

Numéro ordre C.N.R.S.
A.O

T0106
1980IDS

1980.1
(043)D.E.

THÈSE

présentée à

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

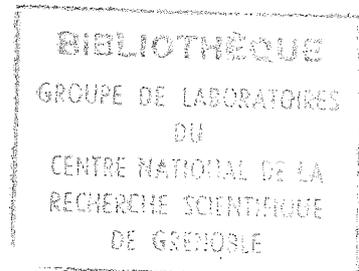
pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

H. ROUX-BUISSON

SUJET



ETUDE DES PHASES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES

DANS LES MONOSULFURES DE FER ET DE NICKEL

Soutenue le 25 janvier 1980 devant la commission d'Examen

Président J.C. BARBIER

Examineurs E. BELORIZKY
B.K. CHAKRAVERTY
J.M.D. COEY
P. MONOD
F. VARRET

Invité extérieur : R. TOURNIER

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Joseph KLEIN : Vice-Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT de l'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES.

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N.
	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 A
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUF B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique Ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique Hépto-gastro-entérologique
Mme	BONNET Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	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	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	FONTAINE Jean-Marc	Maths pures
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	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
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOËL Pierre	Clinique cardiologique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICLOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEGRE Robert	Mécanique
	NOZIERES Philippe	Spectrométrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Sémiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENAKD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUCEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B
	SEIGNEURLIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique - Biophysique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	SUNIER Jules	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	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 Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique - Pharmacie
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REEECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	SARROT-REYNAUD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIECLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro-chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être di- recteur de thèse).
	BERNARD Pierre	Gynécologie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COLIN DE VERDIERE Yves	Maths pures
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	CAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM.	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MASSOT Christian	Médecine interne
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse).
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	PERPIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHÉLIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
	ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran- gère habilitée à être directeur de thèse.)
	SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées
	SCHAEERER René	Cancérologie
Mme	SEIGLE-MURANDI Françoise	Cryptogamie
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie
	STUTZ Pierre	Mécanique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	KANEKO AKIRA	Maths pures
	JOHNSON Thomas	Maths appliquées
	RAY Tuhina	Physique

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M.	ROCHAT Jacques	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
----	----------------	-----------------------------------

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1977

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET
M. Georges LESPINARD

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du solide - cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide - cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée

*en congé pour études.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique Fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire - Corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique Fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt.Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
MmeCHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM DAVID	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

*
* *
*

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre du Groupe des Transitions de Phases au C.N.R.S.

Messieurs B.K. CHAKRAVERTY, Directeur de Recherche et J.C. BRUYERE, Maître de Recherche m'y ont accueilli, je les en remercie.

Monsieur J.M.D. COEY, Lecturer au Trinity College de Dublin, anciennement Chargé de Recherche au C.N.R.S., a suivi ce travail avec attention et a su, dans la plus grande liberté, me guider par son savoir au travers des difficultés que j'ai rencontrées, je lui en suis grandement reconnaissant.

Plus personnellement, je tiens à le remercier ainsi que sa famille pour la gentillesse avec laquelle j'ai été reçu à Dublin.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur J.C. BARBIER, Directeur du Laboratoire Louis Néel, d'avoir accepté de présider mon jury et des commentaires qu'il a bien voulu me faire sur ce travail, Messieurs les Professeurs E. BELORIZKY et F. VARRET de leur participation au jury ainsi que des nombreuses suggestions et critiques qu'ils m'ont faites durant ce travail et à la lecture du manuscrit, Monsieur P. MONOD, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et le juger.

Monsieur R. TOURNIER, Directeur du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, s'est intéressé à ce travail et a accepté d'assister à la soutenance de cette thèse comme membre invité, je lui en suis très reconnaissant.

Je suis très heureux de remercier Messieurs M. AVIGNON, J. RANNINGER et G. SPRONKEN pour l'aide théorique qu'ils m'ont apportée et la disponibilité dont ils ont toujours fait preuve à mon égard.

Je suis très reconnaissant à Messieurs R. BIRAGHI, R. BUDER, C. CZJZEK, D. FRUCHART, P. HAEN, O. MASSENET, J.P. SENATEUR, M. STEINER, J.L. THOLENCE et P. TOWNSEND du soutien technique et expérimental qu'ils m'ont largement accordé.

Je remercie Madame C. CAPPOEN et Messieurs G. FOURCAUDOT, J. MERCIER, J.J. SINCE pour l'important travail de cristallogénèse qu'ils ont effectué dans le cadre de cette thèse.

Enfin, il est évident que ce travail n'aurait pu se faire sans l'aide de nombreux laboratoires tant grenoblois qu'étrangers, que toutes les personnes qui m'ont ainsi aidé trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Mademoiselle L. LOTITO a dactylographié ce mémoire avec soin et rapidité, sans perdre sa bonne humeur, je lui en suis très reconnaissant.

Mesdames J. TREVISSON et Y. CAMAND ont effectué le tirage et la reliure de ce travail, je les en remercie vivement.



