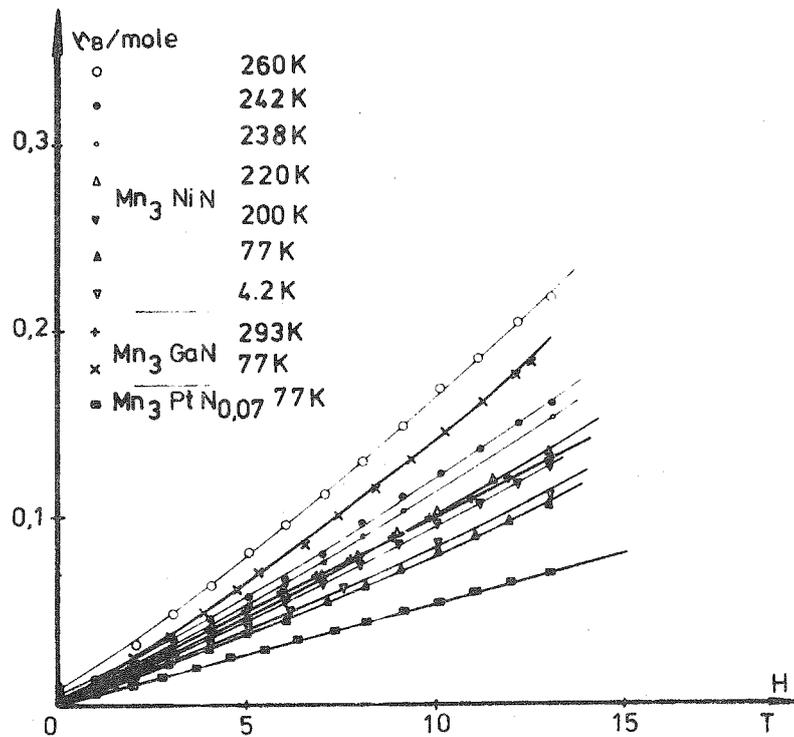


Figure 104 : Courbes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différents nitrures.

Par contre sur le même appareillage les tentatives (33) de saturation de l'aimantation de  $Mn_3 Cu N$ , composé quadratique, fortement anisotrope, conduit au moment extrapolé  $M = 1,26 \pm 0,01 \mu_B$  par môle à 77 K sous 150 KOe. On mesure là la partie ferromagnétique de la structure complexe déterminée aux neutrons (chapitre III de la partie B). Si l'échantillon est conducteur il faut craindre lors de l'application du champ, la naissance de courants de FOUCAULT dans les grains de l'échantillon lui-même pouvant sérieusement perturber la mesure. L'application de champs magnétiques statiques permet de parer à cet inconvénient. Dans toutes nos mesures les échantillons ont été gelés soit par de la colle ou de la glycérine pour s'affranchir des phénomènes possibles de rotations des grains.

#### IV.1.2. Mesures au S.N.C.I.

La technique des bobines résistives dites de BITTER bien développée au S.N.C.I. nous a permis d'atteindre les mêmes valeurs de champs magnétiques en continu (107).

Nous présentons dans l'ordre adopté précédemment, les résultats et les courbes d'aimantation tirées de ces mesures.

##### IV.1.2.a. $Mn_3 Zn C$

Le travail fort complet de GUILLOT et GIVORD n'a pas été repris mais nous présentons sur la fig. 103 les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué de  $Mn_3 Ga_{0,96} C$  à 120 et 125 K, de  $Mn_3 Ga_{0,8} Zn_{0,2} C$  à 132 et 139 K selon (65) et nos résultats concernant  $Mn_3 Zn C$  à 77 et 162,5 K. L'analogie est complète et reflète l'isotypie des structures. La courbe de l'aimantation obtenue dans l'état magnétique de basse température présente en approchant la valeur de la saturation un décrochement directement lié à l'angle  $\Phi$  d'inclinaison des spins  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sur l'axe  $\vec{c}$ . A 77 K on mesure  $M = 3 \pm 0,02 \mu_B$ /mole contre  $M' = 3,9 \mu_B$ /mole à 4,2 K par diffraction neutronique.  $M'$  est en fait la somme selon  $c$  des composantes ferromagnétiques, la résultante générale de tous les moments étant plus importante :  $M' \approx 7 \mu_B$ /mole. On montre ainsi que le champ magnétique n'agit pas sur l'arrangement antiferromagnétique des sites 1 et 2 (8f en maille magnétique). Pour des champs faibles les parois de Bloch se déplacent mais reste une certaine dureté liée à l'angle  $\Phi$  et qui peut correspondre à l'existence des parois étroites dues à l'arrangement "oblique" des sites 1 et 2.

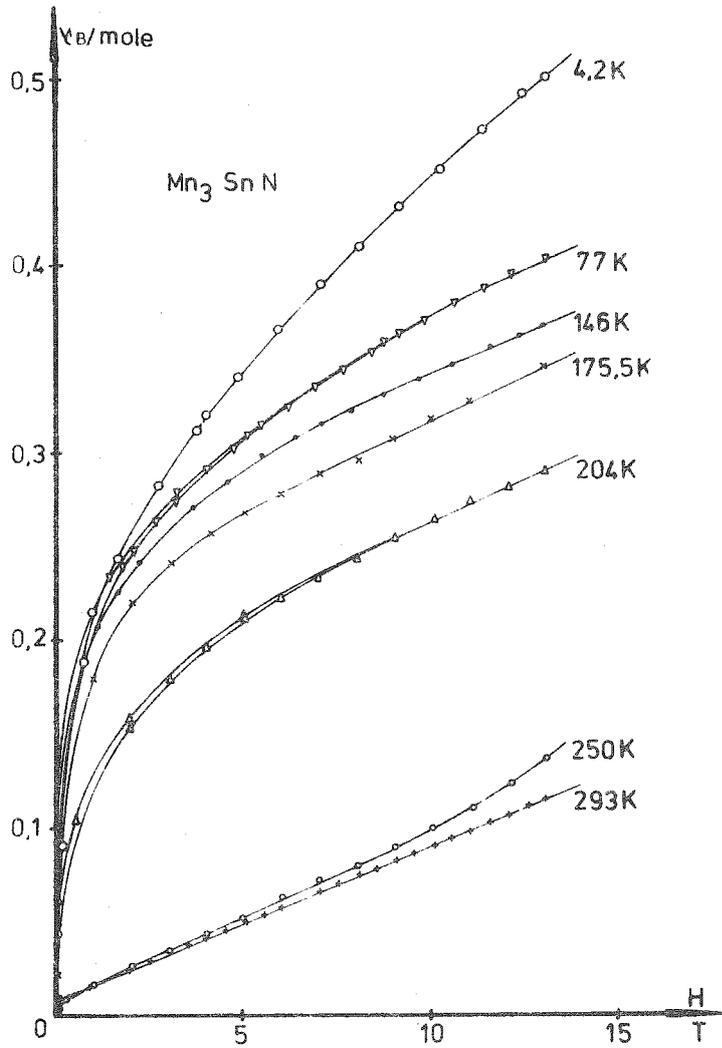


Figure 105 : Courbes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour  $Mn_3SnN$ .

La saturation est atteinte si  $H \approx 20$  KOe. La fig. 27 témoigne de cette dureté magnétique.

Dans l'état ferromagnétique on trouve  $M \approx 1 \mu_B / \text{Mn}$ , en assez bon accord avec les mesures neutroniques ( $1,3 \mu_B / \text{Mn}$ ).

IV. 1. 2. b. Mn<sub>3</sub> Ga N, Mn<sub>3</sub> Ni N, Mn<sub>3</sub> Sn N, Mn<sub>3</sub> Pt N<sub>0,07</sub>, Mn<sub>3</sub> Ag N (161 K)

Comme pour l'arrangement antiferromagnétique de la structure de Mn<sub>3</sub> Zn C, et la structure antiferromagnétique de Mn<sub>3</sub> Ga C, pour ces composés à structure antiferromagnétique triangulaire les champs magnétiques appliqués sont restés sans effet. Vu les températures d'ordre de ces composés les énergies d'échange sont en général importante, du même ordre de grandeur de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline qui entre en compétition avec la première lors des rotations. Ce sont précisément les composés Mn<sub>3</sub> Ni N et Mn<sub>3</sub> Ga N ayant les plus faibles points de transition de cette série ( $T_T \approx 290$  K), voient leurs courbes d'aimantation se cintrer lorsque le champ appliqué augmente (fig. 104). Nous avons mis à part sur la fig. 105 les courbes relatives à Mn<sub>3</sub> Sn N où nous retrouvons les caractéristiques différentes mises en évidence par des cycles d'hystérésis en champ moyen. (fig. 96)

IV.1.2.c. Mn<sub>3</sub> Ag N (T ≤ 77 K)

Ce composé présente aux basses températures une rotation partielle de sa configuration antiferromagnétique triangulaire (de  $\Gamma^4_g \rightarrow \Gamma^5_g$ ) alors que la composante "ferromagnétique" alignée selon  $[111]$  disparaît vers 55-60 K. C'est parmi les composés isotypes le seul cas d'une résultante magnétique importante puisqu'elle vaut  $M \approx 0,3 \mu_B / \text{Mn}$  à 4,2 K (chapitre B-II). Les cycles d'hystérésis obtenus avec des champs magnétiques moyens sont déjà singuliers (fig. 106). Nous présentons là le cycle normal exprimant l'évolution de l'aimantation avec le champ appliqué, mais aussi le cycle "rémanent" obtenu en champ nul et reporté en fonction du champ magnétique précédemment appliqué. Il s'ensuit que lorsqu'on inverse dans cette phase le champ magnétique le champ coercitif vrai est inférieur au champ coercitif "rémanent". Lorsque  $0 \leq H \leq 5$  KOe et  $T \approx 40$  K dans cette partie du cycle, l'aimantation devient négative si on applique un champ (inverse) puis positive si H redevient nul. Il y a "memorisation" du champ magnétique positif initial.

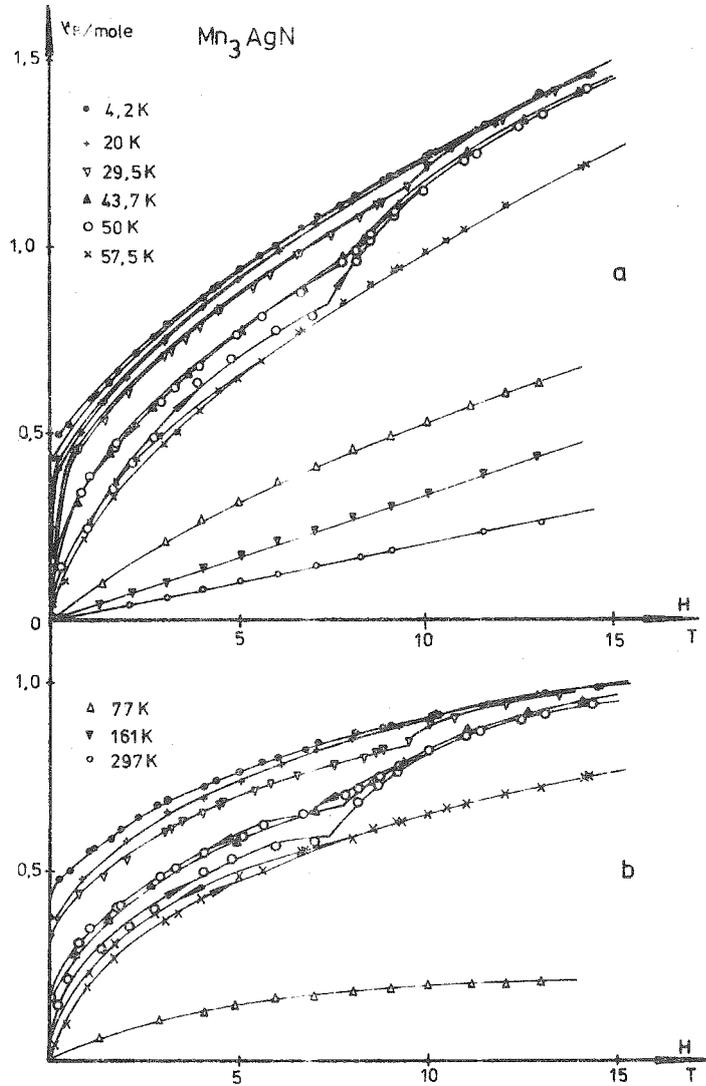


Figure 106 : a - Courbes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour  $Mn_3 Ag N$ .  
b - Courbes identiques auxquelles on a retranché un terme en H donné par le comportement du composé lorsqu'il ne présente pas d'aimantation spontanée ( $T \simeq 161 K$ ).

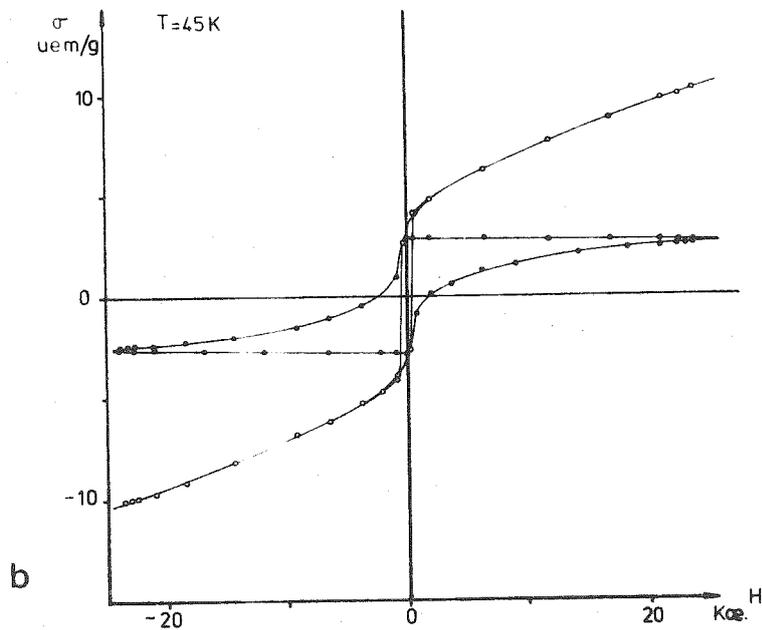
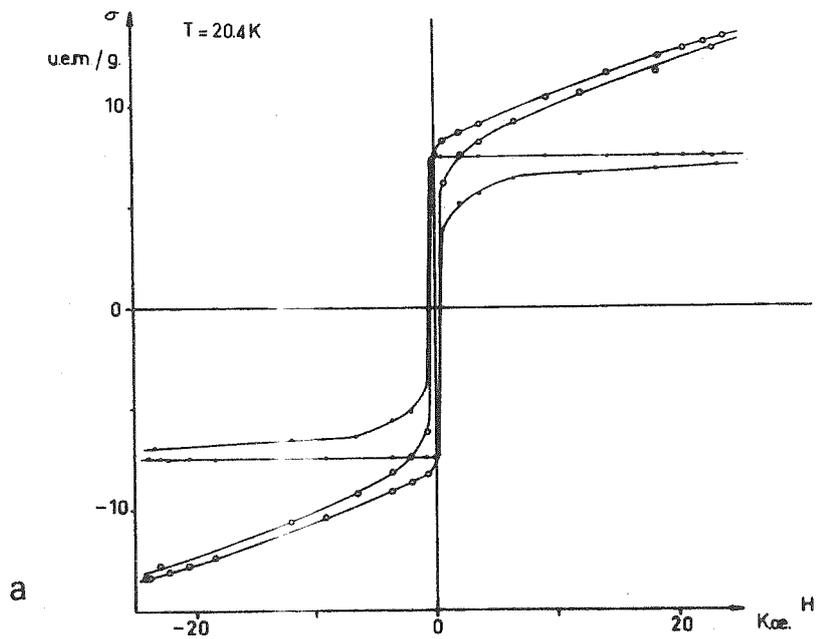


Figure 107 : Cycles d'hystérésis de  $\text{Mn}_3\text{AgN}$  en champs moyens et lorsque le composé présente une faible aimantation spontanée ( O ). Les cycles d'hystérésis indiqués en ( ● ) sont ceux de l'aimantation rémanente isotherme. (a-b-c).

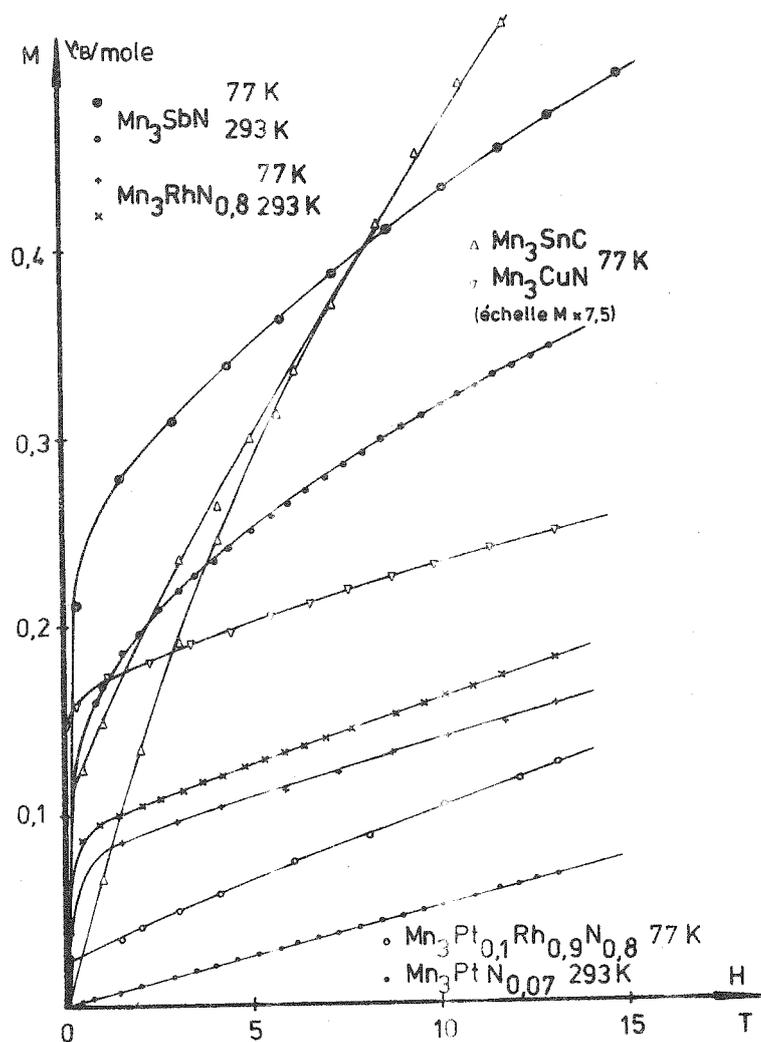
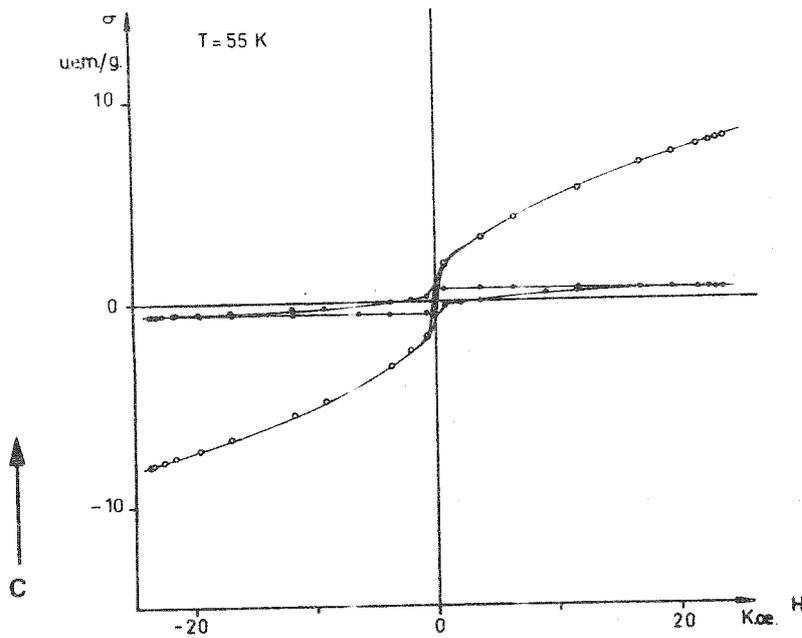


Figure 108 : Courbes d'aimantation en champs élevés pour les pérovskites étudiées au chapitre (B-III).

Les courbes de l'aimantation en fonction du champ sont reportées à la fig. 106-a pour différentes températures. Un changement de comportement variable avec le champ et la température intervient dans ces courbes. La fig. 106-b met mieux en évidence cette cassure ; on a tenté de retirer des courbes précédentes un terme linéaire (moyen) pouvant correspondre à la réponse de la partie antiferromagnétique. Si la loi d'évolution est de manière classique

$$M(H) = M_0 + \chi_{AF} \cdot H \quad (I)$$

les courbes de 106-b doivent correspondre à la saturation de la composante ferromagnétique. En fait la loi (I) est valable pour des phases colinéaires (179). G. FILLION a montré qu'il n'en est pas ainsi pour des structures non colinéaires (180), en particulier près du point d'ordre de la structure. Le champ coercitif  $H_c$  défini comme le champ inverse qui annule l'aimantation rémanente n'est pas forcément égal au champ d'inversion  $H_r$  qui retourne la structure. Les deux champs sont identiques si  $|H_r| \leq M_s / \chi$ . Dans le cas contraire  $H_c = M_s / \chi$  ( $M_s$  = aimantation spontanée  $\neq$  aimantation rémanente) et tend vers zéro si  $T \rightarrow T_T$ . D'après (180 - fig. 61)  $H_r$  peut être défini comme le champ correspondant à la "cassure" de la courbe d'aimantation des figures 106-a et b. Il est évident que des études sur les monocristaux sont absolument nécessaires pour aller plus en avant dans cette description. Pour  $Mn_3 Ag N$  aux basses températures l'énergie d'échange anisotrope est certainement d'un ordre de grandeur supérieur à ce qu'elle est pour  $Mn_3 Ni N$ . Selon les conclusions de l'étude du diagramme des carbures (chapitre B-I) des comparaisons de  $Mn_3 Cu N$  et  $Mn_3 Sn C$  (chapitre B-III) et de la rotation des systèmes antiferromagnétiques triangulaires (chapitre B-II) nous sommes avec  $Mn_3 Ag N$  dans le cas du changement d'axe de facile aimantation ( $[111] \rightarrow$  plan (111)). L'application d'un champ magnétique peut renforcer l'aspect axial de la structure et faire apparaître une susceptibilité  $\chi_{A.F.}$  antiferromagnétique, différencier  $H_r$  de  $H_c$ . La fig. 107 montre quelques uns des cycles d'hystérésis obtenus entre 4,2 K et 70 K. Les cycles de l'aimantation rémanente isotherme y figurent également.

#### IV.1.2.d. $Mn_3 Cu N$ , $Mn_3 Sn C$ (fig. 108)

Les courbes représentatives de l'aimantation de ces composés de structures isotopes traduit la superposition d'une aimantation spontanée et d'un terme  $\chi H$  de susceptibilité antiferromagnétique. L'ordre de grandeur des champs appliqués ne permet pas d'envisager la rotation des moments pour induire

des structures colinéaires.

Il en est de même avec les composés isotypes  $Mn_3 Sb N$ ,  $Mn_3 Rh N_{0,8}$  et  $Mn_3 Pt_{0,1} Rh_{0,9} N_{0,8}$  (fig. 108).

Dans ces derniers cas les valeurs de l'aimantation spontanée mesurée par extrapolation en champ nul sont en bon accord avec les résultats de diffraction neutronique, pour les moments portés par l'atome  $Mn_3$ . Les pentes des courbes d'aimantation reflétant l'antiferromagnétisme sont tout à fait comparables. Il n'y a pas d'hystérésis apparent, la substitution  $Sb \rightarrow Rh \rightarrow Pt$  fait disparaître progressivement le moment porté par le manganèse  $Mn_3^f$ .

## IV.2. ANALYSE DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE

### IV.2.1. Origines de la susceptibilité

Les courbes de susceptibilité peuvent être analysées en plusieurs contributions :

$$\chi(T) = \chi_{dia} + \chi_s + \chi_d + \chi_{VV} + \chi_{M.L.}$$

-  $\chi_{M.L.}$  est la contribution des moments localisés.

-  $\chi_d$  est le paramagnétisme des électrons d qui peut encore s'écrire

$$\chi_d = 2 N \mu_B^2 \frac{N_d(E_F)}{1 - U \cdot N_d(E_F)} \quad (II)$$

- N nombre d'AVOGADRO et  $N_d(E_F)$  est la densité d'états d au niveau de FERMI, U est un potentiel d'échange

-  $\chi_s$  est le paramagnétisme de PAULI des électrons s relié à la densité d'états s par :

$$\chi_s = 2 N \mu_B^2 N_s(E_F) \approx 3 \cdot 10^{-5} N_s(E_F) \quad (\text{u.e.m./mole})$$

Ce terme indépendant de la température est bien inférieur en général au précédent car  $N_d(E_F) \gg N_s(E_F)$ .

-  $\chi_{dia}$  : la susceptibilité diamagnétique est décomposable en  $\chi_L$  susceptibilité de LANDAU des électrons. On a  $\chi_L = -1/3 \chi_s$  et en la susceptibilité des couches internes  $\chi_{dia} = -N e^2 / 6 mc^2 \sum_i \langle r_i^2 \rangle$  qui est tabulée.

-  $\chi_{V.V.}$  susceptibilité de VAN-VLECK ou orbitale, variant peu avec la température, elle peut être importante pour les métaux de transition à bande d à demi-remplie

$$\chi_{V.V.} = 2 N \mu_B^2 \sum_{\substack{r \text{ occupé} \\ r' \text{ inoccupé}}} \langle n | 1 | n' \rangle / (E_n - E_{n'})$$

Son calcul complexe nécessite la connaissance de la structure de bande.

Les termes connus pour varier avec la température sont les deux premiers :

-  $\chi_{M.L.} = C / (T - T_c)$  : loi de CURIE-WEISS

-  $\chi_d$  s'écrit encore :

$$\chi_d = \chi_d^{\circ}(T) / (1 - E(T) \chi_d^{\circ}(T)) \text{ ou avec la formule de STONER} \quad (181)$$

$$- \chi_d^{\circ}(T) = 2 \mu_B^2 N_d(E_F) = \chi_d^{\circ}(0) \left( 1 + (\pi^2/6) (kT)^2 N_d \left( \frac{d^2 N_d}{dn^2} \right)_{E_F} \right)$$

Le terme entre crochets varie peu avec la température, il traduit l'élargissement  $kT$  de la distribution de FERMI.  $\chi_d$  varie surtout de par le terme d'échange  $E(T)$  qui peut faire apparaître une loi de CURIE-WEISS aux basses températures.

La connaissance de la structure de bande est absolument nécessaire pour interpréter correctement les courbes de susceptibilité dans des composés métalliques. Les calculs et l'expérience montrent que pour des composés à base de métaux de transitions cette structure révèle une multitude de pics et singularités particulièrement vers le niveau de FERMI. Pour des cas simples on peut se donner une forme de bande raisonnable (182) et traiter la susceptibilité en conséquence.

#### IV.2.2. Modèle simplifié

En considérant la partie localisée du magnétisme d'une part et les électrons de conduction d'autre part (182 à 185), usant du formalisme du champ moléculaire on peut écrire :

$$H = J^* M_e \qquad H = J^* M$$

$M$  est l'aimantation des états localisés,  $M_e$  celle des électrons libres,  $J^*$  une intégrale d'échange telle que

$$\mathcal{H} = - J s S$$

représente l'hamiltonien d'échange entre le spin  $s$  des électrons de conduction et  $S$  celui des ions. Alors  $J^* = J/2g N \mu_B^2$ . On suppose ici n'avoir qu'un seul

sous-réseau magnétique. L'état magnétiquement ordonné commande les équations

$$\begin{aligned} M_e &= \chi_e (H_0 + J^* \cdot M) \\ M &= (C/T) (H_0 + J^* M_e) \end{aligned} \quad (III)$$

$\chi_e$  étant la susceptibilité des électrons de conduction,  $H_0$  le champ magnétique appliqué,  $C$  la constante de CURIE des ions magnétiques. La susceptibilité totale s'exprime alors

$$\begin{aligned} \chi &= (M + M_e) / H_0 \\ &= \chi_e + C (1 + \chi_e J^*)^2 / (T - C \chi_e J^{*2}) \\ \text{ou encore } \chi &= C / (T - \Theta) + \chi_e \end{aligned} \quad (IV)$$

Il apparaît donc un terme constant  $\chi_e$  relatif aux électrons de conduction ( $\sim$  PAULI) et un terme de type CURIE-WEISS

$$\begin{aligned} \text{Alors } C &= C (1 + \chi_e J^*)^2 \\ \Theta &= nC = C \chi_e J^{*2} \end{aligned} \quad (V)$$

Il en résulte un coefficient de champ moléculaire indirect

$$n = \chi_e J^{*2}$$

#### IV.2.3. Analyse numérique de la susceptibilité

Les courbes de la susceptibilité magnétique ont été obtenues par nos collègues de l'E.R. 155 en particulier par P. L'HERITIER (109). L'appareillage utilisé est une balance automatique à autocompensation des forces développées et à impression des résultats numériques. Un four permettant d'atteindre plus de 1200 K est programmé en température (186).

En général la forme de la courbe  $1/\chi(T)$  en fonction de  $T$  est rarement une droite, la concavité vers le bas peut être plus ou moins marquée, l'extrapolation vers les hautes températures allant jusqu'à être horizontale (70).

En remarquant que la transition magnétique ordre-désordre est presque toujours du premier ordre et le composé cubique dans l'état paramagnétique nous interprétons l'allure de ces courbes selon une forme analogue à (IV), il n'existe alors qu'un seul type atome magnétique dans la maille. Cependant si deux types d'atomes magnétiques existent (ex  $Mn_4 N$ ) l'addition dans le modèle de FISCHER (184) d'interactions directes classiques selon le champ moléculaire aboutit encore à la forme (IV).

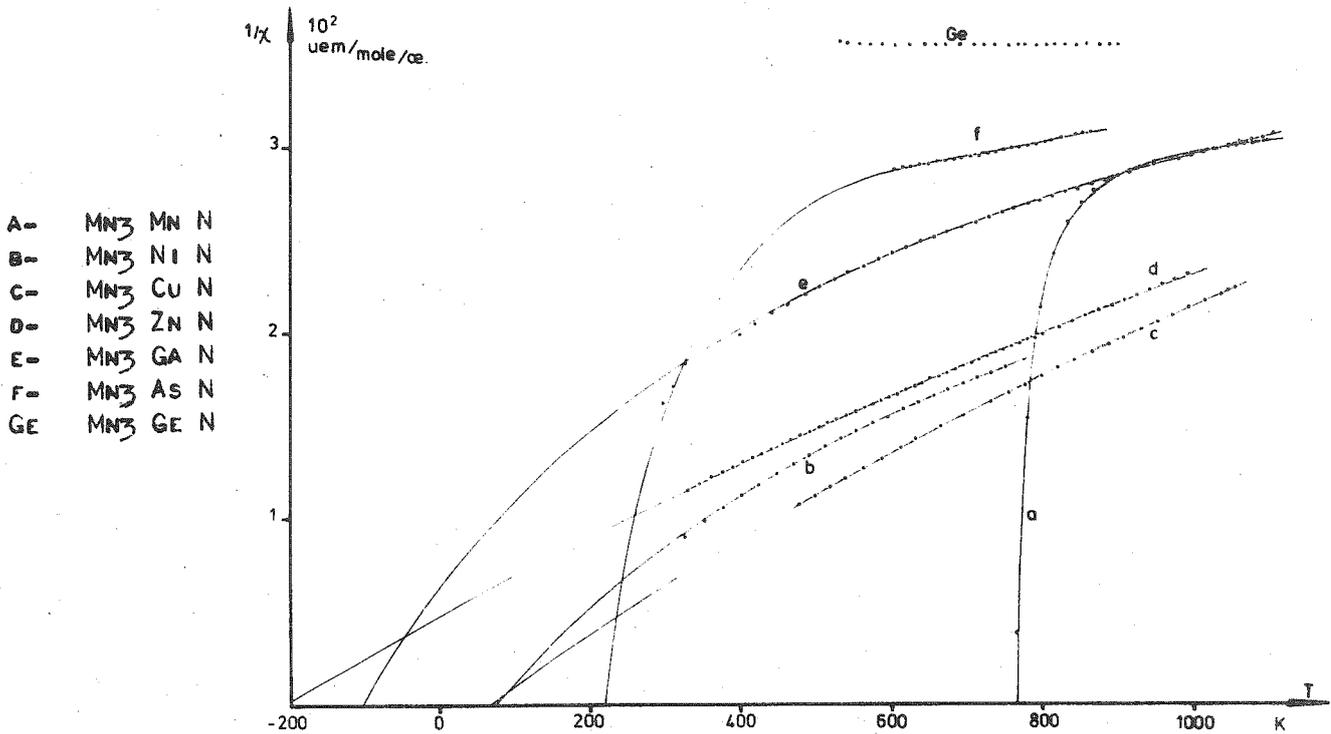


Figure 109 : Courbes inverse de la susceptibilité paramagnétique pour les nitrures pérovskites où M appartient à la première série des métaux de transition et au-delà. Les points sont expérimentaux et les lignes continues sont les courbes théoriques.

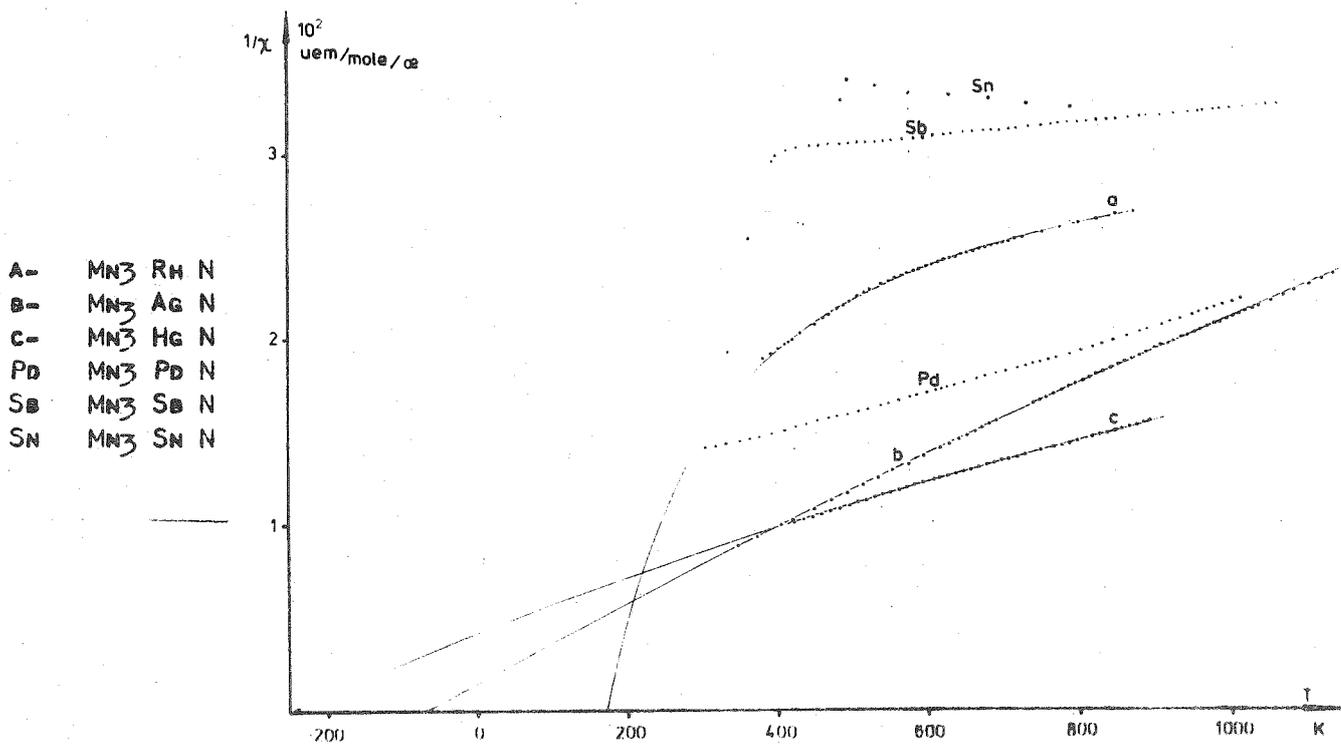


Figure 110 : Courbes inverse de la susceptibilité paramagnétique pour les nitrures pérovskites où M appartient à la deuxième série des métaux de transition et au-delà. Les points sont expérimentaux et les lignes continues sont les courbes théoriques.

Tableau 48

X	M	C	$\Theta$ (K)	$\chi_e$ ( $\times 10^3$ )	
N	Mn	0.049	765.4	3.18	
		0.059	748	2.95 (MEKATA)	
"	Ni	2.11	75	2.4	
"	Cu	3.42	58.4	1.05	
"	Zn	4.15	-206	0.9	
"	Ga	1.43	-117.1	2.06	
"	Ge			2.9	
"	As	0.15	200	3.2	
"	Rh	2.26	59.4	2.23	
"	Pd	9	-1200	0	
"	Ag	4.45	-67.5	0.57	
"	Sn	0.5	150	3	
"	Sb	0.15	100	3.3	
$N_x, x=0,07$	Pt			0.5	
		Hg	5.49	-250.2	1.65
C	Al	1.99	388.7	1.59	
	Zn	4.18	371	0.21	
	Ga	3.75	236.6	0.86	
	Sn	1.68	77	2.72	
X	$Cu_x Mn_{1-x}$ (x)	1.0	3.42	58.4	1.05
		0.9	2.34	163.2	1.71
		0.8	1.38	289.8	2.5
		0.6	0.725	406.4	2.75
		0.4	0.295	493	3.0
		0.2	0.065	600	3.06
		0.0 ( $Mn_4N$ )	0.049	765.4	3.18

Tableau 48 (suite)

X	Sn <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> (x)			
C	1.0	1.4	87.9	2.75
"	0.925	1.6	117	3.04
"	0.90	1.2	140.7	3.03
"	0.8	1.5	282.4	3.07
"	0.7	0.6	443.1	2.93
"	0.65	0.2	500.7	2.91
"	0.6	0.70	558	2.89
"	0.55	0.64	593.2	2.92

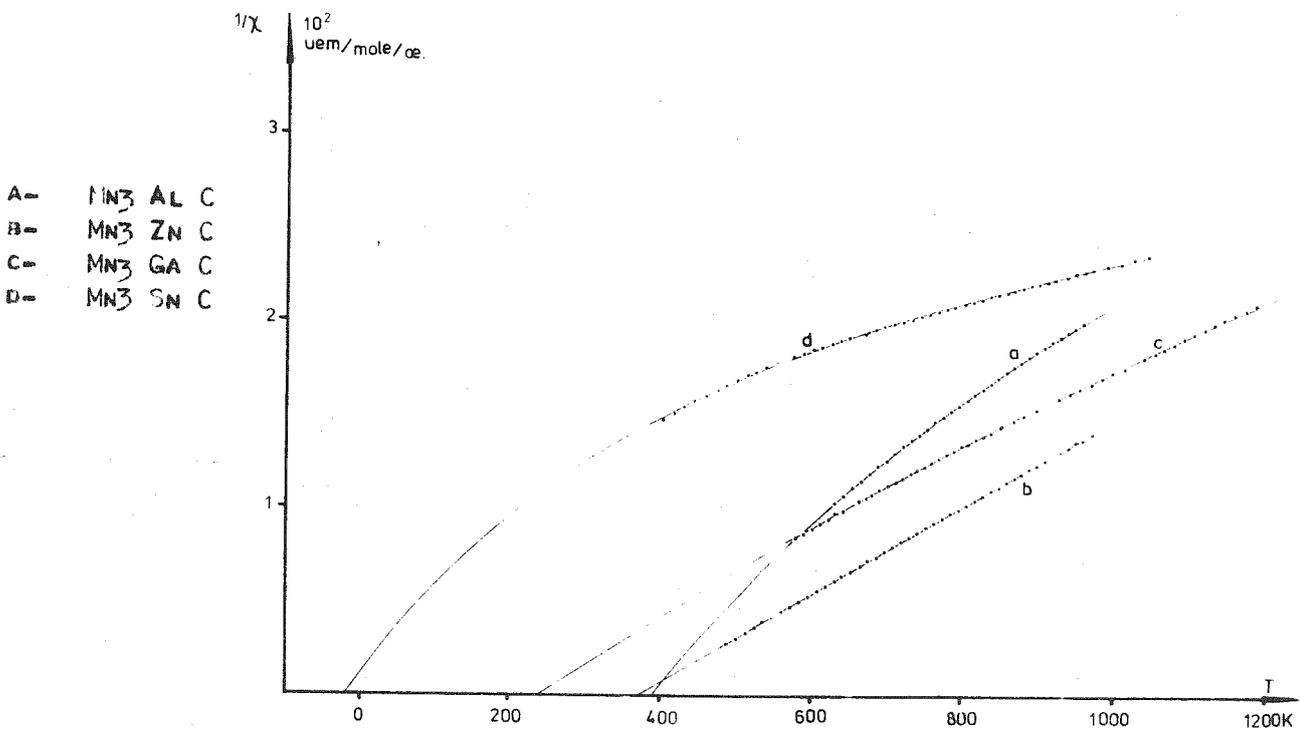


Figure 111 : Courbes inverse de la susceptibilité paramagnétique pour les carbures pérovskites. Les points sont expérimentaux et les lignes continues sont les courbes théoriques.

Alors dans l'analyse de la fonction  $1/\chi$  il devient difficile le travail scabreux de séparer l'effet de la partie constante du résultat de l'interaction de deux sous-réseaux. Les courbes représentatives de  $1/\chi(T)$  de  $Mn_4N$  et vers  $Mn_4C$  ont le même aspect, l'extrapolation (avec  $T$  croissant) est une horizontale peu au dessus du point de transition  $T_T$ . Dans le nitrure, les moments des sous-réseaux  $Mn^f$  et  $Mn^c$  sont antiparallèles et parallèles. La partie constante selon (IV) reste donc importante.

Pour analyser les susceptibilités inverses des pérovskites  $Mn_3^f M^c X$  nous avons écrit un programme à convergence assurée basé sur une méthode simplifiée. Elle permet de déterminer des valeurs approchées des constantes  $C, \Theta$  et  $\chi_e$  à partir de valeurs initiales peu précises. Mais le nombre d'itérations nécessaires grève lourdement le temps de calcul. Muni des valeurs approchées nous utilisons un second programme basé sur la méthode des moindres carrés (à rayon de convergence fini). Ce programme écrit avec la collaboration de R. SIEGFRIED détermine très rapidement un jeu de valeurs très acceptables pour les trois constantes, et trace les courbes expérimentales et théoriques.

Les figures 109, 110, 111 illustrent les résultats ainsi obtenus. Nous avons reporté dans le tableau 48 les trois termes de la décomposition de  $\chi$  ainsi obtenus.  $\chi_e$  représente la partie constante avec la température. Ensuite nous retranchons successivement  $2/3 \chi_s: (\chi_s + \chi_L)$  estimé d'après (187-188), la susceptibilité diamagnétique des couches internes  $\chi_{dia-i}$  calculée empiriquement comme la somme des contributions des divers éléments, et enfin  $\chi_{VV}$ .  $\chi_{dia,i}$  est calculé d'après les références (187 à 190), et en principe  $\chi_{VV}$  ne peut être définie précisément qu'à partir d'une structure de bande suffisamment détaillée. D'après la description sommaire de VI.2.1.  $\chi_{VV}$  dépend à la fois de la largeur de bande et de l'occupation relative de cette bande. CLOGSTON et coll. (191) montrent que pour les électrons d on a approximativement

$$\chi_{V.V.} \sim No Ni$$

où  $No$  et  $Ni$  sont respectivement le nombre d'états occupés et inoccupés de la bande. Signalons plusieurs articles intéressants les métaux de transitions (192-193). Pour déterminer un ordre de grandeur numérique de  $\chi_{V.V.}$  nous utilisons les résultats de PLACE et RHODES (194) qui ont déterminé la variation de  $\chi_{V.V.}$  en fonction de l'énergie de Fermi  $E_F$ , en particulier pour le système C.F.C. L'évolution de  $\chi_{V.V.}$  est calculée dans un modèle de bande rigide ; nous considérons alors l'arrangement métallique C.F.C. de  $Mn_4N$  et nous prenons une valeur de  $E_F$  comprise entre les déterminations voisines de GOODENOUGH (195)

et ASANO et YAMASHITA (196) pour  $\gamma$ -Mn. L'influence des substitutions métalliques  $Mn^C - M$  est traitée comme dans (192) à propos de Rh Sn<sub>2</sub>, Rh Si, Ni Cu, Cr-V... Sans accéder à une valeur théorique exacte nous estimons avoir ainsi un ordre de grandeur de  $\chi_{V.V.}$ . Par ailleurs il est vraisemblable que cet ordre de grandeur de  $\chi_{V.V.}$  ne varie pas de manière catastrophique lors des substitutions sur M dans  $Mn_3^f M^C X$ .