TABLE DES MATIERES

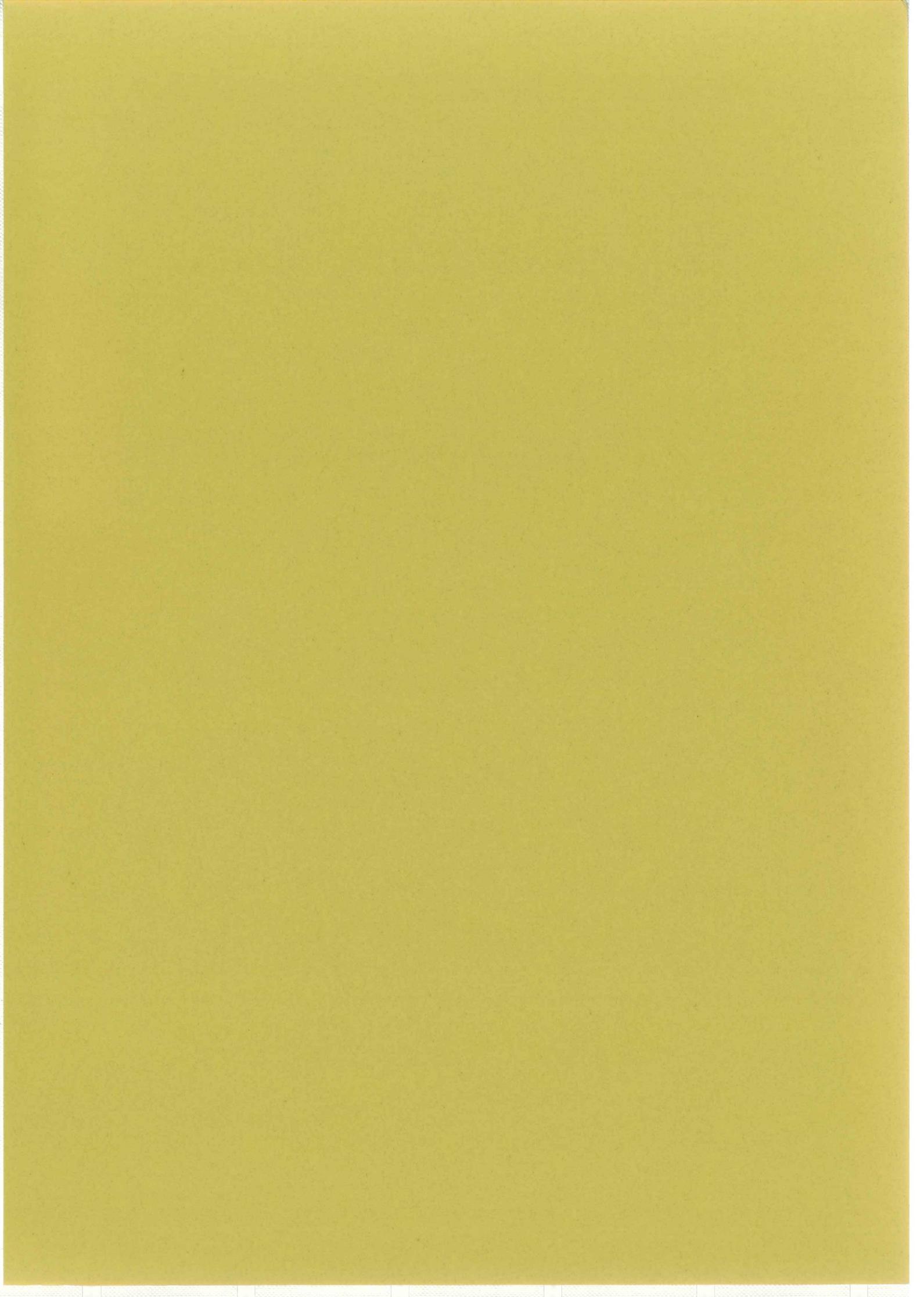
	<u>pages</u>
<u>CHAPITRE I : INTRODUCTION</u>	1
A. Les composés des métaux de transition	3
B. Les sulfures des métaux de transition	4
C. Intérêt du sulfure de fer et plan de la thèse	6
D. Techniques expérimentales	9
a) Diffraction des rayons X	9
b) Diffraction neutronique	9
c) Chaleur spécifique	10
d) Susceptibilité	10
e) Champs forts	11
f) Effet Mössbauer	11
g) Mesures de résistivité	12
h) Effet Seebeck	12
E. Théories générales utilisées	12
a) Le champ cristallin	12
b) Effet Mössbauer et champ cristallin	15
Références Chapitre I	19
<u>CHAPITRE II : ETUDE DE LA TRANSITION α DANS FeS</u>	21
A. Revue des propriétés de FeS (Troïlite)	23
a) Structure dans le cas stoechiométrique	23
b) Transport	24
c) Magnétisme : Interactions hyperfines	27
d) Thermodynamique	33