Le tableau 49 récapitule les différentes soustractions à  $\chi$  e permettant d'accéder à  $\chi_0^d$  qui est la susceptibilité de PAULI des électrons d.  $\chi_s$  et  $\chi_L$  calculés à partir des valeurs connues pour les différents éléments sont négligeables.  $C, \Theta$  et  $\chi$  e pour les carbures et les nitrures sont reportés aux figures 112 et 113. L'évolution en fonction du nombre d'électrons de valence  $n_V$  de M est très critique. Nous avons reporté également les caractéristiques correspondantes des solutions solides  $Mn_3^f Mn_{1-x}^C Cu_x^C N$  et  $Mn_3^f Mn_{1-x}^C Sn_x^C C$ . Malgré les réserves que nous avons faites au début de ce paragraphe sur ce mode de décomposition lorsque l'on introduit un sous-réseau magnétique supplémentaire la coincidence des différentes évolutions en fonction du nombre  $n_V$  d'électrons de valence est remarquable.

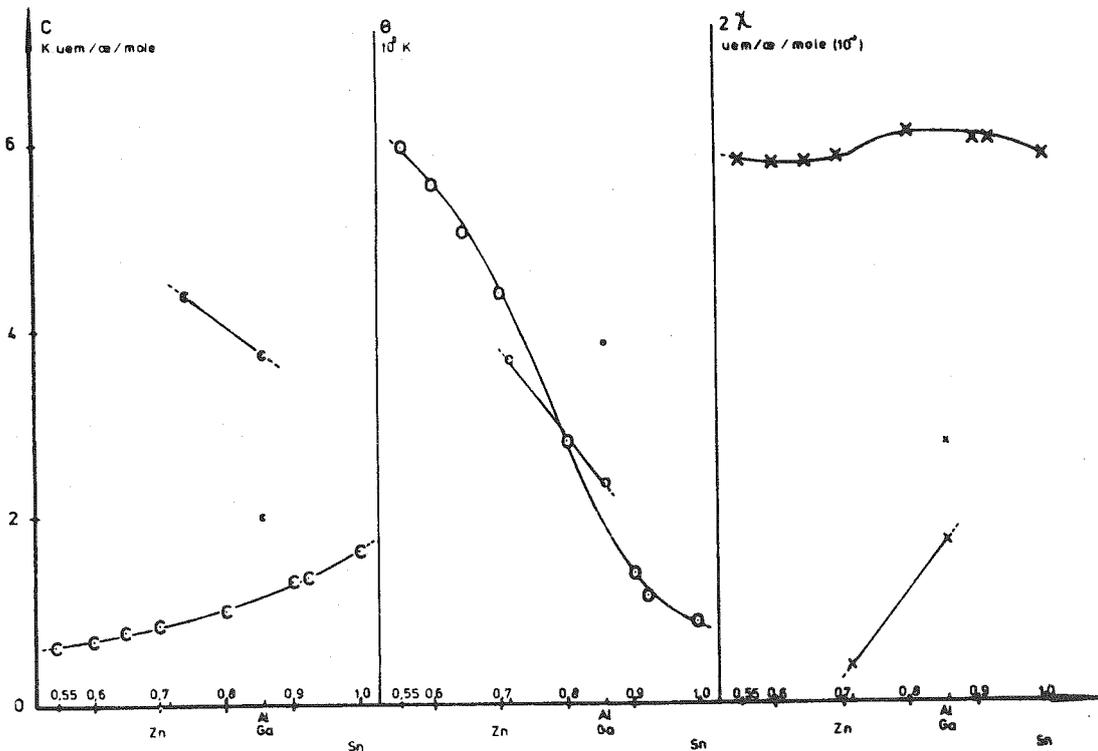


Figure 112 : Evolution avec M des paramètres phénoménologique  $C, \Theta$  et  $\chi$  e tirés des courbes de la figure 111 et pour la solution solide  $Mn_3 Mn_{1-x} Sn_x C$ .

Tableau 49

X	M	$\chi_e$	$\chi' = \chi_e - \chi_{dia} - \frac{2}{3}\chi_s$	$\chi_o^d = \chi' - \chi_{v.v.}$
N	Mn	3.18	3.24	2.72
"	Ni	2.4	2.46	2.12
	Cu	1.05	1.11	0.81
	Zn	0.9	0.95	0.68
	Ga	2.06	2.11	1.88
	Ge	2.9	2.95	2.75
	As	3.2	3.25	3.10
	Rh	2.23	2.30	1.98
	Pd	0	0	0
	Ag	0.57	0.64	0.39
	In	-	-	-
	Sn	3.5	3.07	2.93
	Sb	3.3	3.36	3.26
	Pt	0.5	0.58	0.28
	Hg	1.65	1.72	1.49
C	Al	1.59	1.65	1.15
"	Zn	0.21	0.27	0
"	Ga	0.86	0.92	0.69
"	Sn	2.72	2.79	2.65

#### IV.2.4. Interprétation

L'aspect magnétisme de bande est confirmé selon notre analyse. La fig. 114 représente l'évolution de  $\chi_o^d$  en fonction de  $n_v$ . On peut accéder à ce terme dans le cadre de la théorie des électrons libres à partir de  $\gamma$  coefficient de la chaleur spécifique électronique. Nous n'avons malheureusement pu développer cet aspect expérimental à Grenoble, et nous ne disposons que des résultats de BONNEROT (122) pour  $Mn_3 Ga C$ ,  $Mn_3 Ni N$  et  $Mn_3 Zn N$  (fig. 54).

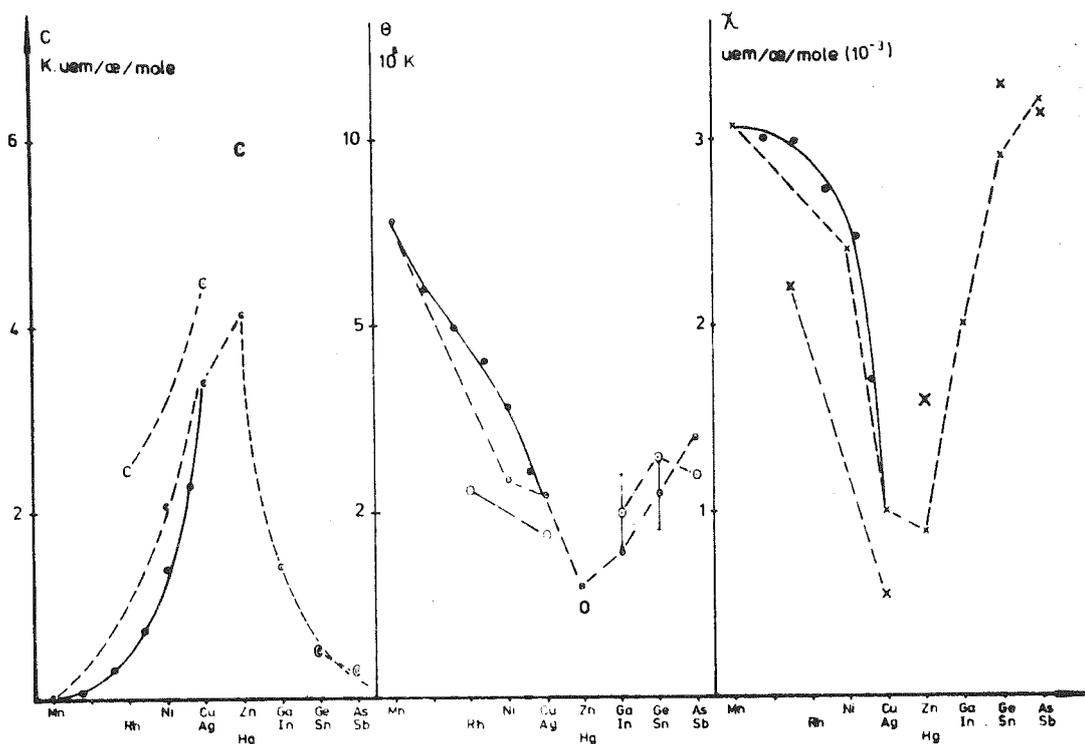


Figure 113 : Evolution avec M des paramètres phénoménologiques  $C$ ,  $\Theta$  et  $\chi_e$  tirés des courbes des figures 109 et 110 et pour la solution solide  $Mn_3 Mn_{1-x} Cu_x N$ .

On obtient pour ces composés trois valeurs  $\chi(\gamma)$  voisines, respectivement 260, 247 et 290  $10^{-6}$  uem/mole. La divergence violente constatée entre  $\chi(\gamma)$  et  $\chi_o^d$  provient certainement de ce que l'approximation des électrons libres est excessive, mais aussi d'une mauvaise interprétation expérimentale des courbes de susceptibilité avec (III). En introduisant le terme E(T) d'augmentation par échange de (II), particulièrement important dans les métaux de transitions où la densité d'état est irrégulière il vient :

$$C / (T - \Theta) + \chi_e = \chi(\gamma) / (1 - E(T) \chi(\gamma))$$

$$E(T) = (1/\chi(\gamma)) - (T - \Theta) / (C + (T - \Theta)\chi_e)$$

E(T) présente une singularité à  $T = \Theta - C/\chi_e$

En revenant aux figures 23,24,25 il apparaît que la température d'ordre magnétique dépend de  $n_v$ , ainsi que le moment magnétique extrapolé (fig. 6). Le terme d'échange est donc pour une bonne part d'origine s-d.

L'échange par les électrons de conduction (R.K.K.Y.) est donc responsable de la forme de la courbe " $\chi_o^d$ " en fonction de  $n_v$ . Si la théorie de l'électron libre était ici tout à fait acceptable, le terme d'augmentation par l'échange serait du même ordre de grandeur que celui du palladium ( $\approx 7,5$ ) qui a la plus grande valeur connue (190).

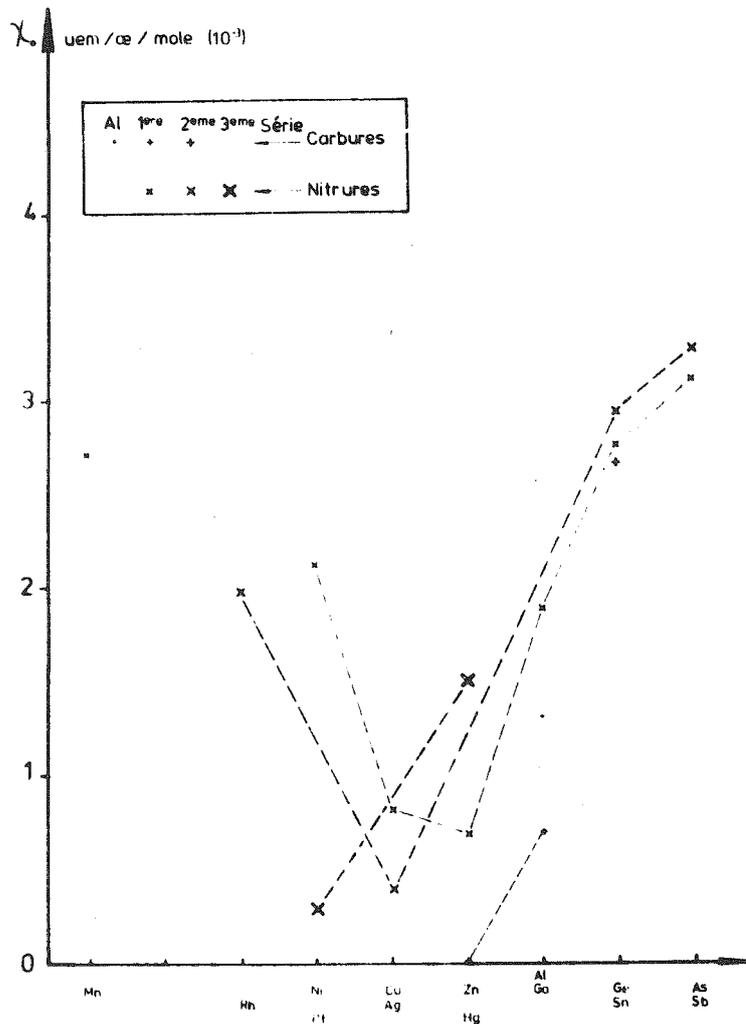


Figure 114 : Evolution avec  $M$  du paramagnétisme indépendant de la température (terme de PAULI) pour l'ensemble des pérovskites métalliques étudiées.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B

CHAPITRE I - Réf. (123) à Réf. (142)

CHAPITRE II - Réf. (143) à Réf. (156)

CHAPITRE III - Réf. (157) à Réf. (178)

CHAPITRE IV - Réf. (179) à Réf. (196)

- o - o - o - o -

ILLUSTRATIONS DE LA PARTIE B

CHAPITRE I Fig. 26 à Fig. 60

Tab. 2 à Tab. 20

CHAPITRE II Fig. 61 à Fig. 78

Tab. 21 à Tab. 27

CHAPITRE III Fig. 79 à Fig.102

Tab. 28 à Tab. 47

CHAPITRE IV Fig.103 à Fig.114

Tab. 48 à Tab. 49

CHAPITRE I

- (123) L.D. LANDAU  
Sov. Phys. 11, 545 (1937)
- (124) J. SOLYOM  
Physica 32, 1243 (1966)
- (125) J. SOLYOM  
Maggar Fizikai Fol. 18, 523 (1970)
- (126) J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART  
C.R. Acad. Sc. Paris 261, 458 (1965)
- (127) M. GUILLOT, R. PAUTHENET  
C.R. Acad. Sc. Paris 263, 527 (1966)
- (128) G. SHIRANE  
Acta Cris. 12, 282 (1959)
- (129) J.P. SENATEUR  
Communication personnelle
- (130) Mme. E. FRUCHART, G. LORTHIOIR, R. FRUCHART  
Mat. Res. Bull. 8, 21 (1973)
- (131) P.G. DE GENNES, P. LAFORE, J.P. MILLOT  
J. Phys. Chem. Sol. 11, 105 (1959)
- (132) T. HIHARA, M. KASAYA, Y. KOI  
J. Phys. Soc. Jap. 27, 329 (1969)
- (133) B.N. BROCKHOUSE, E.R. MORGAN  
Non publié (1954)
- (134) G. LORTHIOIR, Mme. E. FRUCHART, M. NARDIN, P. L'HERITIER, R. FRUCHART  
Mat. Res. Bull. 8, 1027 (1973)
- (135) C. KITTEL  
Phys. Rev. 120, 335 (1960)
- (136) C.P. BEAN, D.S. RODBELL  
Phys. Rev. 130, 1347 (1962)
- (137) K.A. GSCHNEIDER  
Sol. State. Phys. 16, 275 (1975)

- (138) J.A. RICODEAU, D. MELVILLE  
J. Phys. F. Metals Phys. 2, 337 (1972)
- (139) L. NEEL  
Ann. Phys. 5, 232 (1936)
- (140) N.J. POULIS, J.V. de HANDEL, J. UBBINK, J.A. POULIS, C.J. GORTER  
Phys. Rev. 82, 552 (1951)
- (141) L. PAL  
Acta Phys. Acad. Sc. Hung. 27, 47 (1969)
- (142) L. PAL  
K.F.K.I. 73-51 Hung. Acad. Sc. (1973)

CHAPITRE II

- (143) E. KREN  
Communication personnelle
- (144) D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, R. MADAR, G. LORTHIOIR, R. FRUCHART  
Sol. State Comm. 9, 1793 (1971)
- (145) E.F. BERTAUT, D. FRUCHART  
Int. J. of Magn. 2, 259 (1972)
- (146) E. KREN, G. KADAR  
Sol. State Comm. 8, 1653 (1970)
- (147) G. KADAR, E. KREN  
Int. J. Magn. 1, 143 (1970)
- (148) D. FRUCHART, E.F. BERTAUT, Mme. E. FRUCHART, M. BARBERON, G. LORTHIOIR,  
R. FRUCHART  
Proc. Int. Conf. Magn. Moscow IV, 572 (1973)
- (149) J.S. KOUVEL, J.S. KASPER  
Proc. Int. Conf. Magn. Nottingham 169 (1964)
- (150) J.S. KOUVEL, J.S. KASPER  
J. Phys. Chem. Sol. (1964)
- (151) R. PAUTHENET  
J. Phys. Soc. Jap. 17, 309 (1962)
- (152) H. HORNER, C.M. VARMA  
Phys. Rev. Lett. 20, 16, 845 (1968)
- (153) J. ASANO, J. YAMASHITA  
J. of Phys. Soc. Jap. 23, 4, 714 (1967)
- (154) J. YAMASHITA, S. ASANO, S. WAKOH  
J. App. Phys. 39, 2, 1274 (1968)
- (155) R. PERTHEL, G. ELBINGER  
Zeit. Für Ang. Phys., XIX, 4, 344 (1965)
- (156) J.D. SIEVERT  
Int. J. Magn. 3, 75 (1972)

CHAPITRE III

- (157) E.F. BERTAUT, D. FRUCHART, R. FRUCHART  
A.I.P. Conf. Proc. Part II, 5, 1355, C.D. Graham Ed. N.Y. (1972)
- (158) D. FRUCHART, R. MADAR, E. FRUCHART, R. FRUCHART  
Inf. Kern. Kerntechn. Nr 8 A 132630 (1973)
- (159) D. FRUCHART, P. WOLFERS  
Non publié
- (160) M. CYROT, C. LYON CAEN  
J. de Phys. 36, 253 (1975)
- (161) E.F. BERTAUT  
J. Phys. et Rad. 23, 460 (1962)
- (162) E.F. BERTAUT  
J. of App. Phys. 33, 3, 1138 (1962)
- (163) E.F. BERTAUT  
J. Phys. Chem. Sol. 30, 763 (1969)
- (164) LE DANG KHOI  
Communication personnelle
- (165) J.P. SENATEUR  
Communication personnelle
- (166) E. KREN  
Communication personnelle
- (167) L. PAL, E. KREN, G. KADAR, P. SZABO, T. TARNOSCZI  
J. App. Phys. 39, 538 (1968)
- (168) J.A. RICODEAU  
J. Phys. F : Met. Phys. 4, 1285 (1974)
- (169) N.S. IBRAINOV, R.N. KUZ'MIN  
Sov. Phys. J.E.T.P., 21, 70 (1965)
- (170) C.R. KANEKAR, K.P. RAO, V.U.S. RAO  
Phys. Lett. 19, 95 (1965)

- (171) J.G. STEVENS, L.M. BOWEN  
Moss. Effect Meth. Gruvernam, Plenum, N.Y. 5, 27 (1970)
- (172) J.P. SENATEUR, D.L. NAGY  
K.F.K.I. Budapest 72-63 (1972)
- (173) D.L. NAGY, J.P. SENATEUR, G.J. ZIMMER, T. LOHNER, I. BIBICU  
K.F.K.I. Budapest 73-42 (1973)
- (174) D.L. NAGY, G.J. ZIMMER, M. BARBERON, J.P. SENATEUR  
K.F.K.I. Budapest 73-43 (1973)
- (175) P. WOLFERS  
Thèse 3ème cycle, Université de Grenoble (1970) - Bibliothèque des  
programmes I.L.L. Grenoble
- (176) D. FRUCHART, P. WOLFERS, M. DANISH, M. BERTHET, L. SERVE, Note techni-  
que à paraître
- (177) F.F. BERTAUT  
C.R. Acad. Ac. Paris B268, 625 (1969)
- (178) J.R. REGNARD, J. CHAPPERT  
J. Phys. 34, 721 (1973)

CHAPITRE IV

- (179) R. PAUTHENET  
Ann. Phys. 3, 424 (1958)
- (180) G. FILLION  
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1974)
- (181) E.C. STONER  
Proc. Roy. Soc. London A154, 656 (1936)
- (182) F.I. ADJAMI, R.K. McCRONE  
J. Phys. Chem. Sol. 36, 7 (1975)
- (183) P.G. de GENNES  
J. Phys. et Rad. 23, 510 (1962)
- (184) G. FISCHER, A. MEYER  
Sol. State Comm. 16, 355 (1975)
- (185) M. MEKATA, J. HARUNA, H. TAKAKI  
J. Phys. Soc. Jap. 21, 11, 2267 (1966)
- (186) G. LORTHIOIR, P. L'HERITIER, M. BLOIN, R. FRUCHART  
Mise au point non publiée
- (187) C. KITTEL  
Introduction to Solid State Physics 4th. Ed. J. WILEY (1973)
- (188) J.M. ZIMAN  
Principles of the Theory of Solids Camb. Univ. Press (1972)
- (189) Y.G. DORFMAN  
Diamagnetism and the Chemical Bond, E. ARNOLD Ed.
- (190) C. JANOT  
Propriété Electroniques des Métaux et Alliages, Masson (1973)
- (191) A.M. CLOGSTON, V. JACCARINO, Y. YAFET  
Phys. Rev. 134 A650, 1282 (1964)

- (192) J.A. SEITCHIK, V. JACCARINO, J.M. WERNICK  
Phys. Rev. 138, A1, 148 (1965)
- (193) N. MORI  
J. Phys. Soc. Jap. 20, 8, 1383 (1965)
- (194) C.M. PLACE, P. RHODES  
Phys. Lett. 39, 2, 1282 (1968)
- (195) J.B. GOODENOUGH  
Phys. Rev. 120, 1,67 (1960)
- (196) S. ASANO, J. YAMASHITA  
J. Phys. Soc. Jap., 31, 4, 1000 (1971)



PARTIE C

DISCUSSION

CONCLUSION

DISCUSSION - CONCLUSION

CHAPITRE I

REVUE DES MODELES PROPOSES

I.1. Mn<sub>4</sub>N AVEC MEKATA et coll.

Différents auteurs s'appuient sur des modèles ioniques pour expliquer la configuration magnétique de Mn<sub>4</sub>N. Ainsi ZENER (44) suggère que l'azote reçoit trois électrons des Mn<sup>c</sup> voisins. Inversement WIENER (40), GUILLAUD (45), JUZA (46 à 48) proposent un transfert électronique en sens opposé. Après avoir déterminé la configuration magnétique par diffraction neutronique, TAKEI et coll. (41 à 43) s'en tiennent à ce dernier schéma. MEKATA (42, 119, 185) calcule la valeur du champ hyperfin anisotrope Han. et du gradient de champ électrique ( $\sim e^2 q Q/h$ ) au site Mn<sup>f</sup>. Il tient compte des résultats de diffraction neutronique avec  $M_I = M(\text{Mn}^c) \approx 4 \mu_B$ ,  $M_{II} = M(\text{Mn}^f) \approx -1 \mu_B$  et des hypothèses de TAKEI sur les états électroniques à savoir les charges

$$e_N = 3e, \quad e_I = e_{\text{Mn}}^c = -e, \quad e_{II} = e_{\text{Mn}}^f = 0.$$

Il suppose de plus que les deux variétés d'atomes de manganèse donnent un électron par atome à la bande de conduction.

Les résultats des calculs sont comparés avec ceux provenant de R.M.N. ; il y a un désaccord violent :

$$\text{Han. exp.} \approx 10 \text{ Koe}$$

$$\text{Han. calc.} = 103 \text{ Koe.}$$

$$(e^2 q Q/h)_{\text{exp.}} \approx -25 \text{ MHz,}$$

$$(e^2 q Q/h)_{\text{calc.}} = -135 \text{ MHz.}$$

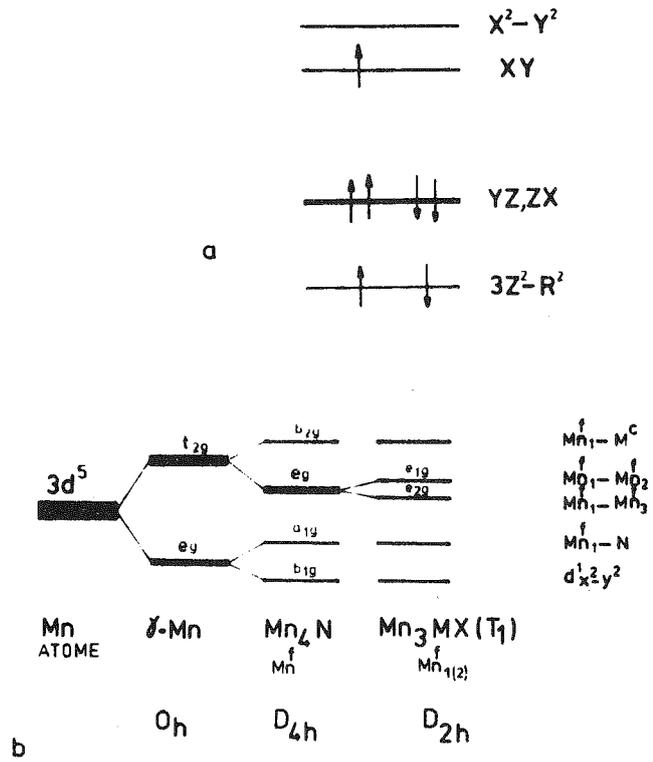


Figure 115 : a - Schéma ionique de MEKATA.

b - Décomposition par la symétrie du quintuplet orbital du manganèse depuis la configuration de l'atome libre jusqu'à celle des pérovskites déformées. Dans ce schéma, l'énergie des niveaux n'entre pas en compte pour  $Mn_4 N$  et  $Mn_3 M X$ .

TAKEI propose néanmoins un schéma énergétique de bande selon la direction simple  $\Gamma$ -X,  $[0\ 0\ 1]$  du cube. Du signe positif du champ hyperfin anisotrope, il déduit que l'orbitale dxy (ou  $dx^2-y^2$ ) est occupée par des électrons non appariés. En fait le schéma de bande dégagé est tout-à-fait comparable au modèle de WIENER (40) en ses conclusions. Figure 115.a. TAKEI constate que le champ transféré au noyau d'azote est positif, en conclut que l'orbitale  $d3z^2-r^2$  devrait être non complètement remplie, en contradiction avec son modèle. Il suggère alors que l'atome d'azote devrait être pratiquement neutre.

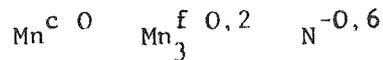
La grande analogie des résultats de spectroscopie MOSSBAUER et R.M.N. de  $Mn_4 N$ ,  $Mn_3 Ga C$ ,  $Mn_3 Zn C$ ,  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  est encourageante pour la recherche d'un modèle commun ; la détermination de l'état électronique des différents atomes prend toute son importance.

## I.2. ETAT ELECTRONIQUE DU METALLOIDE

Par rayons X, il est possible de déterminer le facteur de forme, mais comme tous les électrons participent à la diffusion, la mesure directe de l'importance des électrons de valence est en rapport avec leur nombre relatif. Ainsi pour tester l'hypothèse de WIENER, ELLIOTT (91) étudie le nitrure  $Fe_4 N$  par rayons X et conclut à l'état  $N^{-3}$ . A la même époque KURIYAMA (92) analyse sous plusieurs radiations, différents échantillons de  $Mn_4 N_x$  ( $x \leq 1$ ) et trouve une valeur comprise entre  $N^0$  et  $N^{-1}$ . Enfin BARBERON (78) par une méthode de zéro annule les contributions au facteur de structure des sites f et c dans la solution solide  $Mn_3^f Mn_{1-x}^c Ga_x N$ . Il mesure ainsi beaucoup plus précisément aux rayons X l'état de valence de l'azote soit  $N^{-0,67}$ .

La diffraction des électrons est bien plus sensible aux écarts de valence. NAGAKURA s'y spécialise pour l'étude des carbures et des nitrures. Il mesure  $C^{-1}$  pour le site octaédrique du carbone dans  $\beta$ - $Mo_2 C$  (197),  $N^{-3}$  et  $N^{-3/2}$  dans  $\epsilon$ - $Fe_2 N$  et  $\zeta$ - $Fe_2 N$  respectivement (93), réexamine  $Fe_4 N$  et tire une valeur  $N^{-1}$  plus voisine de celle de  $Mn_4 N$  (94) que selon ELLIOTT. Il revoit également les composés déficitaires en azote  $Mn_4 N_x$  ( $x = 1,0 - 0,98 - 0,96 - 0,95$ ) et mesure  $N^{-0,6}$  (95). Plus récemment NAGAKURA (198) affine le facteur de diffusion de l'azote dans  $Ni_4 N$  en utilisant plusieurs longueurs d'onde et détermine  $N^{-0,2 \pm 0,2}$ . Par ailleurs pour le nitrure de vanadium, on a déterminé la configuration  $V^{2,5} N^{-2,5}$  (199). Dans tous ces composés où le métal-loïde est dans un environnement octaédrique de métal, le caractère ionique plus marqué avec VN, est en général faible et semble diminuer avec l'augmentation du numéro atomique du métal.

La configuration électronique des nitrures pérovskites serait voisine de



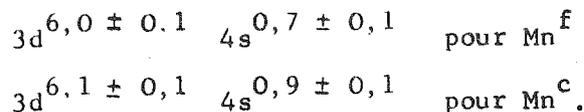
et aussi peu différente dans les carbures.

### 1.3. DETERMINATION DE LA CONFIGURATION A PARTIR DU DEPLACEMENT ISOMERIQUE

Bien que l'abaque de WALKER (200) ne soit pas exactement adaptée au cas des composés métalliques, il n'en reste pas moins que c'est la seule qui donne des valeurs réalistes de l'occupation des sous-couches. Ainsi MORIYA (201) mesure les paramètres déduit de l'effet MOSSBAUER et indique pour  $\text{Fe}_4\text{N}$  les configurations  $3d^{7,1} 4s^{0,9}$  pour  $\text{Fe}^{\text{c}}$ ,  $3d^{7,0} 4s^{0,7}$  pour  $\text{Fe}^{\text{f}}$ , en accord avec le transfert électronique. Les déplacements isomériques mesurés pour le site  $\text{Mn}^{\text{c}}$  des carbures pérovskites ( $\text{Mn}_3\text{GaC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{GaC}_{0,935}$ ,  $\text{Mn}_3\text{ZnC}$  dopés et de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaC}$ ) sont voisins de ceux rencontrés dans  $\text{Fe}_4\text{N}$  :  $\text{Fe}^{\text{c}} \quad \delta = 0,35 \pm 0,06 \text{ mm/s}$ .

Pérovskites	}	Etat paramagnétique :	$\delta < 0,45 \text{ mm/s}$ .
		" ferromagnétique :	$0,36 \leq \delta \leq 0,41 \text{ mm/s}$ .
		" antiferromagnétique :	$\delta \simeq 0,30 \text{ mm/s}$ .

L'évolution de  $\delta$  est continue à travers les diverses transitions. Celles-ci ne semblent donc pas directement liées à la délocalisation électronique. Plus la température s'abaisse et plus  $\delta$  se rapproche de la valeur adoptée pour le fer métallique :  $(\text{Fe}^{\text{++}}) - (\text{Fe}) = 1,28 \text{ mm/s}$ , le moment magnétique observé croît parallèlement. Vu la cohérence des facteurs de diffusion mesurés en I.b., la configuration s-d des pérovskites au manganèse (dans la structure colinéaire des solutions solides  $\text{Mn}_3^{\text{f}} \text{Mn}_{1-x}^{\text{c}} \text{Mn}_x^{\text{c}} \text{N}$ ) est voisine de :



Par ailleurs, MATSUURA (202) mesure le temps de relaxation nucléaire de  $^{55}\text{Mn}$  dans  $\text{Mn}_4\text{N}$ . Il en déduit que le processus de relaxation par l'intermédiaire des électrons de conduction est fondamental. Autrement dit, la bande 4s est complètement de conduction alors que les électrons 3d sont plutôt bien localisés.

Dans  $\text{Mn}_3\text{SnN}$ , le déplacement isomérique lié à  $^{119}\text{Sn}$  varie lui aussi d'une manière linéaire avec la température et n'est pas affecté par les transitions magnétiques ( $T_2$  à  $T_1$ ). Cette évolution correspond à une délocalisation des électrons

périphériques de l'étain lorsque la température croît. Le même phénomène a été observé avec  $Mn_3 Sn C$  pour les mêmes valeurs de . Dans le cas de l'étain on considère que les variations de déplacement isomérique sont dues directement à l'évolution de la configuration 5s : il n'y a pas d'effet dû aux électrons d et les effets indirects dus aux électrons p sont très petits. Pour les alliages d'étain et de métaux de transition on a mis en évidence un transfert des électrons de valence de l'étain vers les bandes d incomplètes du métal de transition (203,204). Ceci pourrait expliquer la plus faible valeur du moment magnétique du manganèse situé à la plus petite distance de l'atome d'étain dans  $Mn_3 Sn N$ . Comme le déplacement isomérique de  $^{121}Sb$  est directement reliable à celui de  $^{119}Sn$  dans des composés isoélectroniques, l'effet précédent serait donc plus marqué avec  $Mn_3 Sb N$  où on observe effectivement  $M (Mn_3^C) \approx 0,3 \mu_B$ . Il est possible également d'envisager dans  $Mn_3 Ge N$ ,  $Mn_3 Ge C$ ,  $Mn_3 As N$ , qui ont des paramètres cristallographiques plus petits, la formation de liaisons covalentes induisant une déformation de la maille (par rotation des octaèdres de manganèse) suite à l'abaissement d'énergie d'une orbitale liante.

En ce qui concerne l'influence des électrons de conduction du métal M, il est évident que des mesures quantitatives précises de résistivité ou d'effet HALL sont souhaitables ; les seules mesures qualicatives effectuées montrent des comportements divers à la transition. Ces discontinuités de résistivité accompagnant les transitions du premier ordre sont toujours inférieure à un ordre de grandeur, dans un sens ou dans l'autre. Pour  $Mn_3 Ga C$  la variation de  $\rho$  est directement proportionnelle à la variation thermique du paramètre cristallographique. Pour  $Mn_3 Cu N$  la résistivité diminue de moitié à la transition, pour  $Mn_3 Ga N$  elle triple lorsque T croît au-delà de la transition.

#### I.4. DIAGRAMME DE PHASE DE GOODENOUGH (50)

Ce diagramme interprète les propriétés extraordinairement diverses des composés de métaux de transition selon la nature localisée ou non des électrons responsables du magnétisme (205). L'aspect développé dans (50) intéresse les alliages interstitiels ou non et s'appuie largement sur les enseignements du schéma de SLATER-PAULING. Avec les notations classiques :  $J^{intra} \sim (U - U')$  intégrale interatomique liée à la règle de HUND,  $Wb \sim 2zb$  la largeur de bande, GOODENOUGH se place dans la situation  $U \sim Wb$  où les électrons 3d ont un caractère ambivalent. Ici U et U' sont les énergies coulombiennes relatives à l'addition d'un électron dans une orbitale à demi-remplies et vide respectivement, b est l'intégrale de transfert électronique indépendante du spin entre proches voisins (au nombre de z). Le diagramme de phase dépend essentiellement de trois paramètres : la température,  $n_1$  état

d'occupation des orbitales ( $0 \leq n_1 \leq 2$  pour d) et b qui représente les interactions entre atomes (électrons localisés) proches voisins sur un même sous-réseau de BRAVAIS. GOODENOUGH distingue deux cas spécifiques :  $n_1 = 1$  l'orbitale responsable du magnétisme est à demi-pleine, et  $n_1 = 1/2$  cas où l'orbitale éclatée par les liaisons internes en partie liante et partie antiliante, voit la première seule à demi-remplie. Dans le cas  $n_1 = 1$  et dans la limite des fortes corrélations, l'énergie magnétique est stabilisée par des interactions de superéchange :

$$\Delta E \sim - t_{ij}^2 / (U - Wb)$$

avec  $t_{ij}$  intégrale de transfert dépendant du spin.

Pour des orbitales à demi-remplies, le principe d'exclusion de PAULI ne permet de transferts électroniques qu'avec les spins antiparallèles, d'où stabilisation d'un ordre antiferromagnétique avec :

$$k T_N \sim Z J_{ij} S^2 \quad (160).$$

Dans le cas  $n_1 = 1/2$  et pour une bande doublement dégénérée, le principe d'exclusion de PAULI permet le transfert sans inversion du spin. L'échange intraatomique  $J_{ij}$  stabilise alors un ordre ferromagnétique avec :

$$k T_C \sim z b^2 (U - U') / U'^2 .$$

Pour d'autres valeurs de  $n_1$  des configurations complexes peuvent apparaître.

GOODENOUGH discute l'évolution thermique du modèle selon la position de  $n_1$  vis-à-vis des deux cas précédents ; il tient compte également de  $\nu$  : dégénérescence de la bande,  $\delta$  : paramètre de réduction de spin (transfert électronique aux états excités).

Pour le fer c.f.c. :  $\gamma$ -Fe, GOODENOUGH propose deux configurations : bas-spin  $e^4 t_2^3 s^1$  de basse température, et haut-spin  $e^3 t_2^4 s^1$  (et même  $e^2 t_2^{5+\epsilon} s^{1-\epsilon}$ ). Selon l'auteur c'est l'augmentation d'entropie magnétique (plus importante en situation haut-spin) et l'augmentation des intégrales U et U' avec la température qui stabilise rapidement la (les) seconde (s) configuration (s). Sur la figure 116, on voit que l'importance de U et U' est déterminante pour la position relative du niveau de FERMI. En général le paramètre cristallographique augmente avec la température, par conséquent U et U' diminuent alors contrairement à l'argumentation de GOODENOUGH. Sans accepter la justification physique proposée, nous reconnaissons la situation critique de la figure 116. L'introduction de l'azote dans la maille de  $\gamma$ -Fe conduit à  $Fe_4 N$ . La symétrie ponctuelle de  $Fe^c$  reste inchangée alors que  $Fe^f$  est directement placé pour former des liaisons avec l'azote. La symétrie locale est  $D_{4h}$  ; les orbitales  $e_g$  (cubique)

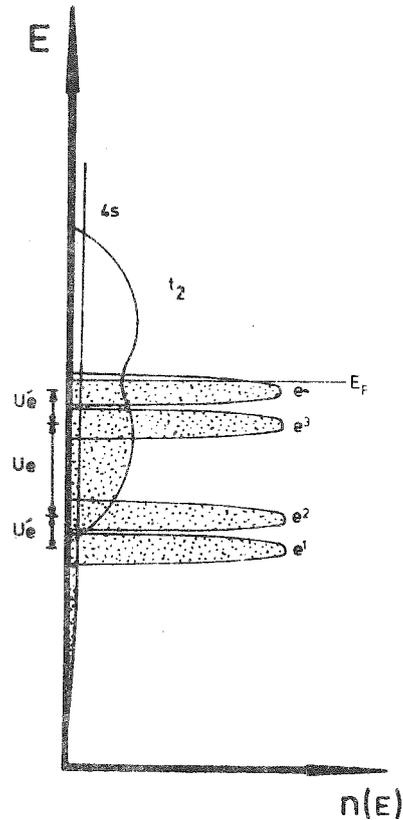


Figure 116 : Schéma de GOODENOUGH pour les niveaux d'énergie dans  $\gamma$ -Fe. La position du niveau de FERMÍ est critique entre les états haut-spin et bas-spin.

deviennent  $a_{1g}$  selon l'axe  $Fe^f - N$  et  $b_{1g}$  perpendiculaire à cet axe et située entre les  $Fe^c$ . Les trois orbitales  $t_{2g}$  (cubique) forment  $e_g$  dirigées vers les autres atomes  $Fe^f$  équivalents et  $b_{2g}$  selon les atomes  $Fe^c$ . Figure 115.b. La formation d'orbitales moléculaires avec l'azote correspond à un abaissement énergétique d'orbitales liantes  $Fe^f - N$  et assure à  $Fe^f$  une situation de bas-spin tandis que  $Fe^c$  conserve sa situation de haut spin :  $U_c > U_f$ . Figure 117. GOODENOUGH suggère que  $a_{1g}$  en résonance électronique avec les orbitales p de l'azote ne contribue pas au moment magnétique, seule l'orbitale liante  $\sigma$  formée entre  $Fe^f$  ; p et N : p est occupée contrairement à  $\sigma^*$ . N reste pratiquement neutre,  $b_1^1$  et  $b_1^2$  nettement séparés jouent le rôle de  $e^2$  et  $e^3$  dans  $\gamma$ -Fe. Figures 116 et 117. On a la configuration :

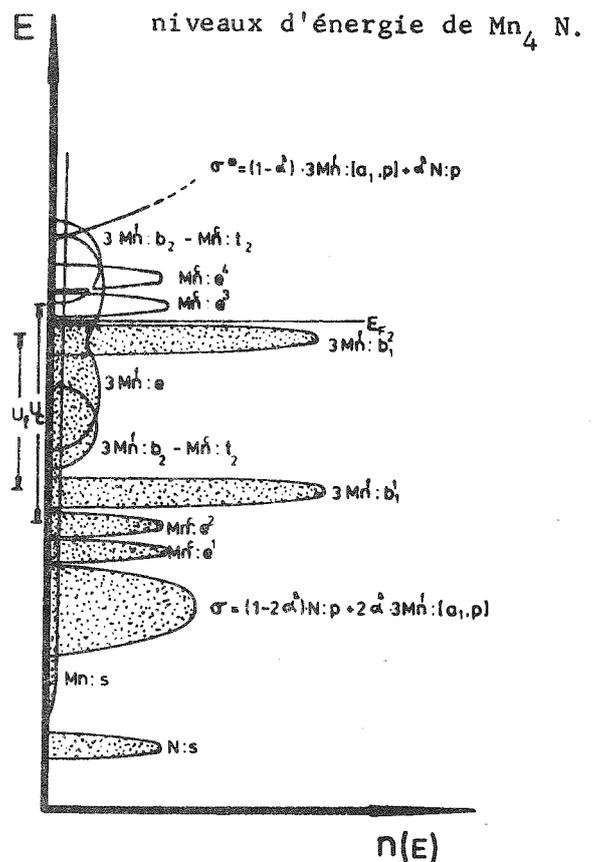
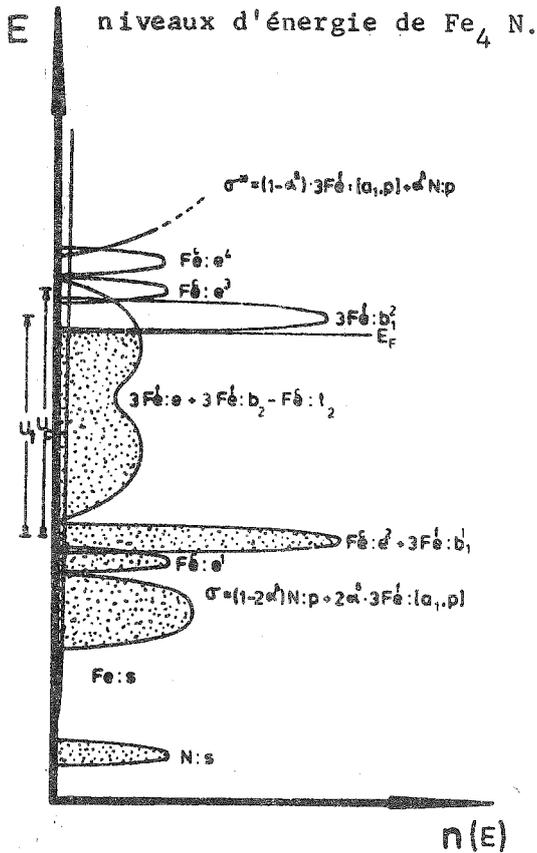
$$(a_1^0) b_1^1 b_2^{1+\lambda+\epsilon} e^{4-\lambda} s^{1-\epsilon} (p^1) \text{ pour } Fe^f$$

$$\text{et } e^2 t_2^{5+\epsilon'} s^{1-\epsilon'} \text{ pour } Fe^c$$

$$\text{d'où } \mu(Fe^f) \approx 2 \mu_B \quad \mu(Fe^c) \approx 3 \mu_B.$$

Figure 117 : Schéma de GOODENOUGH pour les

Figure 118 : Schéma de GOODENOUGH pour les



Pour  $\gamma$ -Mn, GOODENOUGH considère que l'extension radiale des orbitales d entraîne :

$$U_f (Mn) < U_f (Fe), \quad U_c (Mn) < U_c (Fe) \quad \text{avec encore } U_f < U_c.$$

Répercuté dans le cas de  $Mn_4N$ , ceci entraîne la situation de la figure 118. On note un maximum de densité d'états près de  $E_F$ , transposable encore dans la situation de  $\gamma$ -Mn (intermédiaire entre haut-spin et bas-spin :  $\mu(Mn) \approx 2,4 \mu_B$ ). Le schéma de  $\gamma$ -Mn n'est pas discuté par GOODENOUGH. L'existence d'une densité d'état non faible près de  $E_F$  est en contradiction avec les histogrammes calculées par ASANO et coll. (196) et ISHIKAWA (206) pour les alliages  $\gamma$ Fe - Mn.