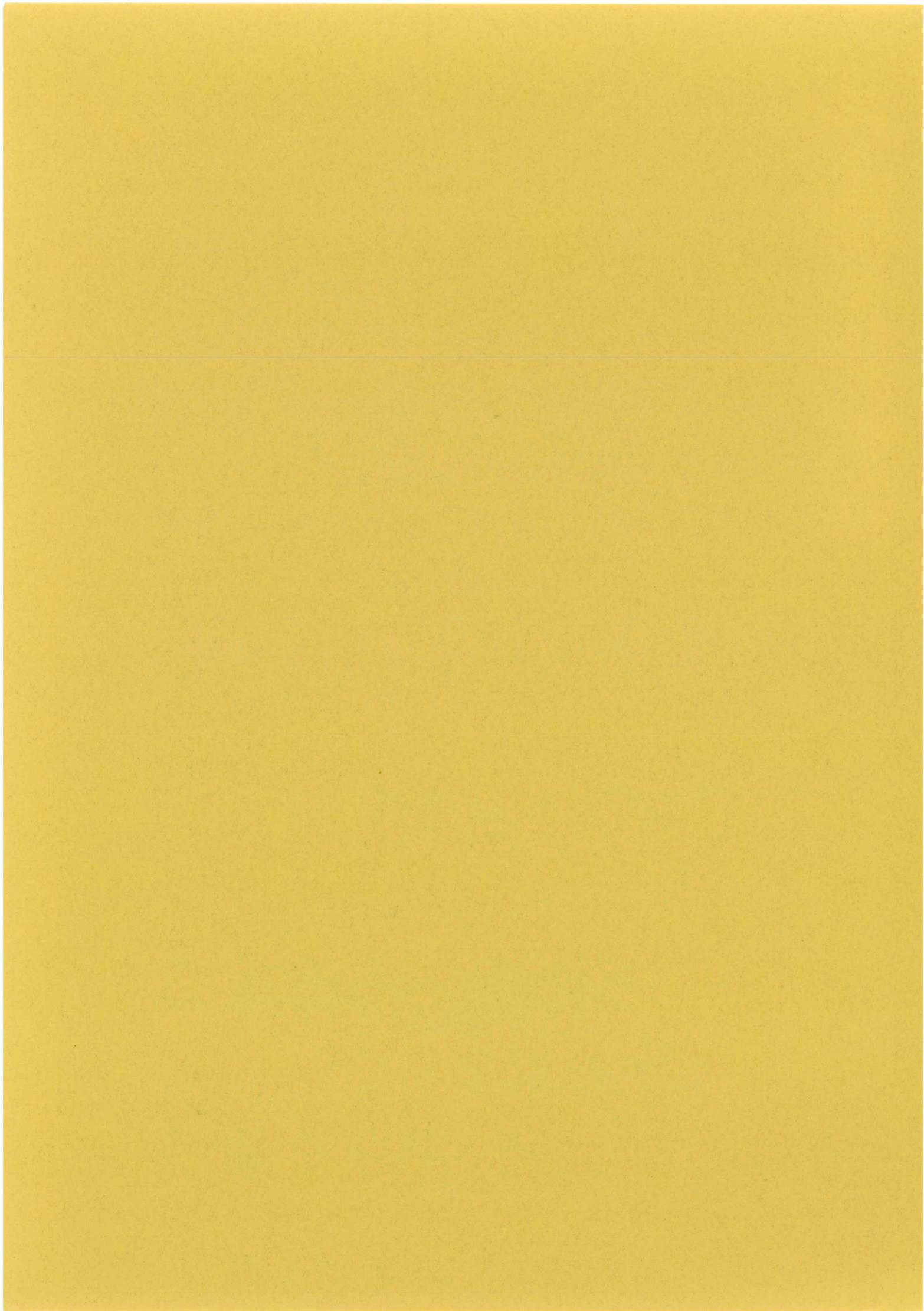
	<u>pages</u>
B. Discussion	43
a) Caractérisation des phases haute et basse température	43
b) Contribution à l'entropie de la transition	49
c) Origines de la cinétique	53
Références Chapitre II	55
<u>CHAPITRE III</u> : ETUDE DE LA ROTATION DE SPIN DANS Fe_{1-x}S	57
A. Résumé des travaux antérieurs concernant la rotation de spin dans $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	59
B. Résultats expérimentaux	60
a) Mesures de susceptibilité	61
b) Mesures d'aimantation	62
c) Diffraction neutronique	64
d) Mesures Mössbauer	67
e) Entropie de la transition	69
f) Paramètres du réseau à la transition	70
g) Résistivité	71
C. Discussion	72
a) Hamiltonien de spin (singulet fondamental)	72
b) Doublet orbital fondamental	76
c) Etude de Γ_5 au complet	80
d) Commentaires	81
D. Conclusion	84
Références Chapitre III	85
<u>CHAPITRE IV</u> : LES SOLUTIONS SOLIDES ($\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$)S	87
A. Préparation des échantillons sous forme de poudres	89
B. Caractérisation des échantillons	91
C. Résultats expérimentaux	91

	<u>pages</u>
a) Les diagrammes Debye-Scherrer	92
b) Effet Mössbauer	94
c) Aimantation	96
d) Chaleur spécifique	97
D. Discussion	99
a) Travaux antérieurs	99
b) Discussion	101
E. Conclusion	104
Références Chapitre IV	107
<u>CHAPITRE V : LES IMPURETES DE FER DANS Ni_{1-δ}S</u>	109
A. Introduction	111
B. Préparation des échantillons monocristallins	111
a) Diagrammes de phases du système	111
b) Préparation	113
c) Caractérisation et mise en forme des échantillons pour diverses mesures	114
C. Les effets communs aux deux types de matrice	117
a) Paramètres de réseau à l'ambiante	117
b) Paramètres Mössbauer du Fe ⁵⁷ à l'ambiante	118
D. Impuretés de fer dans une matrice présentant une transition du même type que le sulfure de Nickel	119
a) Résultats expérimentaux	119
b) Discussion	125
c) Conclusion	131
E. Faible concentration de fer dans une matrice métal- lique. Effet Kondo	132
a) Résultats expérimentaux	132
b) Discussion	139
c) Conclusion	142

	<u>pages</u>
F. Les propriétés verres de spin de $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{1-\delta}\text{S}$	143
a) Résultats expérimentaux	143
b) Discussion	155
c) Conclusion concernant la phase basse température (matrices métalliques)	178
G. Synthèse du chapitre V	179
Références Chapitre V	181
<u>CHAPITRE VI : CONCLUSIONS</u>	183
Références Chapitre VI	189







CHAPITRE I

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

Dans cette introduction, nous situons le cas de FeS parmi les composés des métaux de transition. Puis, nous exposons les motifs de cette étude ainsi que sa présentation dans ce mémoire.

A. Les composés des métaux de transition

Les physiciens du solide se sont beaucoup intéressés et s'intéressent toujours aux composés de métaux de transition dont l'étude permet de mettre en évidence des comportements électroniques très variés.

Isolants dans certains cas (NiO), semiconducteurs dans d'autres (Fe_3O_4), ou même métalliques (NiS), ces composés ont des propriétés magnétiques tout aussi diverses : ils peuvent s'ordonner avec un moment magnétique ionique localisé (NiO) ou bien présenter un magnétisme de bande caractéristique (NiS) ; d'autres, tels que ReO_3 ne s'ordonnent pas et demeurent paramagnétiques de Pauli ou bien encore, tels FeS_2 , TiO_2 restent diamagnétiques.

Sur le plan théorique, deux cas limites sont bien compris :

1) Les électrons sont fortement corrélés et localisés, on décrira alors très bien leur comportement dans un modèle ionique à moment magnétique localisé (cas des terres rares).

2) Les électrons sont faiblement corrélés, délocalisés et non magnétiques, ils sont alors bien décrits dans un modèle de bande (semiconducteur de la colonne V) ou de gaz d'électrons libres (Na, K, métaux nobles). Mais la zone des corrélations intermédiaires où se situent ces composés de transition, pose un gros problème théorique.

Mott et Hubbard ⁽¹⁾ ont essayé de le résoudre en tenant compte de la répulsion coulombienne entre deux électrons sur un même site, ce qui conduit

à une localisation électronique dans des bandes étroites même partiellement remplies. Dans ce modèle, l'apparition du magnétisme ne nécessite pas obligatoirement la localisation des électrons.