Bien plus GOODENOUGH construit ensuite les diagrammes correspondants pour la série des nitrures et carbures pérovskites en partant du schéma dégagé à la figure 118. Les transitions magnétiques du premier ordre rencontrées sont déterminées par l'existence d'un paramètre critique  $a_0$  correspondant à un rapport  $b/U$  critique séparant deux phases magnétiques où les corrélations électroniques sont d'un côté fortes, de l'autre faibles. Il nous est apparu difficile de trouver un tel paramètre critique pour l'ensemble des nitrures et carbures pérovskites en tenant compte soit du nombre d'électrons de valence apporté par M, ou du rapport rayon atomique / paramètre cristallin. Par ailleurs, les différentes formes de courbes qualitatives de résistivité rencontrées ne permettent pas d'être justifiées dans le cadre d'une transition haut-spin  $\leftrightarrow$  bas-spin, un changement aussi radical des corrélations électroniques, qui plus est, tiendrait d'un schéma unique. GOODENOUGH s'est certainement appuyé sur les résultats de

spectroscopie MOSSBAUER pour attribuer un rôle magnétiquement nul à l'orbitale  $a_1$  qui ne forme pas de liaison  $a_1$  avec l'orbitale p du métalloïde. Dans  $Mn_3 Zn C$ , en effet les mesures du gradient de champ électrique indiquent une forte densité de charge selon l'axe Mn · C et une forte densité de spin selon le plan métallique perpendiculaire. Nous n'avons aucune preuve que cette situation est à généraliser pour les autres composés  $Mn_3 M X$ , ni qu'il n'y ait formation de sous-bandes  $\sigma$  et  $\sigma^*$  entre Mn et N. Ceci constitue un autre point contestable dans le schéma actuel. Si le recouvrement  $N : p - Mn^f : p$  est du même ordre de grandeur que celui de  $N : p - Mn^f : a_1$  vu les extensions radiales des orbitales et leur densité "électronique", il n'en reste pas moins que l'écart énergétique entre  $Mn^f : p$  et  $N : p$  est bien supérieur à celui entre  $Mn^f : a_1 - N : p = \Delta$ . Au total l'énergie de résonance électronique entre niveaux qui est proportionnelle à  $\Delta^{-2}$  favorise nettement les interactions  $Mn^f : a_1 - N : p$ .

### I.5. MODELE JARDIN-LABBE (207)

#### I.5.1. Champ cristallin

En phase cubique, le potentiel cristallin a la symétrie  $D_{4h}$ . Il est développé au second ordre suivant les puissances de  $\vec{r}(x,y,z)$  dans un modèle de charges ponctuelles en tenant compte des premier et second voisinages de  $Mn^f$ .

$$V = \sum_{i=1}^n q_i / |\vec{R}_i - \vec{r}| = V_0 + V_2$$

$q_i = q, q', q''$  charges effectives attribuées respectivement à M,  $Mn^f$  et X qui sont pour les deux voisinages positionnés en  $\vec{R}_1(x_1, y_1, z_1)$ . Si en symétrie cubique  $V_0 = V_2 = 0$ , il n'en est plus de même ici

$$V_0 = -(4e/a)(\sqrt{2} q + 2\sqrt{2} q' + q'').$$

$$V_2 = -e(2\sqrt{2}/a^3)(q - q' - 2\sqrt{2} q'')(x^2 + y^2 - 2z^2).$$

Ce dernier terme lève partiellement la dégénérescence des niveaux d. Les énergies des différents niveaux sont données par les intégrales d'interaction symétriques

$$\int \phi_i H \phi_i$$

avec  $H = -eV$ ,  $\phi_i$  fonction d'onde. Il vient trois niveaux :

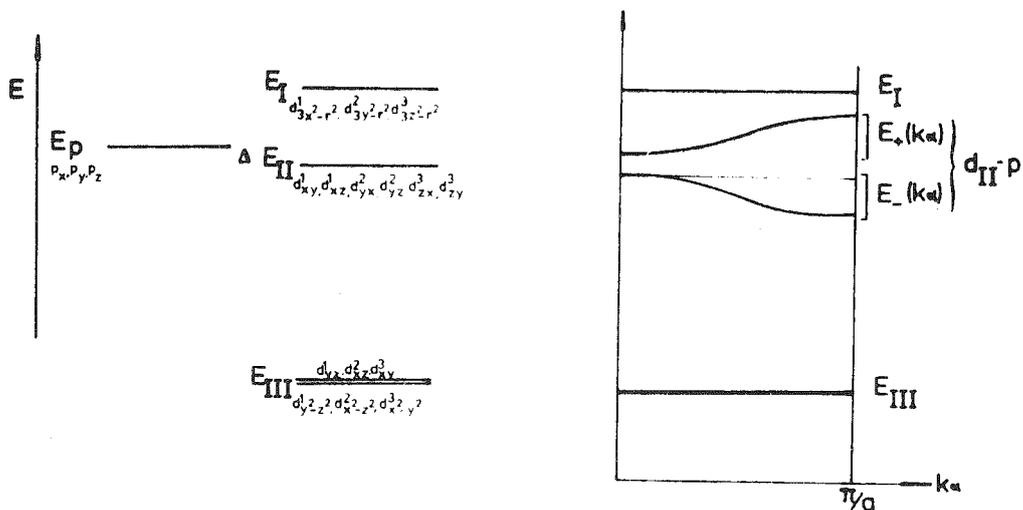


Figure 119 : Schéma de LABBE et JARDIN pour les niveaux du manganèse  $Mn^{2+}$  dans le cas d'un fort champ cristallin. A gauche sont représentées les orbitales et leurs positions relatives, à droite l'hybridation  $p-d_{II}$  est figurée.

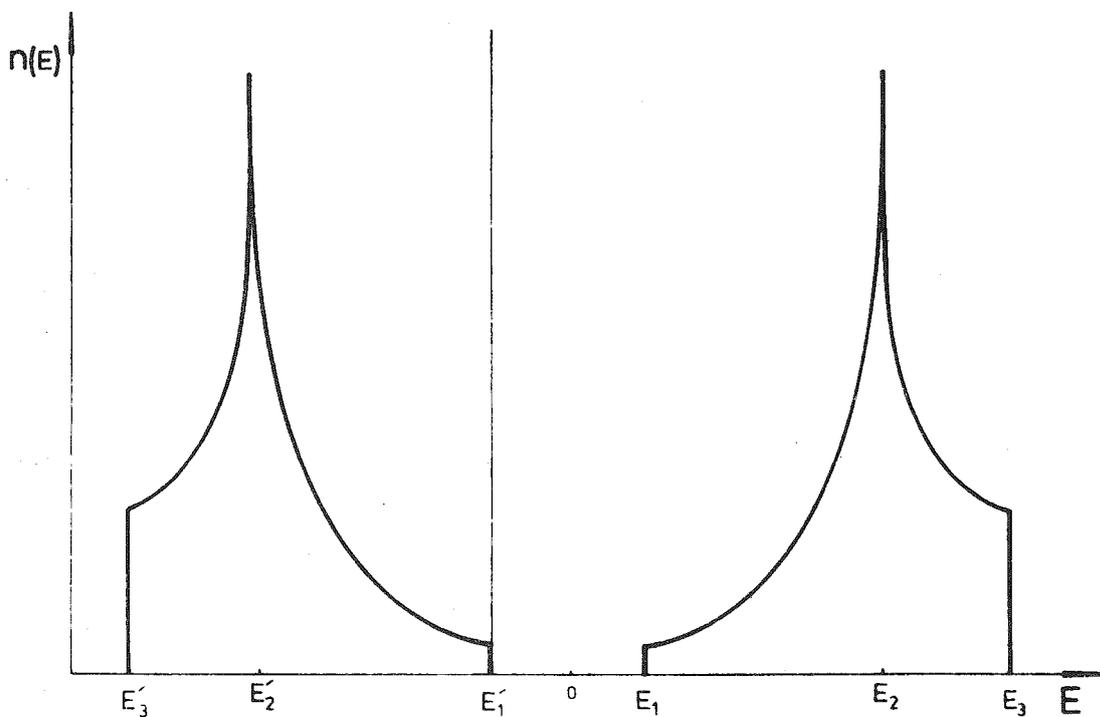


Figure 120 : Topologie de la bande hybride  $p-d_{II}$ . Il y a deux singularités logarithmiques en  $E_2$  et  $E'_2$  et un pic de DIRAC en  $E'_1$  dans la densité d'état près du niveau de FERMI.

$$E_I = E_0 + 2J(q - q' - 2\sqrt{2} q'') = E_0 + 2J\Delta q \longleftrightarrow d3z^2 - r^2$$

$$E_{II} = E_0 + J\Delta q \longleftrightarrow dxz, dyz$$

$$E_{III} = E_0 - 2J\Delta q \longleftrightarrow dx^2 - y^2, dxy$$

avec  $J = -e 2\sqrt{2}/a^3 \langle dzy | x^2 + y^2 - 2z^2 | dzy \rangle > 0$ .

Comme l'expérience donne  $-1 \lesssim q'' \lesssim 0$  I.2 le terme  $-2\sqrt{2} q''$  est positif et probablement le plus important. Vu les possibilités de choix pour M,  $q - q'$  est le plus souvent positifs, au minimum il vaut  $-1$  ; précisément les mesures de BARBERON indiquent alors  $q'' \simeq 0,65$  (78). L'expression  $\Delta q$  reste de toute manière positive avec  $0,8 \leq q \leq 4,8$  selon les éléments M. Ce résultat entraîne la disposition des niveaux du schéma 119.

### I.5.2. Etude de la densité d'états

L'instabilité cristalline, le comportement "anormal" de la susceptibilité, le magnétisme des composés métalliques peuvent souvent être interprétés en fonction de singularités dans la densité d'états au voisinage du niveau de FERMI. Les expériences et les calculs de bandes relatifs aux métaux et alliages d'éléments de transition montrent que la densité d'états est particulièrement accidentée. C'est en ces termes que JARDIN et LABBE envisagent les transitions et comportements magnétiques des pérovskites ; la construction des bandes relève du cadre de l'approximation des liaisons fortes. Comme l'azote a une valence presque nulle, légèrement négative, il apparaît que ses niveaux p ne peuvent être ni fortement au-dessus du niveau de FERMI ( $N^{3+}$ ) ni profondément enfoncés dans les niveaux de valence ( $N^{3-}$ ) ; la bande p est placée près du niveau de FERMI, très voisine du niveau  $E_{II}$  de la figure 119, car dans son ensemble la bande 3d est à demi-remplie. Dans la présente approximation, en plus du champ cristallin on introduit les intégrales dites de résonance à deux centres, limitées aux premiers voisins. Il faut entre autre considérer les intégrales de résonance entre azote et manganèse. A chaque direction x, y et z on associe un sous-espace d'orbitales effectives entre N et  $Mn_{1,2,3}^f$ . Des considérations de symétrie montrent que des interactions non nulles n'existent que dans les trois sous-espaces de fonctions suivantes :

$$S_{yz} = (p_x, d_{yx}^2, d_{zx}^3)$$

$$S_{zx} = (p_y, d_{zy}^3, d_{xy}^1)$$

$$S_{xy} = (p_z, d_{xz}^1, d_{yz}^2)$$

la sous-bande  $d_{II} - p$  se décompose en trois sous-bandes associées aux trois sous-espaces précédents,  $d_{II} - p$  est triplement dégénérée. La résolution du déterminant séculaire associé à un sous-espace conduit aux trois solutions :

$$E = E_{II}$$

$$E \pm (k) = 1/2(E_p + E_{II}) \pm 1/2 \left[ (E_p - E_{II})^2 + 16\beta^2 (\sin^2(k_x a)/2 + \sin^2(k_y a)/2) \right]^{1/2} \text{ pour } S_{xy},$$

où  $k$  est le vecteur d'onde  $k = (k_x, k_y, k_z)$ ,  $\beta = \beta_x = \beta_y$  (en phase cubique) avec par exemple  $\beta_x = \langle p_z | V | d_{xy}^1 \rangle$ .

Il vient donc une sous-bande  $E_{II}$  de largeur très faible et deux autres sous-bandes étroites déterminées en partie par  $\Delta = E_p - E_{II}$  et  $\beta$ . Dans ces sous-bandes, l'énergie ne dépend du vecteur d'onde  $k$  que par les composantes  $k_x$  et  $k_y$ . Dans l'espace bi-dimensionnel  $(k_x, k_y)$  la densité d'états électroniques est donnée par la formule :

$$n(E) = (a^2/4\pi^2) \int_{\mathcal{L}_k} dl_k / | \nabla_k E |$$

et en prenant comme origine des énergies  $1/2(E_p + E_{II})$ , il vient :

$$n(E) = (1/\pi^2) (|\nabla E| / \beta^2) K(E)$$

avec  $K(E) = \int_0^{\pi/2} du / \sqrt{1 - \gamma^2(E) \sin^2 u}$

$$\gamma^2(E) = (1/16\beta^4) (E^2 - \Delta^2/4)((\Delta^2 + 32\beta^2)4 - E^2).$$

La densité d'état trouvée est représentée à la figure 120 avec  $\Delta = \beta = 1$  eV. (207)

On observe des singularités de VAN HOVE (208) pour les valeurs de l'énergie qui annullent  $|\nabla_k E|$ ; elles sont repérées par les valeurs  $E_i, E_i'$   $i = 1$  à 3 sur la figure 120. Les plus fortes singularités en  $E_2$  et  $E_2'$  conduisent au développement approché de forme logarithmique :

$$n(E) = 1/\pi^2 E / \beta^2 \log(16\beta^2/(E - E_0)(E + E_0))$$

avec  $E_0 = E_2 = -E_2' = 1/2 (\Delta^2 + 16\beta^2)^{1/2}$ .

D'un tel modèle de bande JARDIN et LABBE dégagent trois points remarquables :

- a. Si l'on suppose le niveau de FERMI très voisin d'une de ces singularités, le calcul de l'énergie libre dans le cadre de la théorie de STONER montre que le ferromagnétisme est plus stable que le paramagnétisme.
- b. L'introduction de la statistique de FERMI-DIRAC pour traiter de l'influence de la température sur le niveau de FERMI introduit une température critique  $T_c$  au-delà de laquelle les moments magnétiques disparaissent. Lorsque les moments magnétiques localisés existent la transition magnétique du premier ordre correspond à la mise en ordre de ces moments. Ceci se produit en particulier lorsque le niveau de FERMI n'est pas sur une singularité c'est-à-dire  $n(E)$  presque constante ; alors la température n'a pas d'effets appréciables sur la condition de STONER :  $U.n(E) > 1$ .
- c. La bande étroite ainsi construite est trois fois dégénérée, une distorsion tétragonale lève cette dégénérescence s'il apparaît une diminution de l'énergie magnétique totale de part des modifications des intégrales de recouvrement  $\beta_i$ . Il apparaît que le niveau de FERMI peut se situer entre une singularité du type  $E_2$  deux fois dégénérée correspondant par exemple aux sous-espaces  $S_{xz}$  et  $S_{yz}$  et une singularité unique du même type correspondant à  $S_{xy}$ .



## CHAPITRE II

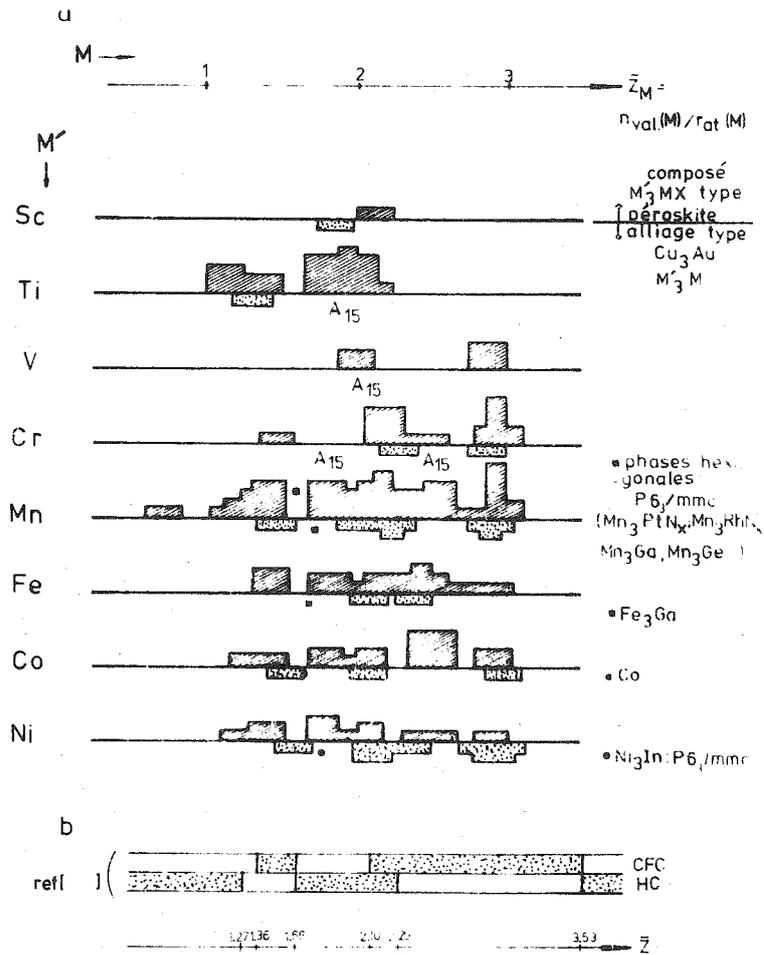
### DISCUSSIONS

#### II.1. DES DISTORSIONS ET DU RESEAU

Dans le modèle général de l'évolution des propriétés magnétiques et électroniques en fonction de la délocalisation électronique proposé par GOODENOUGH, la distorsion de site :  $c/a < 1$  correspond en fait à une situation de bas-spin. On considère par exemple  $Mn_3 Sb N$  où deux des trois atomes de manganèse voient un effet de champ cristallin tel que la distance  $Mn^f - N$  correspondante diminue. La composition des trois effets locaux selon les trois directions X, Y, Z produit bien la distorsion cristallographique observée (rapport des paramètres cristallographiques  $c/a < 1$ ). Mais pour l'exemple cité comme pour  $Mn_3 Sn N$  (basse température) on a  $M(Mn_3^f) < M(Mn_2^f) = M(Mn_1^f)$  (Partie B, chapitre III) infirmant une configuration bas-spin. Au contraire dans la description de JARDIN-LABBE, puisqu'il existe deux singularités logarithmiques au voisinage du niveau de FERMÍ aucune hypothèse a priori n'est à faire sur l'importance relative du spin lorsqu'intervient une distorsion cristallographique. De plus dans ce cas la justification énergétique de la déformation a été donnée. Ce point est important puisque la règle des passages  $T_1^- \rightarrow C \rightarrow T_1^+ \rightarrow T^4$  ne souffre aucune exception. Comme cette transformation progressive accompagne l'augmentation du numéro atomique de M, deux facteurs peuvent être envisagés :

- la variation de l'extension radiale des orbitales d de M
- le nombre d'électrons de valence porté par M.

Nous avons vu dans l'introduction (chapitre I) que pour un même groupe d'éléments M, la distorsion cristallographique est d'autant plus importante que le numéro de la série de M est faible. Or comme l'extension radiale des éléments M de la série 5d est supérieure à celle des 4d elle-même supérieure à celle des 3d, le premier facteur ne peut être envisagé comme important. Pour la même raison que précédemment le nombre d'électrons de valence de M ne saurait justifier la différence cristallographique entre M appartenant aux 3d et M appartenant aux 4d. Mais l'extension radiale des orbitales 4s, 4p est nettement plus importante par rapport à celle des 3d que



**Figure 121 :** a - Densité d'existence des pérovskites métalliques en fonction de la densité électronique du métal M, X = C, N, O, B. Chaque composé est représenté par un rectangle hachuré tel celui de  $Sc_3AlC$  ( $\bar{Z}_M = 2$ ). Pour tout élément  $M'$  du tableau, nous avons représenté en rectangles pointillés la densité d'existence des alliages  $M'_3M$  de type  $Cu_3Au$ . Figurent également des composés  $M'_3MX$  hexagonaux (P6<sub>3</sub>/mmc) et des alliages  $M'_3M$  hexagonaux.

b - Domaines d'instabilités (en blanc) des phases compactes cubique et hexagonale en fonction du nombre d'électrons de conduction d'après (209).

ne le sont relativement 5s et 5p vis-à-vis des 4d. De plus lorsque M passe de la série des 3d à celle des 4d le rayon atomique de M augmente proportionnellement plus que n'augmente le paramètre de maille, il s'ensuit que c'est bien la concentration électronique en électrons externes qui intervient effectivement. Par ailleurs remarquons que  $Mn_3 Ni N$  et  $Mn_3 Zn N$  ( $M : 4s^2$ ) sont cubiques antiferromagnétiques triangulaires alors que  $Mn_3 Cu N$  ( $M : 4s^1$ ) est quadratique  $T_1^-$  "ferrimagnétique". De plus si  $Mn_3 Rh N_{0,8}$  et  $Mn_3 Pt N_{0,07}$  restent cubiques lorsqu'ils s'ordonnent magnétiquement, leur structure magnétique est isotype à celle de  $Mn_3 Sb N$ , bien que les configurations externes en électrons s et p différencient ces deux groupes, les valences effectives de  $M = Rh, Pt$  et  $M = Sb$  sont très voisines. Il semble que l'énergie de liaison de l'arrangement métallique cubique à faces centrées dépende pour une bonne part de ce facteur électronique. Dans  $Mn_3 Rh N_x$  et  $Mn_3 Pt N_x$  l'empilement métallique hexagonal compact entre en compétition avec l'arrangement c.f.c.; dans les lacunes octaédriques le métalloïde reste ordonné, c'est x le taux de métalloïde qui détermine le type de la structure. D'un autre côté (tableau 1) pour des éléments M de valence également élevée on rencontre  $Mn_3 Ga, Mn_3 Ge, Mn_3 Sn$  à empilement métallique hexagonal compact (ordonné). L'introduction de métalloïde dans ces trois alliages conduit aux formes pérovskites  $Mn_3 Ga N, \dots$ . Puisque le mode d'empilement métallique dépend du nombre moyen  $\bar{Z}$  d'électrons de conduction (ou susceptible de l'être) il nous est apparu intéressant de comparer les domaines d'existence des formes pérovskites  $M'_3 M X$  à celui des alliages  $M'_3 M$ . Dans le cas de  $Mn_3 Rh N_x$  et  $Mn_3 Pt N_x$  nous savons que les interactions magnétiques restent les mêmes malgré les changements structuraux avec x. Le mode magnétique commun est antiferromagnétique triangulaire (chapitre B.III), la variation de la température de transition et celle du moment magnétique sont minimales.