B. Les sulfures des métaux de transition

Ceux-ci ont été beaucoup moins étudiés que les oxydes où la liaison métal-oxygène présente un caractère ionique plus marqué que celle métal-soufre qui est plus fortement covalente.

La plupart des monochalcogénures des métaux de transition 3d peuvent se présenter sous la structure NiAs ⁽²⁾ (figure 1).

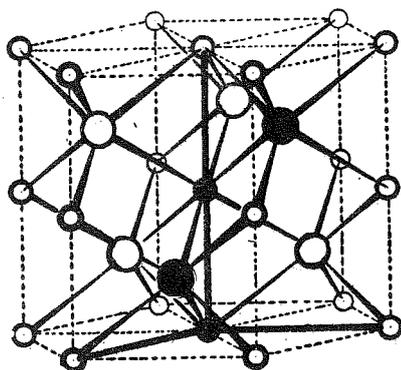


Fig. 1 : Structure NiAs dans les monochalcogénures des métaux de transition. Les petits cercles représentent les atomes de métal et les grands ceux de chalcogène.

Les cercles foncés représentent les atomes de la maille élémentaire rhomboédrique en traits gras. Les deux atomes de métal sont aux coordonnées $(0, 0, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$, les deux atomes de chalcogénure en $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(2/3, 1/3, 3/4)$.

Cette structure hexagonale ne se trouve pas dans les oxydes car elle est incompatible avec une ionicité importante de la liaison ; en effet, les deux cations voisins sur l'axe c se repoussent directement à travers la face commune aux octaèdres d'anions qui les entourent. La cohésion du réseau cristallin est alors impossible.

On comprend ainsi qu'une telle structure favorise l'apparition de lacunes en cations qui stabilisent le composé. Ces lacunes peuvent s'ordonner si la réduction d'énergie interne ainsi obtenue est supérieure à l'augmentation d'énergie libre provenant de la décroissance de l'entropie lors de la mise en ordre. Ainsi dans FeS, de nombreuses surstructures ont été mises en évidence (figure 2).

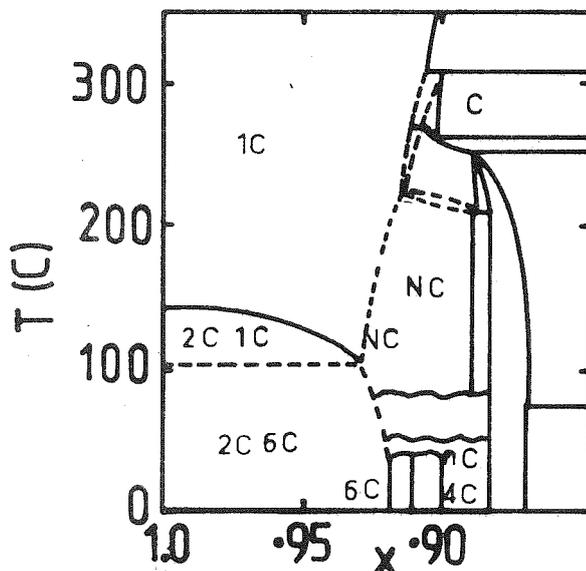


Fig. 2 : Diagramme de phase de Fe_xS en fonction de la température, d'après Nakazawa et Morimoto ⁽³⁾. Nous n'avons reporté que les surstructures concernant la région étudiée dans cette thèse.

Ce travail porte d'une part sur les sulfures de fer à structure NiAs, proches de la composition stoechiométrique, et d'autre part sur ses solutions solides dans le sulfure de nickel. Ce dernier a été étudié au laboratoire par R. Brusetti ⁽⁸⁾ dans sa thèse.

C. Intérêt du sulfure de fer et plan de la thèse

Depuis longtemps ⁽⁴⁾, FeS était connu pour présenter une transformation structurale vers 420°K (transition α), la phase haute température ayant la structure NiAs.

La structure (figure 3) de la phase basse température de FeS a été déterminée par Bertaut ⁽⁵⁾ et consiste en une légère déformation de la structure NiAs : les fer se regroupent en plus petits triangles dans leurs plans perpendiculaires à \vec{c} , et quelques soufre, en conséquence, sont déplacés le long de l'axe c. La périodicité est ainsi doublée selon \vec{c} et multipliée par $\sqrt{3}$ dans le plan de base.

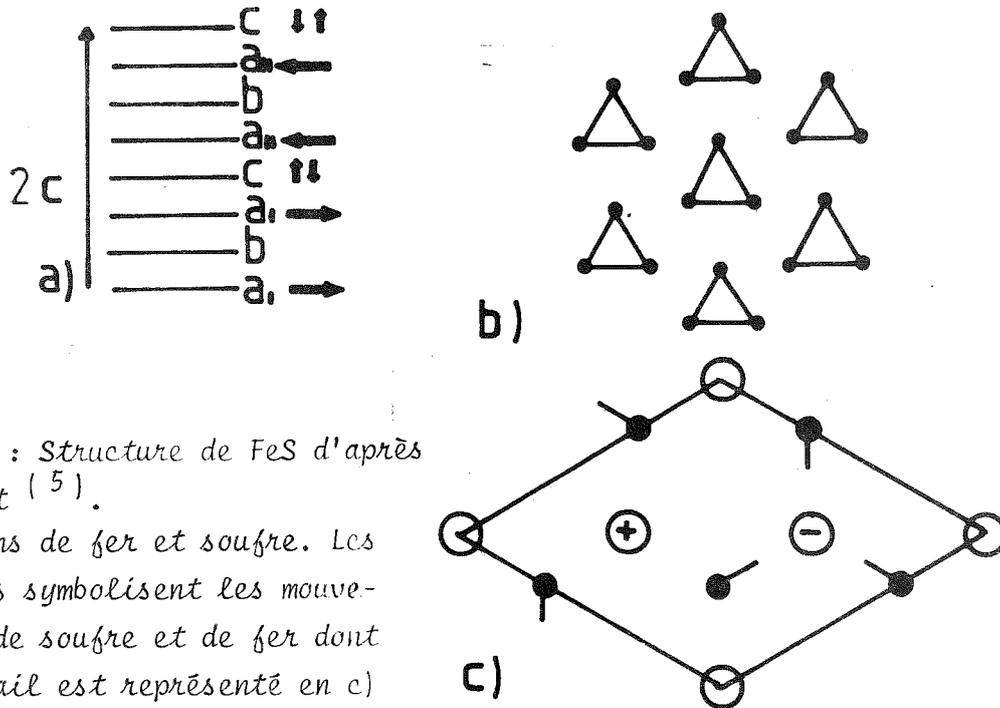


Fig. 3 : Structure de FeS d'après Bertaut ⁽⁵⁾.