Nous avons reporté sur la figure 121.a la "densité d'existence" des alliages  $M'_3 M$  (pointillé) et des phases pérovskites (hachuré) en fonction du nombre  $n_v$  d'électrons de valence de M rapporté au rayon atomique de cet élément. Ces "densités" obtenues selon la légende de la figure 121 concernent les pérovskites où  $X = N, B, C, O$  du tableau 1. Si l'on assimile ce nombre  $\bar{Z} = n_v/r$  à un nombre d'électrons de conduction, on peut faire l'analogie entre les figures 121.a et b. Cette dernière n'est autre que le tableau 6 de (213), de BLANDIN, FRIEDEL, SAADA qui donnent en fonction du nombre  $\bar{Z}$  d'électrons de conduction les domaines d'instabilité des phases compactes c.f.c. et h.c. (en blanc sur la figure 121.b). Pour  $1,66 \ll \bar{Z} \ll 2,10$  dans (209,213) correspond une même zone d'instabilité de la phase cubique  $M'_3 M$  dans notre cas, avec  $1,7 \ll \bar{Z} \ll 2,0$  si par exemple  $M' = Ni$ . Dans cette zone nous trouvons en effet  $Ni_3 In$  ( $P6_3/mmc$ ), et de part et autre :  $\alpha' - Ni_3 Al, \gamma - Ni, Ni_3 Pt \dots (Pm3m)$ .

Pour des  $\bar{Z}$  plus élevés nous retrouvons des formes hexagonales avec  $Ni_3 Sn$  et  $Ni_3 Ti$ . ceci n'est nullement incompatible avec (209) qui prévoit alors un domaine de coexistence de c.f.c. et de H.C.

On tient compte de la remarque de HOLLECK (210) dans l'étude de l'insertion de métalloïde dans des composés  $M'_3 M$  de type  $Cu_3 Au$ , M étant un actinide ou une terre rare, M' appartenant à la série du platine (tableau 1). De cette insertion résulte une augmentation de la valence effective des métaux M' de la série du platine. Pour les composés  $M'_3 M X$  il en résulte à  $\bar{Z}$  égal, une diminution de la "valence" relative de M ce qui entraîne la correspondance au domaine  $1,7 \ll \bar{Z} \ll 2,0$  des alliages, du domaine  $1,275 \ll Z \ll 1,425$  des composés  $M'_3 M X$ . C'est aussi en considérant cette variation de valence avec l'insertion du métalloïde N que nous constatons la variation de stabilité des phases cubique et hexagonale dans  $Mn_3 M N_x$  avec  $M = Rh, Pt$ .

Si on en revient à la comparaison de notre figure 121 avec le tableau 4 de (209) (dans la mesure où cette comparaison est valable), on voit que la valence effective de M' varie également avec l'atome M. La limite de stabilité inférieure de la phase  $M'_3 M X$  cubique correspondrait à  $\bar{Z}_{Mn} \simeq 1,5$  et la limite supérieure à  $\bar{Z}_{Mn} \simeq 3,5$ . Nous pensons que ce résultat traduit simplement le positionnement du niveau de FERMIE  $E_F$  par rapport à une bande s-p (et partiellement de caractère d) de conduction. L'augmentation de la valence de M fait croître le nombre d'électrons de conduction directement et indirectement par une contribution de M'. Remarquons que l'effet du métalloïde est d'un ordre de grandeur supérieur à celui du métal M. Nous rejoignons là les conclusions du chapitre II, partie B où la comparaison de l'évolution des températures de transitions, des paramètres MOSSBAUER et de R.M.N. pour  $Mn_3 Ga C_x$  et  $Mn_3 Ga_{1-x} Zn_x C$  donnait un rapport identique aux effets des lacunes de carbone et de la substitution  $Ga \rightarrow Zn$ .

Dans le problème précédent de la stabilité des phases compactes, l'énergie totale de l'alliage s'écrit (211) :

$$U_t = U_o + \sum_q |S(q)|^2 \phi_{bs}(q) \quad \text{avec}$$

$$U_o = N \left[ -0,9 Z^2 e^2 / R_a + Z(315)(F_f) + 1,5 Z^2 e^2 R_M^2 / R_a^3 - A_o Z(R_M / R_a)^3 + Z U_x c(r_s) \right]$$

$$\phi_{bs}(q) = \chi_q \epsilon(q) [v(q)]^2 .$$

Les termes de  $U_o$  sont successivement :

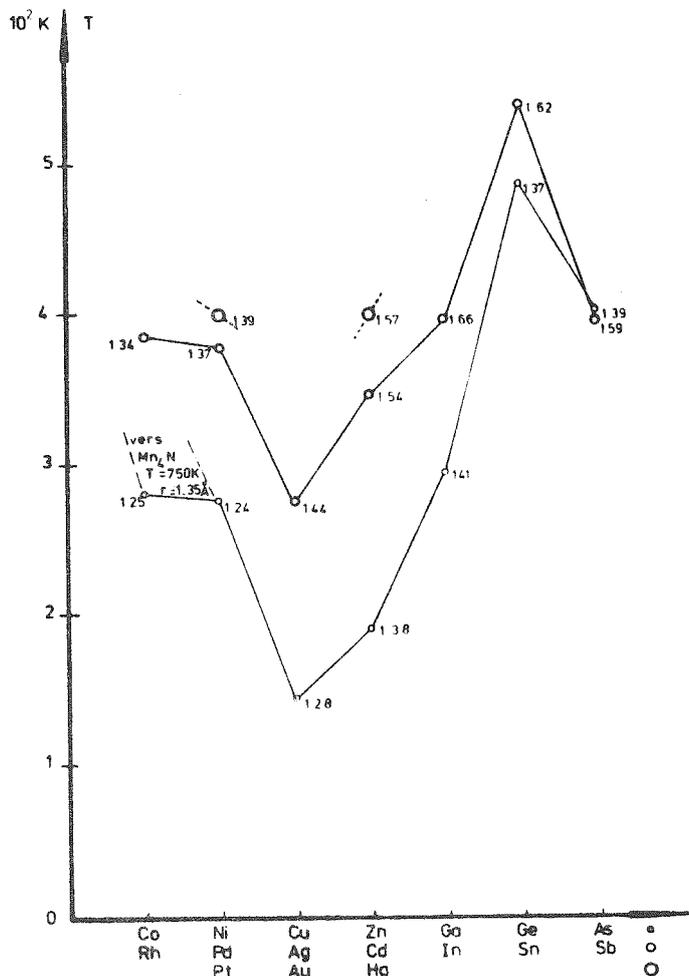
- l'énergie électrostatique, l'énergie cinétique des électrons, la correction (pseudo-potentiel) de la non ponctualité des ions, le terme d'échange et de corrélation.

Le deuxième terme de  $U_t$  ne dépend que de l'arrangement explicite des ions. C'est un terme d'énergie à longue portée incluant les interactions s-d par exemple. C'est en fonction de ce terme que l'on définit à volume constant les zones d'instabilité des

structures compactes principales. Si on fait intervenir de par  $U_0$  les termes d'échange, l'ordre magnétique s'étant établi sous  $T_T$ , alors le système cherche à rendre  $\phi_{bs}$  le plus négatif et organise sa structure de manière à ce que les vecteurs du réseau réciproque évitent les maxima de  $\phi_{bs}(q)$  imposés par la valence de  $U_0$ . Il peut en résulter une distorsion du réseau.

## II.2. DE LA TRANSITION ET DES INTERACTIONS MAGNETIQUES

Nous avons repris les figures 23 et 24 et reporté dans la figure 122 les températures de transition ordre  $\rightarrow$  désordre en fonction du nombre  $n$  d'électrons de valence de  $M$ . Lorsque  $n$  est faible (Cu, Ag, Au), il apparaît que la température d'ordre dépend des interactions directes et indirectes entre les atomes magnétiques. Ces interactions varient avec les distances Mn-Mn liées directement au rayon de  $M$ . Il en est encore de même pour les deux groupes voisins de métaux  $M$  : Ni, Pd, Pt et Zn, Cd, Hg.



**Figure 122** : Evolutions comparées de la température d'ordre magnétique des composés  $Mn_3 M$  en fonction de  $M$  et de son rayon atomique.

Pour les groupes (Cu, Ag, Au) et (Zn, Cd, Hg) on a la formule approximative :

$$T_T \simeq a(r_a - 1,10)$$

avec  $a \simeq 800 \text{ K/\AA}$  et  $r_a =$  rayon atomique de M, formule qui est valable à 10 % près. Lorsque la valence de M augmente  $T_T$  augmente plus sensiblement que cette loi, et l'écart des courbes représentatives de  $T_T(n)$  pour les premières et deuxièmes séries des métaux M de transition s'amenuise. On note que si les écarts des rayons atomiques  $\Delta r = r_{M_2} - r_{M_1}$  entre M pris dans la deuxième série et M appartenant à la première série reste assez voisin de  $\Delta r = 0,15 \text{ \AA}$  jusqu'au groupe II-B (Zn, Cd), il n'en va pas ainsi au-delà ; cet écart augmente et peut être supérieur à  $0,3 \text{ \AA}$ . Plus simplement dit, l'augmentation du paramètre cristallin ne reflète pas entièrement l'augmentation du rayon atomique de M lorsque :

- M appartient à la première série (ou au-delà) puis M appartient à la deuxième série (ou au-delà) des métaux de transition,
- dans une même ligne du tableau périodique, on va pour M de la gauche vers la droite. (Le phénomène est plus marqué avec M pris dans la première série).

Il s'ensuit que les interactions indirectes Mn - (M) - Mn sont à nouveau plus intenses dans le deuxième cas. Nous expliquons ainsi que les deux courbes de la figure 122 sont presque homothétiques lorsque M provient de la fin des séries des métaux de transition (où les rayons atomiques varient parallèlement). Ces deux se rejoignent si M vient au-delà des métaux de transition, elles suivent l'effet de compression atomique décrit.

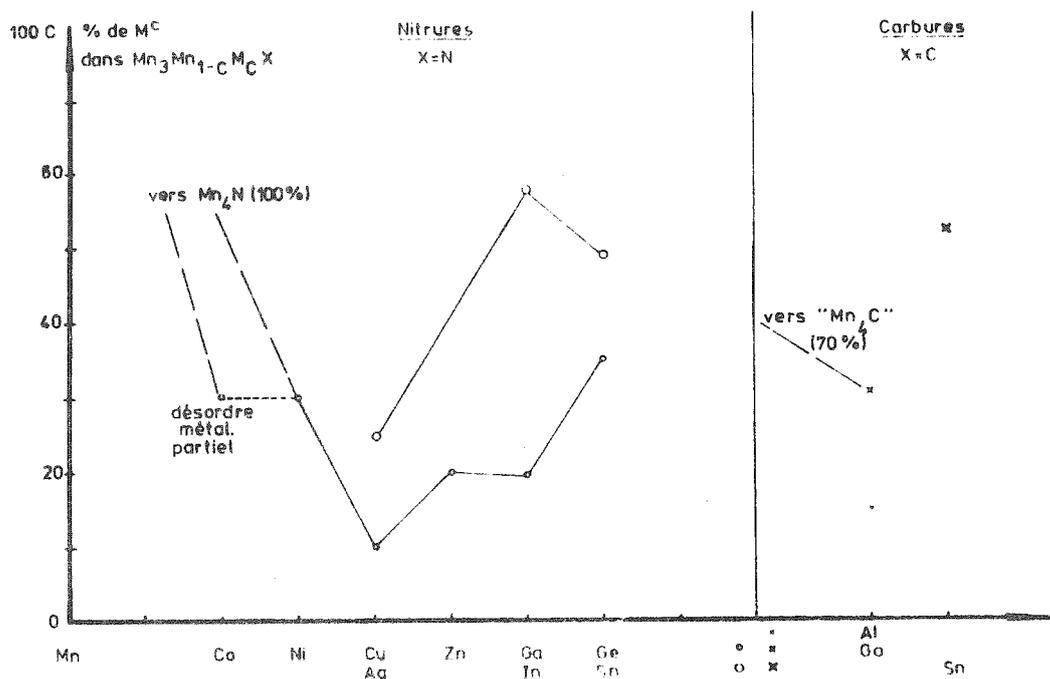


Figure 123 : Evolution de la stabilité de la phase pérovskite propre par rapport à la phase ferri-magnétique du type  $Mn_4 N$  ou  $Mn_4 C$ .

La stabilité des phases pérovskites peut être aussi mesurée en fonction des substitutions diverses. D'après les figures 4 et 5 représentant le moment magnétique extrapolé à partir des courbes d'aimantation (obtenues dans la partie ferrimagnétique colinéaire de la solution solide  $Mn_3 Mn_{1-x} M_x X$ ), on peut penser que l'évolution de la structure ferromagnétique hypothétique résulte du simple remplissage d'une bande rigide. Le taux de substitution  $x$  où le changement de structure intervient (ferri  $\rightarrow$  type pérovskite) est lui-même directement lié au nombre d'électrons de valence de  $M$  de la même manière que  $T_T$  (transition : type pérovskite  $\rightarrow$  para.). (Figure 123). Ce point confirme si besoin est que le nombre d'électrons de conduction ( $\bar{Z} = n_V/r \sim n_V$ ) intervient directement dans la stabilité des structures pérovskites propres. De ce paragraphe, nous retiendrons deux situations extrêmes possibles :

II.2.1.  $M$  apporte peu d'électrons à la bande de conduction de caractère principal s-p.

- a. La température d'ordre magnétique est basse, le composé souvent cubique.
- b. Les interactions magnétiques sont principalement de type échanges classiques entre moments localisés. Direct ( $Mn - Mn$ ) et négatif, à  $90^\circ$  ( $Mn - M - Mn$ ) positif comme par exemple dans les alliages d'Heussler, superéchange à  $180^\circ$  par l'intermédiaire du métalloïde.
- c. La structure qui en résulte est le plus souvent antiferromagnétique triangulaire pour les nitrures et ferromagnétique pour les carbures.
- d. Les moments magnétiques mesurés par diffraction neutronique sont en bon accord avec les résultats des mesures d'aimantation (carbures).
- e. Une application de la théorie du champ moléculaire est tout-à-fait valable ; la détermination des structures par la méthode microscopique de BERTAUT (qui découle de la précédente) et de la théorie des groupes qui lui est associée donne des résultats satisfaisants.
- f. Pour les composés ainsi définis on observe un comportement sensiblement voisin de la loi de CURIE-WEISS de la susceptibilité inverse. (Chapitre B.IV).  
Le terme  $\chi_0^d$  indépendant de la température est alors minimum.

Ces remarques corroborent le regroupement des composés :  $Mn_3 Ga C$ ,  $Mn_3 Zn C$ ,  $Mn_3 M N$  avec  $M = Zn, Cu, Ni, Ag, Pd, Hg$ .

II.2.2.  $M$  contribue fortement à la bande de conduction (également renforcée par le manganèse).

- a. Pour les nitrures, la température de transition est considérablement augmentée.
- b. Les susceptibilités magnétiques inverses indiquent suivant notre analyse, un terme de PAULI important. Le terme  $\chi_0^d$  est augmenté par échange.

- c. Parallèlement au renforcement du champ cristallin (charge  $q'$ ), l'évolution avec la température des intégrales de résonance (N-Mn) entraîne avec le modèle JARDIN-LABBE l'apparition de distorsions cristallographiques.
- d. L'introduction d'interactions d'échange de type R.K.K.Y. peut imposer ici l'ordre magnétique comme dans le cas d'alliages de terres rares et de métaux de transitions (212). Cependant pour les métaux de transitions les interactions directes sont aussi fortes, et de plus la bande de conduction n'a pas un caractère spécifiquement s, ce qui rend tout développement de la théorie R.K.K.Y. aléatoire. Un essai d'interprétation de l'évolution de la température de NEEL dans des composés de type Cs Cl tels que  $Mn(Au_{1-x}M_x)$  (avec  $M = Cu, Zn, Ga, Pd, Cd, In, Sn$ ) selon R.K.K.Y. n'est pas très encourageant (214).
- e. Pour nos résultats expérimentaux sur les nitrures, la température de transition  $T_T$  serait à associer à une succession de courbes  $J_{RKKY}(k)$  rencontrées en leurs parties ascendantes pour les valeurs expérimentales de  $\vec{k}$  lorsque  $\bar{z} (\sim K_{FERMI})$  croît,  $\vec{k}$  étant le vecteur de propagation de la structure.
- f. La dépolarisation progressive des électrons de conduction avec la température pourrait expliquer le renforcement relatif des interactions classiques dans  $Mn_3 Sn N$ . La suite des déformations quadratique cubique et quadratique (lorsque T croît) rappelle l'évolution globale des pérovskites avec le caractère "électronique" de M. Il en est de même pour la suite des structures magnétiques : sinusoïde  $\rightarrow$  triangulaire  $\rightarrow$  colinéaire ferrimagnétique.

Selon ces différentes remarques, nous regroupons ici  $Mn_3 M N$  avec  $M = Ge, As, Sn, Sb, Rh$ .

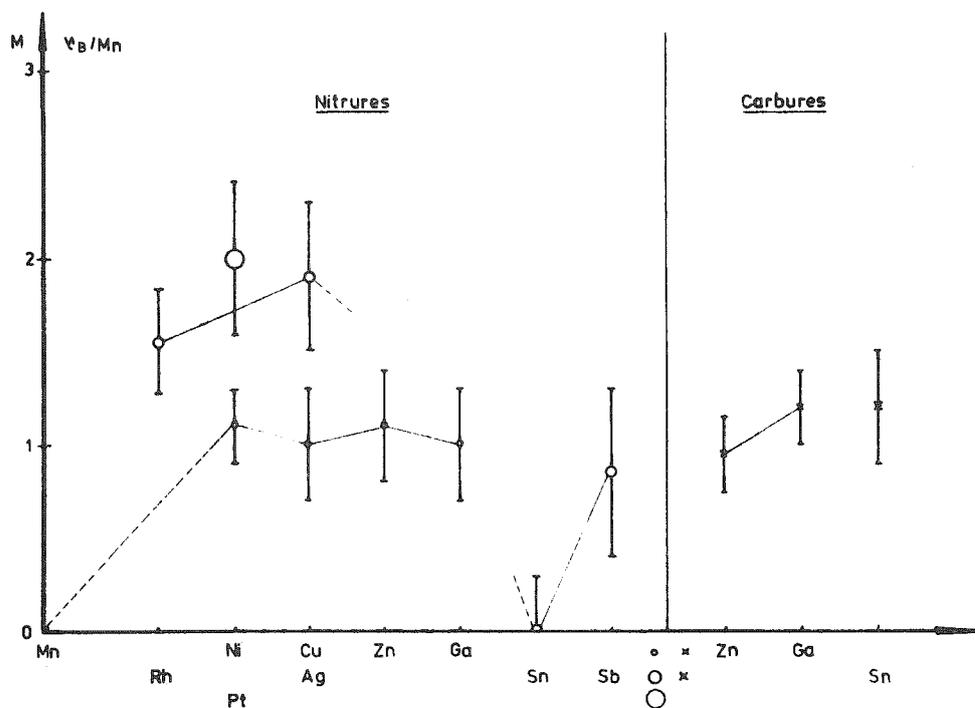
### II.3. DU MOMENT MAGNETIQUE

Une autre manière d'accéder aux valeurs du moment magnétique est donnée par l'étude du fond continu de diffusion élastique incohérente dans l'état paramagnétique.

Dans des composés métalliques, l'intensité de cette diffusion est représentée par la loi  $I \sim g S^2 f^2$  plutôt que par  $I \sim g S(S+1)f^2$  valable dans les isolants (215), où  $f$  est le facteur de forme magnétique,  $S$  le spin et  $g$  le facteur de Landé.

Nous avons comparé et soustrait le fond continu de la phase ordonnée à celui de l'état paramagnétique obtenus sur nos diffractogrammes neutroniques. Les mesures ne sont pas extrêmement précises mais il apparaît que les composés classés en II-2.1 c'est-à-dire qui ont entre-autres un comportement paramagnétique de type CURIE-WEISS présentent le moment paramagnétique mesuré par diffraction neutronique le plus élevé,

(M appartenant à la deuxième série des métaux de transition). Les résultats font l'objet de la figure 124.