- a) Plans de fer et soufre. Les flèches symbolisent les mouvements de soufre et de fer dont le détail est représenté en c)
- b) Triangles dans les plans de fer.

- c) ● atomes de fer du plan en $z = 1/8$
- atomes de soufre en $z = 0$

- ⊕ atomes de soufre en $z = 0.016$
- ⊖ atomes de soufre en $z = -0.016$

FeS a tout particulièrement retenu l'attention des physiciens du solide lors de la publication par Hirahara de la conductivité de FeS mesurée sur un monocristal (6).

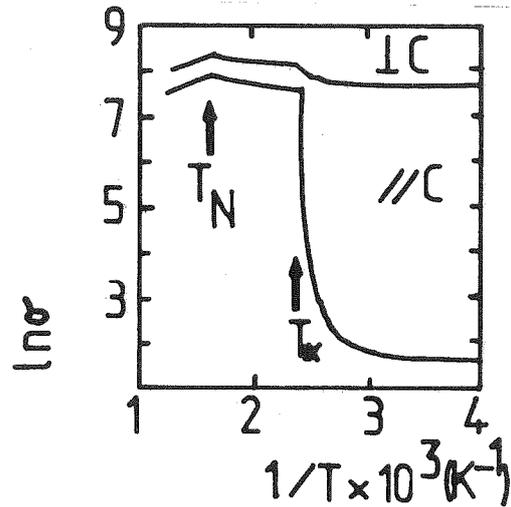


Fig. 4 : Logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue d'après Hirahara.

Ces courbes (figure 4 ci-dessus) montraient une discontinuité importante de résistivité dans la direction parallèle à \vec{c} et une anisotropie remarquable au-dessous de la transition. Goodenough a rapidement trouvé une explication à ce comportement (7).

Nous verrons que nos mesures effectuées sur des échantillons préparés de différentes manières n'ont jamais pu reproduire un tel comportement. D'autres auteurs n'y sont pas mieux parvenus. En revanche, nous nous sommes aperçus que la forme des courbes de résistivité à la transition \propto dépend beaucoup du sens et de la vitesse du balayage en température au passage de la transition.

Ceci nous a entraînés à étudier systématiquement la cinétique, ce qui est intéressant en soi, et permet aussi de préciser les conditions expérimentales à respecter pour effectuer les mesures à l'équilibre et obtenir des résultats reproductibles. Tout ceci fait l'objet du chapitre II, ainsi qu'une analyse des causes de la transition et une caractérisation des phases électroniques, de part et d'autre de celles-ci.

Ensuite dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à la transition de rotation de spin pour laquelle l'aimantation passe spontanément de la direction parallèle à l'axe c vers une direction perpendiculaire. Cette étude présente l'intérêt de donner des précisions sur l'état électronique et magnétique du fer dans FeS. Cependant, pour les composés stoechiométrique, le voisinage des températures de transition de rotation de spin T_M et structurale T_α rend délicate l'observation de la transformation à T_M . Aussi avons-nous étudié $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ qui ne présente que la rotation de spin.

En outre, $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ se trouve toujours dans la phase 1c ce qui nous permet de recueillir de nouveaux renseignements sur cette phase qui, dans FeS stoechiométrique, n'existait qu'à haute température. L'étude de FeS dans son ensemble (chapitres II et III) constitue une première partie de ce mémoire.

Dans la deuxième partie (chapitres IV et V), nous nous intéressons aux solutions solides FeS-NiS. Brusetti ⁽⁸⁾ avait montré, au laboratoire, que NiS

présentait un magnétisme de bandes. Or, FeS possède des propriétés très différentes et se mélange en toutes proportions avec NiS. Un tel mélange est apparu très intéressant pour étudier le passage du magnétisme de NiS à celui de FeS. Ceci fait l'objet du quatrième chapitre.

L'étude de ces solutions nous a conduits (chapitre V) à nous tourner très attentivement vers les solutions diluées de FeS dans NiS dont les propriétés sont très diverses. Entre autres, nous observons les comportements caractéristiques d'alliages Kondo et verres de spin. Pour effectuer ces diverses caractérisations, nous avons fait appel à un certain nombre de techniques expérimentales et de théories générales que nous allons décrire maintenant.

D. Techniques expérimentales

Aucune de ces méthodes n'est particulièrement originale, aussi n'entrons-nous pas dans les détails.

a) Diffraction des rayons X

i) La méthode de Laue a été utilisée pour orienter les cristaux avant leur découpe.

ii) Des diagrammes de poudre obtenus en chambre Debye-Scherrer ou sur goniomètre nous ont servi à mesurer les paramètres de réseau de nos différents échantillons.

b) Diffraction neutronique

Les études de diffraction neutronique ont été conduites à Siloe du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble sur le diffractomètre DN₃. Elles nous ont permis les mesures de moments magnétiques sur le fer.

c) Chaleur spécifique

i) Les mesures de routine servant à caractériser un échantillon par sa température de transition, ou bien les mesures de chaleur spécifique à des températures supérieures à 120°K, ont été effectuées sur un calorimètre différentiel à balayage (modèle DSC2 de Perkin Elmer).