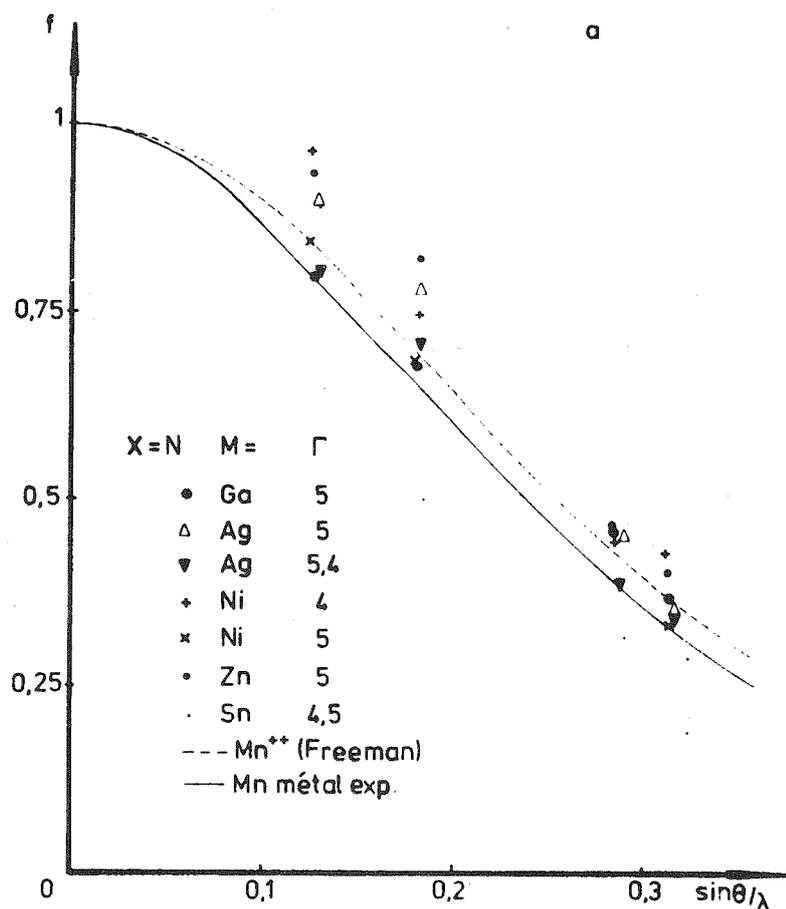


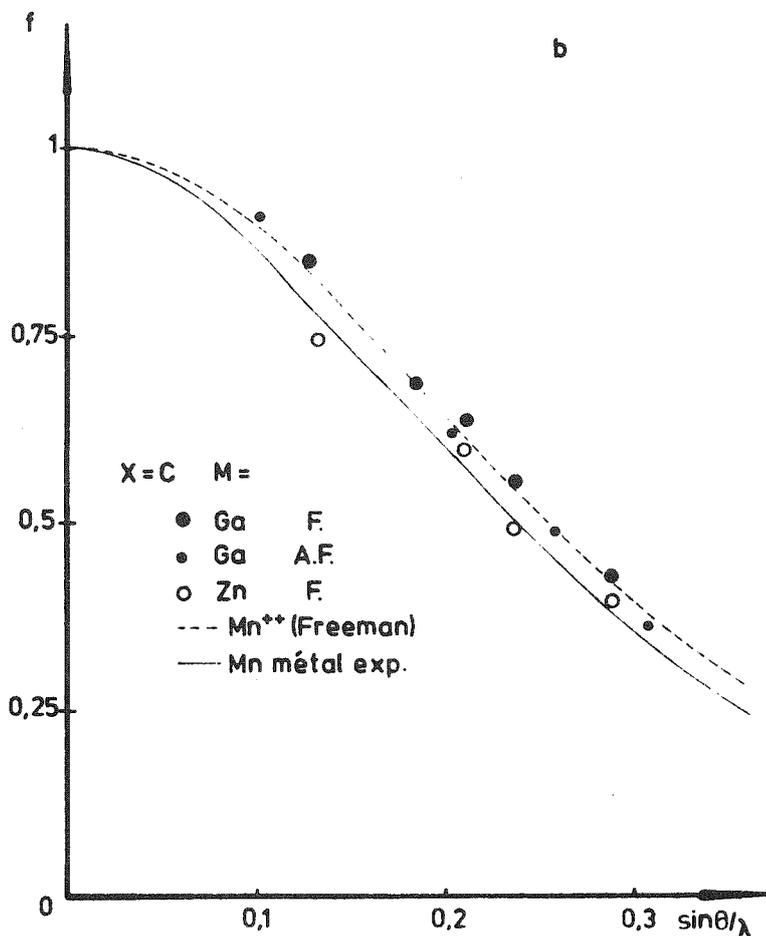
**Figure 124** : Valeurs du moment magnétique du manganèse dans  $Mn_3 M X$  mesuré par diffusion paramagnétique des neutrons.

Nous avons également mesuré les facteurs de forme magnétique sur les composés cubiques de la série. Il ne faut pas s'attendre en général à pouvoir développer les résultats de diffractogrammes réalisés sur poudre parce que l'accumulation des réflexions aux mêmes angles de BRAGG selon les multiplicités propres à la symétrie cache les particularités géométriques de chaque composante. Cependant en symétrie cubique, lorsque l'arrangement magnétique reste invariant autour d'un axe 3, le nombre de paramètres d'asymétrie est grandement diminué, voir inexistant pour certaines réflexions. Si de plus la structure est A.F. triangulaire  $I_{111} = 0$  (comme toute composante équivalente) s'élimine ainsi une réflexion particulièrement gênante. Si la structure est ferromagnétique (selon [111])  $I_{111} = 0$  les autres composantes de mêmes indices (au signe près) sont égales. Nous nous bornerons donc à comparer les facteurs de forme calculés des pérovskites "cubiques triangulaires" et  $Mn_3 Ga C$  et  $Mn_3 Zn C$  ferromagnétiques.

Toutes les structures magnétiques que nous avons déterminé ont été résolues avec le facteur de forme de  $Mn^{++}$  (216). Ce choix vient de ce qu'il est le mieux défini,

car le plus fréquent expérimentalement ; les affinements que nous avons fait avec les facteurs de forme de Mn métal et  $Mn^{++}$  ne changent pas les résultats de manière importante. Une fois la structure magnétique affinée et le moment déterminé, nous avons calculé inversement le facteur de forme pour les angles de BRAGG rencontrés. L'affinement, procédure mathématique recherchant un résidu minimal introduit une erreur d'échelle ( $\approx 10\%$ ) due aux particularités propres du facteur de forme de  $Mn^{++}$  et aux erreurs de mesures sur chaque réflexion. C'est pourquoi dans la figure 125.a nous avons une dispersion des facteurs de forme mesurés. La pente moyenne de ces courbes est assez constante, et à un facteur d'échelle près les courbes représentative du f. de f. de  $Mn_3 Ag N$  ( $\Gamma^4, \Gamma^5$ ) sont identiques, de même pour celles de  $Mn_3 Ni N$ , celle de  $Mn_3 Zn N$  est très comparable aux deux dernières. La pente du f. de f. de  $Mn_3 Sn N$  apparaît nettement plus forte, cela peut traduire une plus grande délocalisation de moment. Par contre les valeurs trouvées pour  $Mn_3 Ga N$  et  $0,13$  et  $0,18 \text{ \AA}^{-1}$  sont plus faibles, la formation de liaisons covalentes avec recouvrement important des orbitales peut contribuer à diminuer la valeur du facteur de forme (217). Dans les carbures (Figure 125.b), les valeurs données par l'expérience conduisent à des pentes de f. de f. plus régulières. Si le déplacement





**Figure 125 :** a - Facteurs de forme magnétiques calculés pour les composés  $Mn_3 M N$  dont la structure magnétique est de type triangulaire.

b - Mêmes résultats pour des carbures.

Les courbes continue et pointillée sont celles des facteurs de formes expérimentaux et théoriques respectivement. L'utilisation du facteur de forme magnétique de  $Mn^{++}$  pour résoudre les structures produit un décalage vers le haut des points expérimentaux.

isomérique n'est pas affecté par la transition A.F.  $\rightarrow$  F. de  $Mn_3 Ga C$ , ici nous voyons que le facteur de forme "ferromagnétique" est au-dessus du facteur de forme "antiferromagnétique". Ceci peut signifier que la densité d dans le cas ferromagnétique est plus contractée que dans l'autre cas.

Pour le calcul des  $f$ , de  $f$ , en utilisant la méthode de CABLE (218) et les données de WATSON et FREEMAN (219), il serait naïf de croire à un résultat acceptable avec les modèles simplistes de la discussion. Il semble que la divergence des résultats avec l'expérience provienne d'un caractère orbital  $E_g (D_{4h})$  trop marqué ( $d_{xy}, d_{yz}$ ). Trop de paramètres nous échappent (bande s-p, polarisation, hybridations) et nous ne constaterons que la grande divergence des résultats expérimentaux. Seules des mesures sur monocristaux apportent des résultats sérieux dans ce domaine. Malheureusement les quelques essais tentés pour obtenir sous pression des monocristaux à partir des composés sous forme de poudre se sont révélés négatifs.

#### II.4. ANTIFERROMAGNETISME DANS LES COMPOSES $Mn_3 M X$

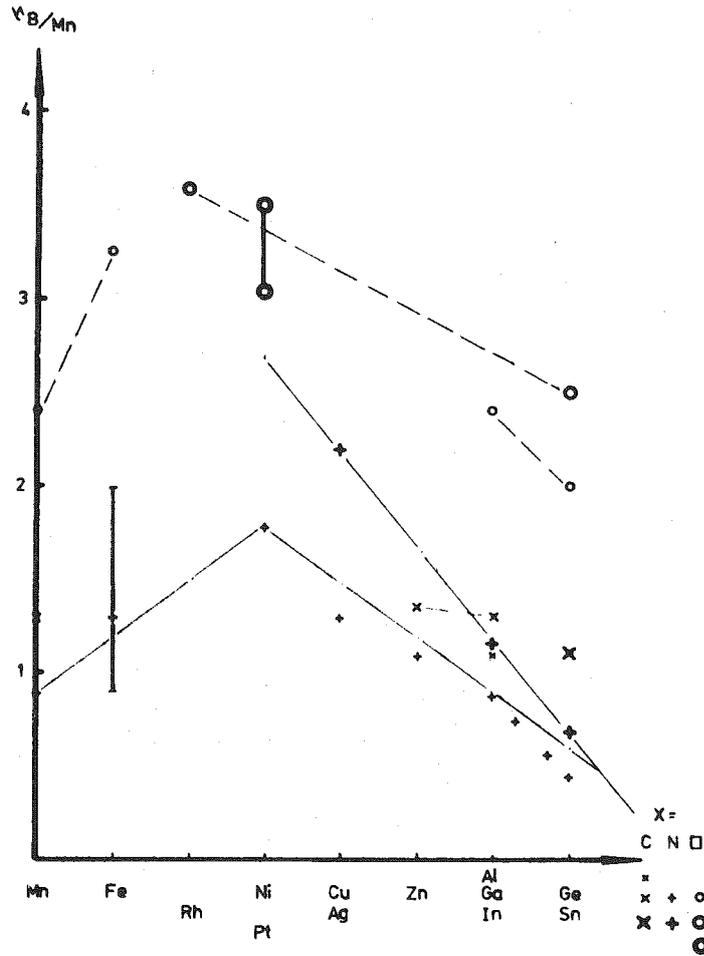
Dans le modèle de bande de JARDIN-LABBE, la stabilité du ferromagnétisme par rapport au paramagnétisme est réalisée si le niveau de FERMI n'est pas trop éloigné d'une des singularités logarithmiques dégagées dans ce modèle. Il y a confirmation du fait que dans un modèle de bande, une forte densité d'état au niveau de FERMI se traduit généralement par le ferromagnétisme. Par retour à la transition antiferro-ferromagnétique (Partie B - Chapitre I) de  $Mn_3 Ga C$ , il apparaît que la forte densité d'état au niveau de FERMI caractérise la phase ferromagnétique, tandis qu'une brutale diminution de cette quantité entraîne l'apparition d'un arrangement antiferromagnétique, parallèlement la résistivité chute brutalement de moitié à la transition. L'existence et les conditions de stabilité et de changement de phase, d'arrangements antiferromagnétiques ou plus compliqués restent encore à discuter dans le cadre d'un modèle de bande de type HUBBARD (220). Une telle discussion peut se faire en évaluant l'importance relative de l'énergie de localisation par rapport à l'énergie de corrélation. Il est remarquable que dans nos composés, le ferromagnétisme n'existe que pour les carbures où M a une valence ( $\ll 3$ ) bien déterminée. De même dans les nitrures les configurations antiferromagnétiques triangulaires n'existent qu'avec la même valence de M. Lorsque dans la liaison M-X on fait évoluer X de l'oxygène au carbone, les liaisons prennent un caractère de plus en plus métallique et covalent et de moins en moins ionique, avec la diminution de l'électronégativité de X. Ainsi les états d'énergie p de X sont de plus en plus haut, s'hybrident aux états d du métal (description JARDIN-LABBE) et parallèlement à la diminution d'électronégativité de X, la bande de conduction de caractère s-p descend en énergie, vient chevaucher la bande p-d précédente. L'action du métal M serait en quelque sorte analogue, avec un effet moindre car il s'agit là du deuxième voisinage du manganèse. La plus grande valence d'un métal M se traduit par un abaissement en énergie de la bande de conduction de caractère s-p et peut être d.

Si la valence  $n_v$  de M est petite (métaux nobles) le caractère itinérant est moins affirmé, et comme les distances Mn - Mn sont parallèlement plus petites, les interactions magnétiques directes permettent d'expliquer par exemple la stabilité des phases A.F. triangulaires, d'observer une susceptibilité magnétique de type CURIE - WEISS. En augmentant l'importance des électrons de conduction, on vient à admettre des interactions de type s-d comme responsables de l'ordre magnétique observé, parfois même non commensurable. Cependant le mécanisme R.K.K.Y. n'est pas très clair, ni facile à mettre en évidence. Son ambiguïté vient de ce que l'on cherche à traiter un magnétisme itinérant dans un formalisme d'HEISENBERG. Un modèle de bande assez rigide pourrait peut-être expliquer l'évolution du moment magnétique extrapolé (Figure 6) de la phase pérovskite ferromagnétique hypothétique. Cette figure suggère fortement le remplissage d'une bande d avec  $n_v$ , cette bande située au niveau de FERMI participe à la conduction directement ou indirectement après diffusion avec la bande s-p.

Nous avons également reporté sur cette figure 6 (devenue ici figure 126) quelques valeurs des moments magnétiques d'alliages ordonnés de type  $Mn_3 M$ , mesurés essentiellement par diffraction neutronique. L'influence de M y est tout-à-fait comparable. Pour les alliages nous sommes dans une situation semblable à celle de la courbe de SLATER-PAULING (variation avec le nombre atomique  $Z_0$  de M du moment magnétique de l'alliage). Un modèle de bande rigide serait donc valable pour les pérovskites au manganèse (si elles étaient ferromagnétiques). Pour M appartenant à la première série des éléments de transition les quelques résultats concernant les carbures se situent environ au premier quart entre les points représentatifs des nitrures et des alliages. Ce qui donnerait un caractère plus métallique (?) ou covalent aux carbures. Si l'on admet que pratiquement tous les électrons de valence du métal M vont à la bande de conduction de caractère s-p-d,  $Z_0$  étant le nombre d'électrons de M au-delà du coeur d'argon (Mn :  $Z_0 = 7$ , Fe :  $Z_0 = 8$ , ...) le moment magnétique extrapolé en phase ferromagnétique s'écrit :

$$\mu_{Mn} \approx \mu_m - \frac{(|Z_0 - 10| + 1)}{3} \mu_B \quad (I)$$

avec  $\mu_m = 2,2 \mu_B$  valeur à rapprocher de celle  $\gamma$ -Mn ( $2,4 \mu_B$ ) compte tenu des interactions magnétiques et du volume de maille. La quantité  $|Z_0 - 10| + 1$  représente en quelque sorte les électrons de valence qui vont dans la bande d, à forte densité au niveau de FERMI. (On voit sur la figure 126 que le cas de Cu et Zn indique un moment observé en fait plus fortement lié à la valence de M). Pour M appartenant à la deuxième série,  $Mn_3 M X$  étant toujours un nitrure, nous avons environ :



**Figure 126** : Valeurs du moment magnétique, du manganèse dans les pérovskites, extrapolé à partir des solutions solides ferrimagnétiques  $Mn_3 Mn_{1-x} M_x$  ( $x = C, N$ ). Les courbes (—·—·—) sont deux courbes théoriques reliant le moment du manganèse au remplissage électronique de l'élément M. Si  $X = \square$  (lacune) les valeurs représentées par des cercles correspondent à des alliages étudiés par diffraction neutronique.

$$\mu_{Mn} \approx \mu_m - \frac{(|Z_o - 10| + 1)}{3} \mu_B \quad (II)$$

avec  $\mu_m \approx 2,5 \mu_B$ .

Les lois approchées (I) et (II) ressemblent à l'expression du moment magnétique des alliages dilués, dans le cas d'un ferromagnétique fort (211). La comparaison des nitrures, M venant de la première puis de la deuxième série des métaux de transition, montre que dans ce dernier cas la séparation des bandes ↑ et ↓ serait plus forte. Il en serait de même avec les carbures. Un modèle de bande parabolique simple ne peut en fait rendre compte exactement de cette évolution, le profil de bande présenté dans I.5 (modèle JARDIN-LABBE) est certainement plus adapté : d'une part du fait des singularités, il permet d'expliquer l'instabilité des phases ferromagnétiques, d'autre part les moments magnétiques extrapolés étant inférieurs à  $2,5 \mu_B$ , le décalage d'énergie entre les deux bandes ↑ et ↓ est donc voisin du tiers de la largeur de bande. Ceci entraîne au voisinage du niveau de FERMI l'existence aussi bien de singularités que de minimas de densité d'état.

Une des questions qui se posent alors est de savoir par quel processus topologique l'antiferromagnétisme peut exister, cet antiferromagnétisme étant de caractère itinérant. Si dans le modèle JARDIN-LABBE, on explicite l'énergie de bande en fonction du vecteur  $\vec{k}$ , on obtient (dans un espace des k à une dimension):

$$E^\pm(k) = (E_p + E_{II})/2 \pm 1/2 \Delta \left[ 1 + 16 \beta^2 / \Delta^2 (\sin^2 k a/2) \right]^{1/2}.$$

Dans un modèle de bande étroite, on a  $|16 \beta^2 / \Delta^2| \ll 1$ , ce qui permet un développement limité en  $(1 + X)^{1/2}$ . Posant  $K = k a/2$  il vient :

$$E^+(K) = E_p + 8 \beta^2 / \Delta \sin^2 K - 64 \beta^2 / \Delta^3 \sin^4 K = E_p + F(K)$$

$$E^-(K) = E_{II} - 8 \beta^2 / \Delta \sin^2 K + 64 \beta^2 / \Delta^3 \sin^4 K = E_{II} - F(K).$$

Et pour un nouveau développement, l'expression de F(K) qui seule nous intéresse, est :

$$F(K) \approx 8 \beta^2 / \Delta \left[ 1 - (8 \beta^2 / \Delta^2 + 1/3) K^2 + (16 \beta^2 / 3 \Delta^2 + 1/36 + 2/125 K^4) K^2 \right].$$

En l'absence de renseignement particulier sur la surface de FERMI, peut-on espérer obtenir avec l'expression de F(K) une forme de bande autorisant les conditions de "nesting" exprimée dans un modèle particulier par GROSS et JACOBY (221) ?

Le problème est de savoir si hormis la solution  $K = 0$  où  $E^+(0) = E_p$ ,  $E^-(0) = E_{II}$ , il existe une deuxième solution permettant une surface de FERMI à deux nappes

superposables par une translation sur K

$$F(K) = 0 \text{ se traduit simplement par } (8\beta^2 / \Delta^2 - 1)^2 - 133/125 \gg 0 .$$

Ce qui n'est jamais réalisé dans l'hypothèse de bandes étroites. Donc à priori l'antiferromagnétisme est probablement du type de  $\gamma$ -Mn (196) plutôt que du type du chrome (gap-type), d'autant plus que le premier cas permet localement la persistance de fluctuations de spins.

## II.5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les composés  $Mn_3 M X$  de caractère métallique, ont la structure pérovskite, qui impose à la symétrie locale du manganèse d'être assez basse ( $D_{4h}$ ) et permettre aussi des effets de champ cristallin importants. Ces effets se manifestent par l'observation de distorsions coopératives du réseau cristallographique, de moments magnétiques localisés de valeurs extrêmement diverses dont la symétrie d'orientation se réfère à celle de la maille, et de champs d'anisotropie très élevés. La disposition énergétique des niveaux dégagés par le champ cristallin est en accord avec l'expérience, à savoir une bande  $d_{3z^2-r^2}$  haute en énergie, peu ou pas occupée, deux bandes  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  complètement remplies et dans une position intermédiaire, près du niveau de FERMI les bandes  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . C'est l'observation d'une ionicité légèrement négative voir nulle de l'azote et la charge habituelle des éléments M admise dans ces composés qui conduisent à cette disposition. Le niveau p de l'azote est lui-même situé près du niveau de FERMI pour la même raison de neutralité, et se trouve ainsi en résonance électronique avec les bandes  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Le caractère assez peu électro-négatif de l'azote (ou du carbone) permettent à la bande de conduction de caractère s-p de descendre en énergie au moins aussi bas que les niveaux intermédiaires du manganèse. Il y a ainsi possibilités de dégénérescence entre les bandes s-p et d. Cette dernière peut avoir un caractère de conduction. La position cristallographique du manganèse implique une dégénérescence d'ordre trois des états d'énergie correspondant aux orbitales du manganèse. Ceci implique, dans le modèle de JARDIN-LABBE, l'existence près du niveau de FERMI d'une structure de bande N :  $p - Mn^f : d$  irrégulière avec des singularités logarithmiques et de DIRAC. Cette structure de bande (dégénérée) peut sous l'effet de la température expliquer des changements rapides et importants de la densité d'état au niveau de FERMI entraînant les transitions du premier ordre ; ces changements sont accompagnés ou non de la levée de dégénérescence de la structure de bande. Il peut en résulter des distorsions quadratiques coopératives ou non à cet endroit. Le passage de l'état magnétiquement ordonné au

paramagnétisme peut s'accompagner d'une disparition du moment magnétique, c'est-à-dire correspondre à la réalisation de la condition de STONER.

Ce schéma dépend étroitement de la valence du métal M, par l'importance de l'éclatement des niveaux selon le champ cristallin, par le remplissage, la position de la bande de conduction (s-p) - d.

Nos expériences de diffraction neutronique ont permis de faire un parallèle entre comportement et structure magnétique d'une part et les distorsions cristallographiques observées, de préciser l'importance des substitutions (X et M) sur la succession des transitions magnétiques rencontrées. Les spectres de résonance corrélés à nos mesures confirment l'importance de la liaison  $Mn^f - N (d3z^2 - r^2)$ .

En effet, l'analyse des susceptibilités magnétiques selon un terme constant (PAULI) et un terme variable (CURIE-WEISS) peut très bien être corrélée à l'influence des électrons de valence du métal M. Une analyse exacte dérivant du modèle utilisé est pour l'instant délicate, cependant si le niveau de FERMI est situé sur une singularité logarithmique il en découle un comportement de type CURIE-WEISS (222).

La précision du schéma proposé, et particulièrement la structure "fine" près du niveau de FERMI exigent encore d'importants efforts expérimentaux en particulier de systématiser les mesures de chaleur spécifique aux basses températures et à la transition. Les mesures de résonance qui ont permis dans certains cas d'observer la non colinéarité du champ interne et des moments magnétiques mettant aussi en évidence des effets de transferts par électrons de conduction, sont à généraliser. Des mesures de résistivité nous semblent aussi importantes. La pression est un paramètre actuellement plus accessible et des mesures physiques diverses sous pression sont à envisager, l'existence de transitions tri-critiques est très probable. Par un retour au tableau 1, nous espérons convaincre de l'intérêt de cette série de composés et des développements importants qui restent possibles avec le vanadium, le chrome, le fer, le rhodium et aussi les terres rares et les actinides comme métaux principaux.



BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE C

CHAPITRE I      Réf. (197) à (208)

CHAPITRE II     Réf. (209) à (222)

-o-o-o-o-o-

ILLUSTRATIONS DE LA PARTIE C

CHAPITRE I      Fig. 115 à 120

CHAPITRE II     Fig. 121 à 126

CHAPITRE I

- (197) S. NAGAKURA, M. KIKUCHI, S. OKETANI  
Acta Cryst. 21, 1009 (1966)
- (198) S. NAGAKURA, N. OTSUKA, Y. HIROTSU  
J. Phys. Soc. Jap. 35, 5, 1492 (1973)
- (199) S. HOSOYA, T. YAMAGUSHI, M. TOKANAMI  
J. Phys. Soc. Jap. 24, 363 (1968)
- (200) L.R. WALKER, G.K. WEIRTHEIM, V. JACCARINO  
Phys. Rev. Lett. 6, 98 (1961)
- (201) T. MORIYA, Y. SUMITOMO, H. INO, F.E. FUJITA  
J. Phys. Soc. Japan, 35, 5, 1378 (1973)
- (202) M. MATSUURA  
J. Phys. Soc. Japan, 21, 5, 886 (1966)
- (203) N.S. IBRAMOV, R.M. KUZM'MIN  
Sov. Phys. J.E.T.P. 21, 70 (1965)
- (204) C.R. KANEKAR, K.P. RAO, V.U.S. RAO  
Phys. Lett. 19, 95 (1965)
- (205) P.M. RACCAH, J.B. GOODENOUGH  
Phys. Rev. 155, 932 (1967)
- (206) Y. ENDOH, Y. YAMASHITA  
J. Phys. Soc. Japan, 30, 6, 1614 (1971)
- (207) J.P. JARDIN, J. LABBE  
J. Phys. 36, 12, 1317 (1975)
- (208) J. LABBE, J. FRIEDEL  
J. Phys. 3-4, 27, 153 (1966)

CHAPITRE II

- (209) A. BLANDIN, J. FRIEDEL, G. SAADA  
J. Phys. C3, 7-8, 27, 126 (1966)
- (210) H. HOLLECK  
J. of Nucl. Mat. 42, 278 (1971)
- (211) Propriétés Electroniques des Métaux et Alliages. Masson (1973)
- (212) J. SAKURAI, Y. KUBO, T. KONDO, J. PIERRE, E.F. BERTAUT  
J. Phys. Chem. Sol. 34, 1305 (1973)
- (213) A.J. FEDRO, J.C. SCHAFFER,  
A.I.P. Conf. Proc., N5, 2, 1390 (1971)
- (214) T. IDO, H. TERAMOTO, T. KASAI, K. SATO, K. ADACHI  
J. Phys. Soc. Japan, (1970)
- (215) J. FRIEDEL  
The Physics of Metals 1  
J.M. ZIMAN Ed., Comb. Un. Press. 403 (1969)
- (216) J.M. HASTINGS, N. ELLIOTT, L.M. CORLISS  
Phys. Rev. 115, 13 (1964)
- (217) D.E. RIMMER  
Thermal Neutron Diffraction  
B.T.M. WILLIS Ed. Oxford Press (1970)
- (218) J.W. CABLE, E.O. WOLLAN  
Phys. Rev. B, 7, 5, 2005 (1973)
- (219) R.E. WATSON, A.J. FREEMAN  
Acta Cryst. 14, 27 (1961)
- (220) J. HUBBARD  
Proc. Royal Soc. A 276, 238 (1963)
- (221) W. GROSS, K. JACOBY  
J. of Low Temp. Phys. 13, 516, 483 (1973)
- (222) J.P. JARDIN, J. LABBE  
Communication personnelle
-



## RESUME ET CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude générale des composés métalliques de structure pérovskite de formule  $Mn_3 M X$ , M étant un métal et X l'azote ou le carbone. Nous nous sommes consacré à établir par diffraction neutronique et par d'autres techniques accessoirement, les différentes structures magnétiques résultant de variations importantes du comportement cristallographique et magnétique de ces composés.

Le mémoire est divisé en trois parties :

- A Historique et techniques expérimentales
- B Diffraction neutronique et mesures magnétiques
- C Discussion et conclusion.

La partie A est divisée en deux chapitres. Le premier est une mise au point bibliographique, le second traite des techniques expérimentales et d'analyse.

Le premier chapitre décrit les méthodes de préparation des carbures et nitrures et passe en revue la très grande diversité des composés  $Mn_3 M X$ . Le rôle du métal M, de X = N, C ou lacune  $\square$  est discuté en relation avec l'évolution des transitions cristallographiques et magnétiques précédemment étudiées. La partie bibliographique de ce chapitre est importante comme la revue des principales caractéristiques physiques (aimantation, déformations cristallographiques, températures d'ordre magnétique) de ces composés.

De cette systématique nous dégageons trois remarques :

- Dans les solutions solides  $Mn_3 Mn_{1-x} M_x X$  (X = N, C) ferrimagnétiques, lorsque l'on extrapole le moment magnétique porté par le manganèse des faces du cube vers  $x = 1$  on constate que ce moment diminue avec l'augmentation de Z le long d'une ligne du tableau périodique, par contre il augmente en descendant une colonne du tableau périodique.

- Sur le plan cristallographique avec le premier cheminement dans le tableau périodique cité juste avant, on rencontre systématiquement la succession de formes  $T_1^-$  (quadratique  $c/a < 1$ )  $\longrightarrow$  C (cubique)  $\longrightarrow$   $T_1^+$  (quadratique  $c/a > 1$ )  $\longrightarrow$   $T_4$  (quadratique  $c/a > 1$  et maille quadruplée). Par contre le deuxième cheminement atténue cet effet, lorsque M et M' sont isoélectroniques la déformation décroît dans la solution solide  $Mn_3 M_{1-x} M'_x X$  avec la proportion du métal au plus petit rayon atomique.

- Enfin nous notons une tendance au ferromagnétisme dans les carbures, à l'antiferromagnétisme avec les nitrures cubiques, au faible ferromagnétisme dans les nitrures déformés.

Dans le chapitre II, nous présentons brièvement la diffraction neutronique sous ses différents aspects, les techniques utilisées pour les mesures d'aimantation de la susceptibilité paramagnétique, l'intérêt des techniques de résonance : R.M.N. et effet MOSSBAUER. Les méthodes d'analyse telles la théorie des groupes et la théorie matricielle de l'échange sont signalées.

La partie B du mémoire traite des résultats expérimentaux : Chapitre I pour les carbures, Chapitre II pour les nitrures cubiques, Chapitre III pour les nitrures quadratiques et enfin les mesures d'aimantation sous champs magnétiques intenses et l'interprétation de la susceptibilité paramagnétique dans le Chapitre IV.

Au chapitre I, nous présentons le comportement des carbures  $Mn_3 Zn C$ ,  $Mn_3 Ga C$ ,  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  et mentionnons  $Mn_3 Al C$ .  $Mn_3 Zn C$  et  $Mn_3 Ga C_{0,935}$  possèdent la même structure magnétique de symétrie quadratique de groupe magnétique de SHUBNIKOV  $I4/m\bar{m}'m'$ . La maille magnétique de cette structure de basse température est  $a_m = a\sqrt{2}$ ;  $c_m = 2a$  (ou  $2c$ ). Les moments magnétiques de  $Mn_1$  et  $Mn_2$  sont inclinés sur l'axe  $\vec{c}$  avec une composante ferromagnétique le long de cet axe et une composante antiferromagnétique dans le plan (001). Le moment sur  $Mn_3$  est selon  $[001]$ . A des températures plus élevées les deux composés sont ferromagnétiques tout comme  $Mn_3 Ga C$  et  $Mn_3 Al C$ . Cependant pour  $Mn_3 Ga C$  sous  $T_T = 164 K$  (transition du premier ordre) s'établit une structure antiferromagnétique colinéaire assez semblable à celle de  $Mn O$ . La transition s'accompagne d'une brusque diminution du paramètre à la montée en température. Les résultats concordants d'effet MOSSBAUER, de R.M.N. avec la diffraction neutronique signalent une importante discontinuité du champ hyperfin (+ 25 %) à la transition. Un développement thermodynamique permet de conclure à une discontinuité de la densité d'états au niveau de FERMI.

Enfin nous signalons une analogie entre le diagramme de phase de solutions solides telles que  $Mn_3 Zn_x Sn_{1-x} C$ ,  $Mn_3 Ga_x Sn_{1-x} C$  et l'application d'un champ magnétique ou d'une pression (hydrostatique ou chimique) sur une configuration telle que celle de  $Mn_3 Ga C$ .

Le chapitre II est consacré à l'étude des composés nitrures cubiques avec  $M = \text{Ga}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}$ , et des composés déficitaires  $\text{Mn}_3 M \text{N}_x$  où  $M = \text{Rh}$  et  $\text{Pt}$ . La configuration magnétique de ces nitrures est essentiellement triangulaire plane (111) où les spins forment un angle de  $120^\circ$  entre eux. Selon la théorie des groupes, deux configurations triangulaires sont possibles lorsque le composé est antiferromagnétique. La configuration la plus fréquemment rencontrée voit les spins dirigés selon les directions  $[\bar{1}\bar{1}0]$  et équivalentes, cependant dans quelques cas la stabilité de la configuration triangulaire se traduit par une rotation des spins dans le plan (111) entre les directions  $[\bar{1}\bar{1}0]$  et  $[1\bar{1}\bar{2}]$ . C'est le cas pour  $\text{Mn}_3 \text{Ni N}$ ,  $\text{Mn}_3 \text{Sn N}$  et  $\text{Mn}_3 \text{Ag N}$ . La détermination de l'angle de rotation  $\theta$  entre le spin et la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  se fait par affinement ou à l'aide d'une abaque. Nous signalons également de telles configurations triangulaires déjà rencontrées pour des composés  $\text{Mn}_3 M \text{N}_x$  ( $M = \text{Rh}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Ge}$ ) de symétrie cristallographique hexagonales. La justification d'une telle rotation se fait à l'aide de la théorie matricielle en introduisant deux intégrales d'échange isotrope et une anisotropie magnéto-cristalline. L'apparition d'une composante ferromagnétique lors de la rotation est permise par la théorie des groupes et justifiée dans ce modèle d'interactions. Si la direction de facile aimantation devient  $[111]$  les configurations colinéaires comme celles de  $\text{Mn}_3 \text{Ga C}$  sont possibles.

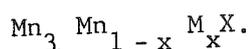
Le chapitre III présente les résultats acquis sur des nitrures quadratiques sur le plan cristallographique ou magnétique. A l'étude de  $\text{Mn}_3 \text{Cu N}$ , nous joignons celle de  $\text{Mn}_3 \text{Sn C}$  car ces composés sont isotypes et permettent de faire la liaison structurale entre les nitrures et les carbures. La structure commune est complexe, les spins de  $\text{Mn}_1$  et  $\text{Mn}_2$  forment un arrangement magnétique carré axé sur le spin de  $\text{Mn}_3$  selon  $[001]$  (axe quadratique). Les résultats des mesures magnétiques sont en bon accord avec les configurations magnétiques obtenues. La théorie des groupes utilisée pour la détermination de la structure permet d'isoler un invariant de type champ cristallin. Plus complexes encore sont les structures de  $\text{Mn}_3 \text{Sb N}$ ,  $\text{Mn}_3 \text{Rh N}_{0,8}$  et  $\text{Mn}_3 \text{Pt N}_{0,06}$  très proches l'une de l'autre. Deux vecteurs de propagation  $\vec{k} = [0,0,1]$  et  $\vec{k}_0 = [0,0,0]$  s'appliquent et différencient les composantes des spins des trois sous-réseaux. Il y a possibilité de la non-conservation de l'amplitude du spin lorsque sur un sous-réseau on se translate d'un atome à l'autre. Le dernier composé de cette série est  $\text{Mn}_3 \text{Sn N}$  qui présente cinq phases magnétiques. Entre 357 K et 475 K, le composé est ferrimagnétique et quadratique ( $c/a < 1$ ). Ensuite entre 237 K et 257 K vient la phase triangulaire avec rotation de spins étudiée au chapitre précédent. Enfin entre 0 K et 237 K le composé est quadratique ( $c/a > 1$ ). Alors la structure magnétique est complexe, les atomes  $\text{Mn}_1$  et  $\text{Mn}_2$  ayant une composante sinusoïdale selon l'axe  $z$ , une composante commensurable dans le plan  $xoy$ , dont la résultante est égale et opposée au spin de  $\text{Mn}_3$  à  $T_T = 186$  K.

Le chapitre IV décrit les résultats des mesures d'aimantation sous champs intenses. En général les nitrures montrent une plus grande dureté que les carbures et à 140 K0e la saturation est bien loin d'être atteinte. Ceci traduit l'importance des forces d'échanges induisant les structures antiferromagnétiques triangulaires et aussi la forte anisotropie magnétocristalline liée au plan (111). Les courbes de susceptibilité inverse ont été analysées sur ordinateur sur la base d'un terme "localisé" (de type CURIE-WEISS) et d'un terme "itinérant" (de type PAULI). Ainsi nous pouvons directement relier la partie constante de la susceptibilité à la forme cristallographique, à la structure magnétique et par là à la valence du métal M. Plus cette valence est élevée, plus ce terme constant est important, plus la température d'ordre magnétique est élevée, la structure magnétique complexe et les déformations quadratiques fréquentes. Nous concluons à un transfert électronique  $M \rightarrow$  bande de conduction favorisant un échange à longue distance.

La partie C est divisée en deux chapitres. Dans le premier nous rappelons les modèles proposés pour ce genre de composés principalement  $Mn_4 N$ . Ensuite nous discutons dans le deuxième chapitre les résultats expérimentaux selon leurs caractères physiques. Dans le chapitre I, le modèle proposé par MEKATA est un modèle ionique basé sur un effet donneur d'électrons de l'azote vers les atomes de manganèse. L'effet MOSSBAUER, les mesures de l'état électronique du métalloïde et la R.M.N. conduisent à des résultats en violent désaccord avec un tel modèle. Le modèle essentiellement covalent proposé par GOODENOUGH admet de nombreux paramètres phénoménologiques qu'il est bien difficile de discuter. Cependant l'auteur suggère que les orbitales  $d_z$  du manganèse ne sont pas en résonance directe avec les orbitales p de l'azote. L'extrême sensibilité des propriétés magnétiques à la non stoechiométrie en métalloïde infirme cette hypothèse. De plus l'importance d'un paramètre critique  $a_c$  invoqué par GOODENOUGH pour distinguer comportement isolant et comportement conducteur n'est pas évidente ici. Enfin nous montrons qu'il n'y a pas un rapport simple entre le moment magnétique porté par le manganèse et sa distance à l'atome X. Le troisième modèle présenté est celui de JARDIN et LABBE. C'est un modèle de bande basé sur l'existence d'un champ cristallin fort plaçant en résonance les orbitales p de l'azote et  $dxz$  et  $dyz$  du manganèse. La topologie de bande calculée près du niveau de FERMI permet l'existence de transitions magnéto-cristallographiques du premier ordre de déformations quadratiques de la maille et peut justifier une loi de susceptibilité paramagnétique intermédiaire.

Dans le chapitre II, nous discutons du réseau et de la structure cristallographique, de la transition et des interactions magnétiques, du moment magnétique ordonné et paramagnétique, du type d'antiferromagnétisme observé en rapport avec le modèle de bande de GROSS et JACOBY, et des perspectives ouvertes par cette étude. Il apparaît que si la contribution électronique de M est importante, la température d'ordre

magnétique est considérablement augmentée, la susceptibilité de type PAULI également, les effets de champ cristallin sont coopératifs et importants. Les interactions magnétiques se font essentiellement par l'intermédiaire des électrons de conduction. En fonction de la contribution électronique du métalloïde X ou du métal M nous proposons un schéma de stabilité des phases  $Mn_3 M X$  sous une forme cubique ou une forme hexagonale. Enfin nous proposons une courbe de type SLATER-PAULING pour justifier les valeurs des moments magnétiques extrapolés dans les solutions solides



Pour conclure nous pensons que la nature des propriétés cristallo-magnétiques des composés  $Mn_3 M X$  est incompatible avec un modèle ionique. Seul un modèle de bandes étroites à densité d'état irrégulière peut justifier le comportement métallique et les grandes diversités de structures rencontrées dans cette étude.



APPENDICE I

Avec les notations du chapitre I (Partie B) l'énergie libre s'écrit :

$$G = -M(H'e + H'a) + M \left[ \left[ 2H'e + (Ha - H'a) \right] x^2 - 2Ha x^2 y^2 + (Ha - H'a)y^2 - 2H \vec{x} \cdot \vec{h} \right] + 1/2 R \left[ \epsilon(T) - \epsilon \right]^2 + \left[ \chi_0 + \chi_1 \tanh(\beta(T - T_T)) \right] T^2.$$

La minimisation de G vient de :

$$\partial G / \partial \epsilon = 0 \quad (I); \quad \partial G / \partial \varphi = 0 \quad (II); \quad \partial G / \partial \theta = 0 \quad (III).$$

Soit :

$$MHo - 2MHo \cos^2 \varphi - R \left[ (\epsilon_c - \epsilon) + \alpha(T - T_T) \right] = 0 \quad (I')$$

$$\text{d'où } \cos^2 \varphi = (MHo - R((\epsilon_c - \epsilon) + \alpha(T - T_T))) / 2MHo.$$

$$\partial G / \partial \varphi = 0 = -2M \cos \varphi \sin \varphi \left[ (Ha - H'a) - 2(\epsilon - \epsilon_c)Ho - 2Ha \sin^2 \theta \right] \quad (II')$$

donne trois solutions :

$\varphi = 0$  ferromagnétisme,  $\varphi = \pi/2$  antiferromagnétisme et une solution générale où  $\varphi$  est quelconque (selon (I')).

$$\partial G / \partial \theta = 0 = 2M \cos \theta \left[ (Ha - H'a) \sin \theta - 2Ha \cos^2 \varphi \sin \theta - H \right] \quad (III')$$

si  $\theta = \pi/2$  la configuration est symétrique par rapport à l'axe de facile aimantation.

La stabilité des solutions est donnée par le critère :

$$R \left[ \partial^2 G / \partial \varphi^2 \cdot \partial^2 G / \partial \theta^2 - (\partial^2 G / \partial \theta \partial \varphi)^2 \right] - \partial^2 G / \partial \epsilon^2 (\partial^2 G / \partial \epsilon \partial \varphi)^2 \gg 0. \quad (IV)$$

En développant les dérivées secondes par rapport à  $\theta$ ,  $\varphi$  et  $\epsilon$  (IV) devient dans le cas général :

$$\begin{aligned} & (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) ((Ha - H'a) - 2(\epsilon - \epsilon_c) Ho - 2Ha \sin^2 \theta) \\ & \cdot (Ha - H'a - 2Ha \cos^2 \varphi) + 16 Ha^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \sin^2 \theta \cos^2 \theta + 4Ho \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \\ & + (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) H \sin \theta ((Ha - H'a) - 2(\epsilon - \epsilon_c) Ho - 2Ha \sin^2 \theta) \ll 0 \end{aligned} \quad (IV')$$

Si  $\varphi = \pi/2$  la phase est antiferromagnétique

$$(I) \text{ devient } \delta \epsilon / 2 - ((\epsilon_c - \epsilon) + \alpha(T - T_T)) = 0 \quad (I'')$$

avec  $\delta \epsilon = 2 M Ho / R$ .

$$(III) \text{ donne en général : } \sin \theta = H / (Ha - H'a) \quad (III'')$$

En reportant (I'') et (III'') dans l'expression (IV) il vient :

$$\left[ \frac{(H_a - H'a)^2 - H^2}{-2H_a H^2 / (H_a - H'a)^2} \right] / (H_a - H'a) - ((H_a - H'a) + 2(\delta\epsilon/2 - \alpha(T - T_T))H_0) \geq 0 \quad (IV'')$$

Ceci constitue une équation bicarrée en  $H/(H_a - H'a)^{1/2} = U$  de la forme

$$AU^4 + BU^2 + C \geq 0 \quad (IV''')$$

qui se résoud aisément si  $H_a$  et  $H_a + H'a$  sont positifs.

Le déterminant de cette équation est nul et il vient :

$$T = T_T + 1/2(\delta\epsilon/\alpha) \left[ 1 + (H_a + H'a)/H_0\delta\epsilon \right] - 1/2(\delta\epsilon/\alpha) \cdot H^2 / (H_0 \delta\epsilon (H_a - H'a))$$

qui est la température de transition A.F.  $\rightarrow$  S.F. notée  $T(A.F. \rightarrow S.F.)$  (antiferromagnétisme  $\rightarrow$  spin flop). De la même manière on trouve :

$$T(S.F. \rightarrow F.) = T_T + 1/2(\delta\epsilon/\alpha) (1 - (H_a + H'a)/(H_0 \delta\epsilon)) - 3(\delta\epsilon/\alpha) \cdot (H^4 / (H_0 \delta\epsilon))^2 / 3 \quad (V)$$

$$\begin{aligned} T(S.F. \rightarrow A.F.) = T_T + 1/2(\delta\epsilon/\alpha) (1 - (H_a - H'a)/H_a - (H_a + H'a)/(H_0 \delta\epsilon)) \\ - 2(\delta\epsilon/\alpha) (1 + 2H_a^2 / (H_0 \delta\epsilon (H_a - H'a))) (H/4H_a)^2 \\ + 2(\delta\epsilon/\alpha) (1 - 2H_a^2 / (H_0 \delta\epsilon (H_a - H'a))) H / (4H_a) (H/4H_a)^2 \\ + 1/2(H_a - H'a)/H_a^{1/2} \end{aligned}$$

$$T(F. \rightarrow S.F.) = T_T - 1/2(\delta\epsilon/\alpha) (1 + (H_a + H'a)/(H_0 \delta\epsilon)) - 1/2(\delta\epsilon/\alpha) H / (H_0 \delta\epsilon) \quad (VI)$$

On a bien deux transitions du premier ordre.

Remarquons que (V) - (VI) s'écrit encore :

$$(\delta\epsilon/\alpha) - (3(H/(4H_0 \delta\epsilon))^2 / 3 - (1/2)(H/H_0 \delta\epsilon))(\delta\epsilon/\alpha) \text{ est nulle si } H = 4H_0 \delta\epsilon = H_T$$

La température est alors :

$$T = T_T - 1/2(\delta\epsilon/2)(5 + (H_a + H'a)/(H_0 \delta\epsilon))$$

Si  $H > H_T$  la transition S.F.  $\rightarrow$  F. est du second ordre. Le diagramme de phase est celui de la figure 57. Un diagramme analogue peut être obtenu si  $H_{ext} = H$  est appliqué perpendiculairement à  $\vec{n}$  au lieu de lui être parallèle.