Lorsqu'il s'agit de mesurer seulement une enthalpie de transition, nous étalonnons l'appareil en traçant la courbe d'une chaleur de transformation connue (Indium, Cyclohexane). Quand nous désirons tracer la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température, nous étalonnons le calorimètre dans la gamme de températures en traçant la courbe de chaleur spécifique du saphir.

ii) Les mesures à basse température ($1.4^{\circ} < T < 20^{\circ}$) ont été réalisées au Centre de Recherches d'I.B.M. à Yorktown-Heights sur un microcalorimètre à relaxation thermique. Pour nos échantillons, dans le plus mauvais des cas à 10°K, la contribution du porte-échantillon représentait 30 % de la mesure.

d) Susceptibilité

i) Les mesures sont effectuées au laboratoire par un magnétomètre à échantillon vibrant réalisé par B. Waksman, J.C. Bruyère et R. Buder. Sa sensibilité en aimantation est de $1.8 \cdot 10^{-4}$ uem et le bruit est de cet ordre. On ne peut donc mettre en évidence des variations d'aimantation supérieures à $8 \cdot 10^{-4}$ uem pour un échantillon typique de 200 mg.

ii) Vers la fin de notre travail, nous avons disposé d'un appareil de même type à aimant supraconducteur, mis au point par R. Buder au laboratoire. Nous pouvons alors mesurer des aimantations de $2 \cdot 10^{-5}$ uem/g pour 200 mg d'échantillon. L'appareil fonctionne entre 1.8 K et 300°K.

iii) A très basse température, nous avons utilisé l'appareillage

à extraction, mis au point par Tholence au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, dont le refroidissement est assuré par désaimantation adiabatique. Nous avons effectué ainsi des mesures entre 0.1 K et 20 K.

iv) Au-dessus de la température ambiante, l'appareillage est le même qu'en i) mais le cryostat est remplacé par un four où l'échantillon est placé dans une atmosphère d'hélium. Ce dispositif nous a permis de réaliser des mesures de susceptibilité entre 290 K et 620 K.

e) Champs forts

i) Jusqu'à 60 KOe, les mesures ont été faites au laboratoire sur un magnétomètre à échantillon vibrant équipé d'une bobine supraconductrice (Cf. § I.D d) ii).

ii) Jusqu'à 150 KOe, nous avons utilisé au Service National des Champs Intenses un magnétomètre à extraction équipé de bobines de Bitter.

f) Effet Mössbauer

i) Sur le fer 57, nous avons au début de ce travail, utilisé les installations du Groupe d'Interactions Hyperfines au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. L'étalonnage des spectres se faisant par comparaison au fer métallique. Ces spectres sont ajustés numériquement aux spectres théoriques (programmes de Varret et Jehanno) dont les paramètres nous donnent les valeurs du déplacement isomérique du dédoublement quadrupolaire (splitting quadrupolaire) et du champ hyperfin.

Ensuite, nous avons disposé au Service National des Champs Intenses d'un dispositif Mössbauer mis au point par Coey et équipé d'un cryostat à balayage d'hélium CF 500 réalisé par Oxford Instruments. Une mesure sous champ intense (60 KOe à 40 mK) a été réalisée par P. Steiner à la Freie Universität de Berlin.

ii) Sur le Nickel 61, les mesures ont été faites par G. Czjek au Kernforschung Zentrum de Karlsruhe, ainsi que l'ajustement des spectres obtenus.

g) Mesures de résistivité

i) Au-dessus de la température ambiante, nous avons utilisé un ancien cryostat destiné à l'étude de l'effet Kerr, modifié par Dumas pour les mesures de résistivité haute température. Nous y avons adapté un système de régulation et de contacts par pression permettant d'utiliser la méthode à quatre points, avec l'échantillon sous vide.

ii) Au-dessous de la température ambiante, nous avons disposé du système automatique de mesure de résistivité mis au point par R. Billat et R. Brusetti au laboratoire. La sensibilité est de $1 \mu\text{v}$.

iii) Lorsque des mesures plus précises ont été nécessaires, nous avons fait appel au système mis au point par Haen au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Ces deux appareils fonctionnent entre 1.4 K et 300 K.

h) Effet Seebeck

L'appareillage a été mis au point par J.C. Bruyère au laboratoire et fonctionne entre 100°K et l'ambiante. La différence de température entre les deux faces de l'échantillon est asservie à la valeur de 1°K . Sa sensibilité est de $1 \mu\text{v}$.

E. Théories générales utilisées

a) Le champ cristallin (9 à 12)

Bien que n'étant pas parfaitement adapté au cas des sulfures des métaux

de transition car la liaison n'est alors pas complètement ionique, la théorie du champ cristallin permet cependant de se faire une idée qualitative des schémas de bandes et de niveaux qui sont à l'origine des divers comportements des composés que nous avons étudiés dans ce travail.

A l'intérieur d'un cristal ionique (même partiellement ionique), un ion donné est entouré de proches voisins du signe opposé qui créent à son niveau un champ électrique.

L'énergie des électrons de cet ion dans ce champ est à l'origine des effets de champ cristallin.

En approximant les voisins par des charges ponctuelles, on peut alors calculer le potentiel dans lequel se déplacent les électrons de l'ion considéré ; si ceux-ci sont assez localisés autour de l'ion, on peut alors développer le potentiel en une série dont le nombre de termes sera limité par la symétrie cristalline considérée et par le moment angulaire des électrons considérés.

Enfin Stevens ⁽¹¹⁾ a montré que l'hamiltonien de champ cristallin qui s'écrit sous la forme d'un polynôme des coordonnées est proportionnel à un polynôme de même degré formé avec les opérateurs orbitaux en remplaçant x par L_x , y par L_y , z par L_z ; les formes non commutatives telles que $L_x L_y$ étant remplacées par $(L_x L_y + L_y L_x)/2$.

Dans le cas d'électrons d , pour un octaèdre à distortion trigonale (NiAs), le champ cristallin s'écrit ^(10,12) sous la forme :

$$H_c = B_4^3 (O_4^3 - \frac{\sqrt{2}}{40} O_4^0) + B_2^0 O_2^0 + (B_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{40} B_4^3) O_4^0$$

où les opérateurs O_n^m sont respectivement définis ci-dessous :

$$O_4^3 = \frac{1}{4} (L_z(L_+^3 + L_-^3) + (L_+^3 + L_-^3)L_z)$$

$$O_4^0 = 35 L_z^4 - 30 L(L+1) L_z^2 + 25 L_z^2 - 6 L(L+1) + 3L^2 (L+1)^2$$

$$O_2^0 = 3 L_z^2 - L(L+1).$$

La première partie de H_c représente un champ purement cubique et les deux dernières les contributions d'ordre deux et quatre du potentiel trigonal. Les constantes B_n^m caractérisent les intensités de ces divers champs cristallins et les niveaux de l'ion Fe^{++} ($L = 2$) en symétrie octaédrique sont décomposés par le champ cristallin selon le schéma de la figure 5c.

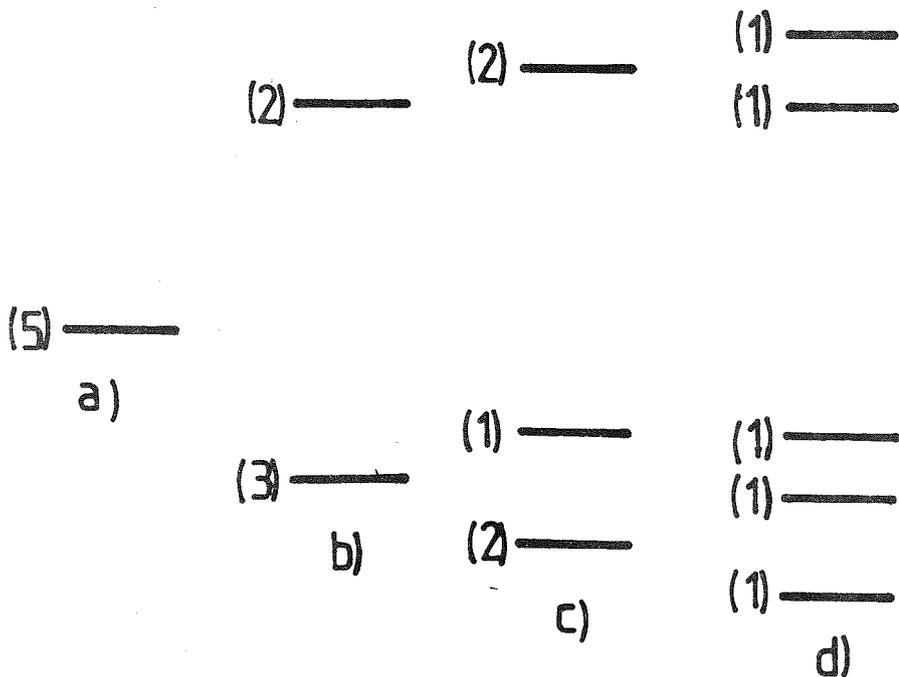


Fig. 5 : Effet du champ cristallin sur l'ion Fe^{++} ($L = 2$). Les nombres entre parenthèses donnent la dégénérescence du niveau orbital.

- a) ion libre
- b) symétrie cubique (octaèdre)
- c) trigonale
- d) non axiale.

On voit que la dégénérescence orbitale peut être complètement levée par un champ non axial.

Lorsque le champ cubique est suffisamment intense devant d'autres contributions à l'hamiltonien, on peut alors considérer que l'ion a un moment orbital fictif égal à 1, ce qui permet d'écrire simplement le champ trigonal sous la forme δl_z^2 , où δ est le splitting trigonal et l_z la projection du moment orbital selon l'axe z dans la nouvelle base. L'utilisation de ce moment orbital fictif se justifie par la simplification qu'elle apporte dans l'écriture du champ cristallin orbital. Cependant, cette façon de faire n'est pas toujours commode car elle peut compliquer l'écriture de certains autres termes de l'hamiltonien.

b) Effet Mössbauer et champ cristallin ⁽¹³⁾

L'effet Mössbauer permet de mesurer le gradient de champ électrique (gce) au niveau du noyau. En effet, le moment quadrupolaire de l'état excité du ⁵⁷Fe ($I = 3/2$) étant différent de zéro interagit avec le gce qui lève partiellement la dégénérescence nucléaire de moment cinétique dans l'état excité (figure 6).

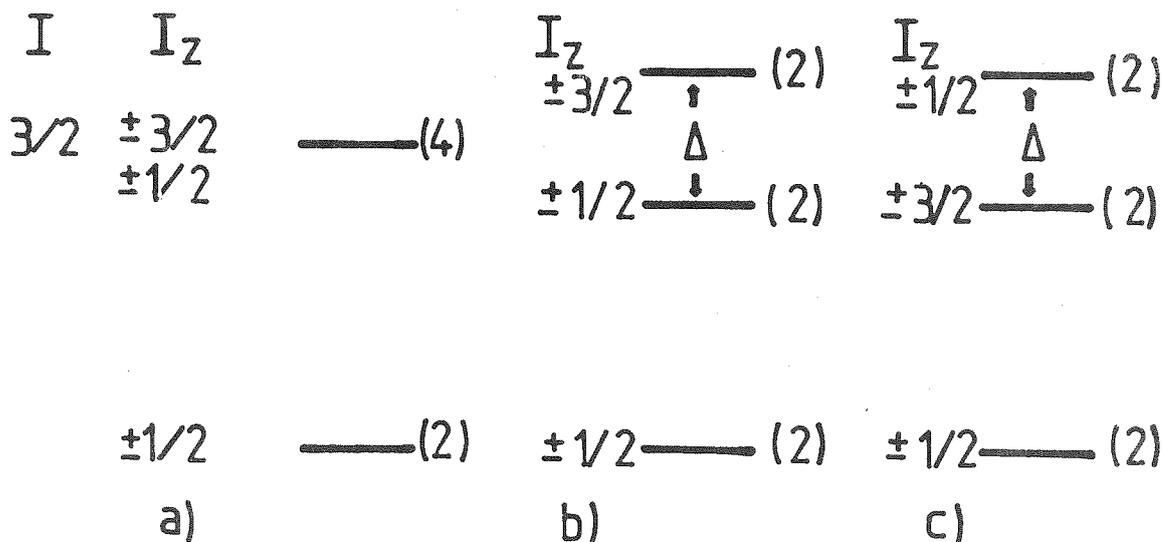


Fig. 6 : Effet du gradient de champ électrique sur les niveaux nucléaires (le splitting quadrupolaire Δ est considérablement grossi devant la transition $I = 3/2 \rightarrow I = 1/2$).
 a) $gce = 0$; b) $gce > 0$; c) $gce < 0$.

Le dédoublement Δ de la figure 6 s'écrit en symétrie axiale, sous la forme :

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{2}$$

où e est la charge de l'électron, $q = \frac{V_{ZZ}}{e}$ avec V_{ZZ} composante principale du gce vue par le noyau, Q est le moment quadropolaire nucléaire de l'état $I = 3/2$. Le spectre Mössbauer obtenu possède alors deux raies correspondant aux transitions $I = 3/2, I_z = \pm 3/2 \rightarrow I = 1/2, I_z = \pm 1/2$ et $I = 3/2, I_z = \pm 1/2 \rightarrow I = 1/2, I_z = \pm 1/2$.

L'intensité des raies pour les transitions $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ et $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ valant respectivement $(2 + 3 \sin^2 \theta)$ et $3 (1 + \cos^2 \theta)$, où θ est l'angle entre la composante principale du gce et les rayons γ .

D'après ces résultats et en nous reportant à la figure 6, nous voyons qu'il n'est pas possible d'accéder au signe du gce si nous ne connaissons pas les directions respectives des γ et de l'axe principal du gce. En conséquence, dans le cas d'une poudre, le spectre à deux raies ne nous donnera que le module du gce. Pour obtenir le signe, nous devons utiliser des monocristaux.

La présence d'un champ magnétique au niveau du noyau lève la dégénérescence nucléaire de spin et, lorsque le gce est faible devant l'interaction magnétique, les niveaux du noyau s'écrivent, pour $I = 3/2$ en symétrie axiale :

$$E = - g \mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$$

où g est le facteur de Landé nucléaire,

μ_N le magnéton nucléaire,

H le champ magnétique vu par le noyau,

m_I la projection du spin nucléaire sur le champ magnétique,

θ l'angle entre l'axe principal du gce et le champ magnétique.

Les autres grandeurs ont été définies précédemment.

Dans ces conditions, on obtient les niveaux des figures 7 a et c qui donnent naissance à un spectre à six raies (figures 7 b,d).

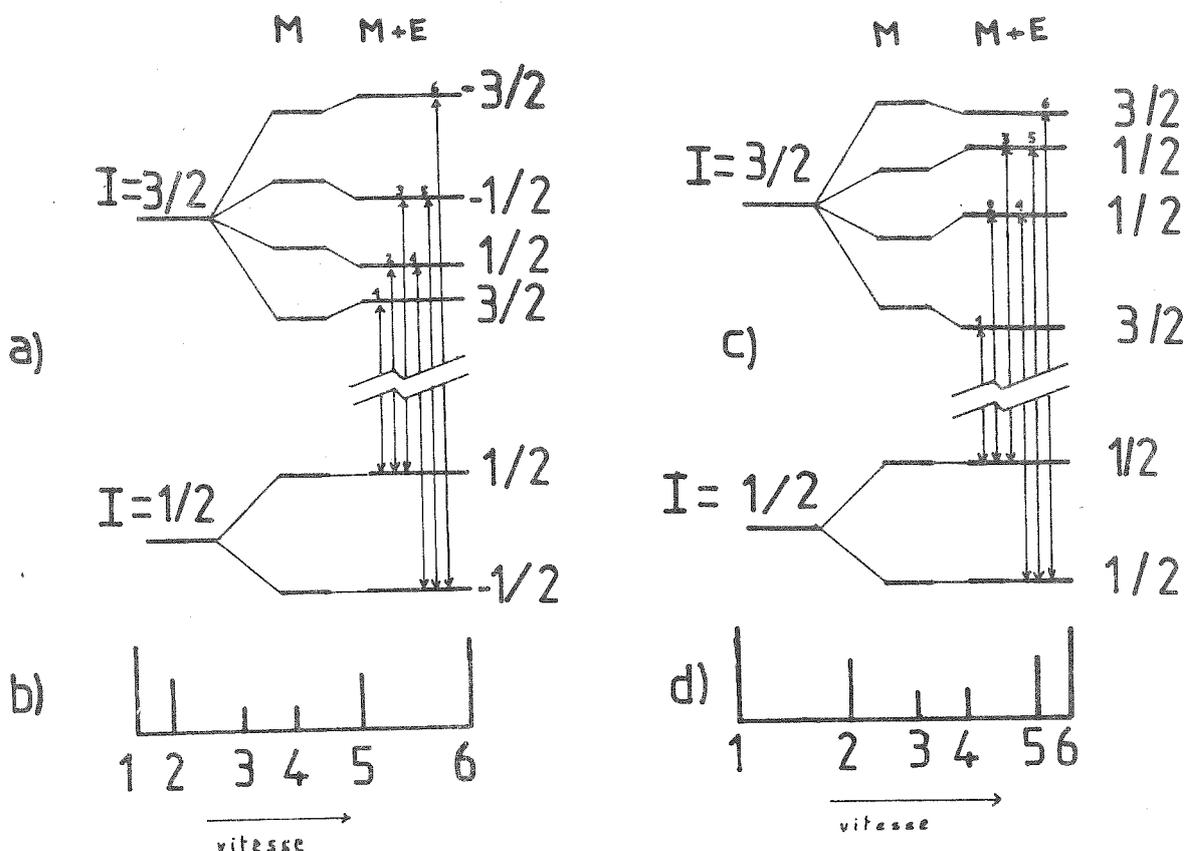


Fig. 7 : Influence du gce sur les niveaux nucléaires en présence d'un champ magnétique grand devant le gce.

M = splitting magnétique

M+E = splitting magnétique perturbé par le gce.

a) $gce > 0$; b) spectre Mössbauer correspondant ;

c) $gce < 0$; d) spectre Mössbauer correspondant.

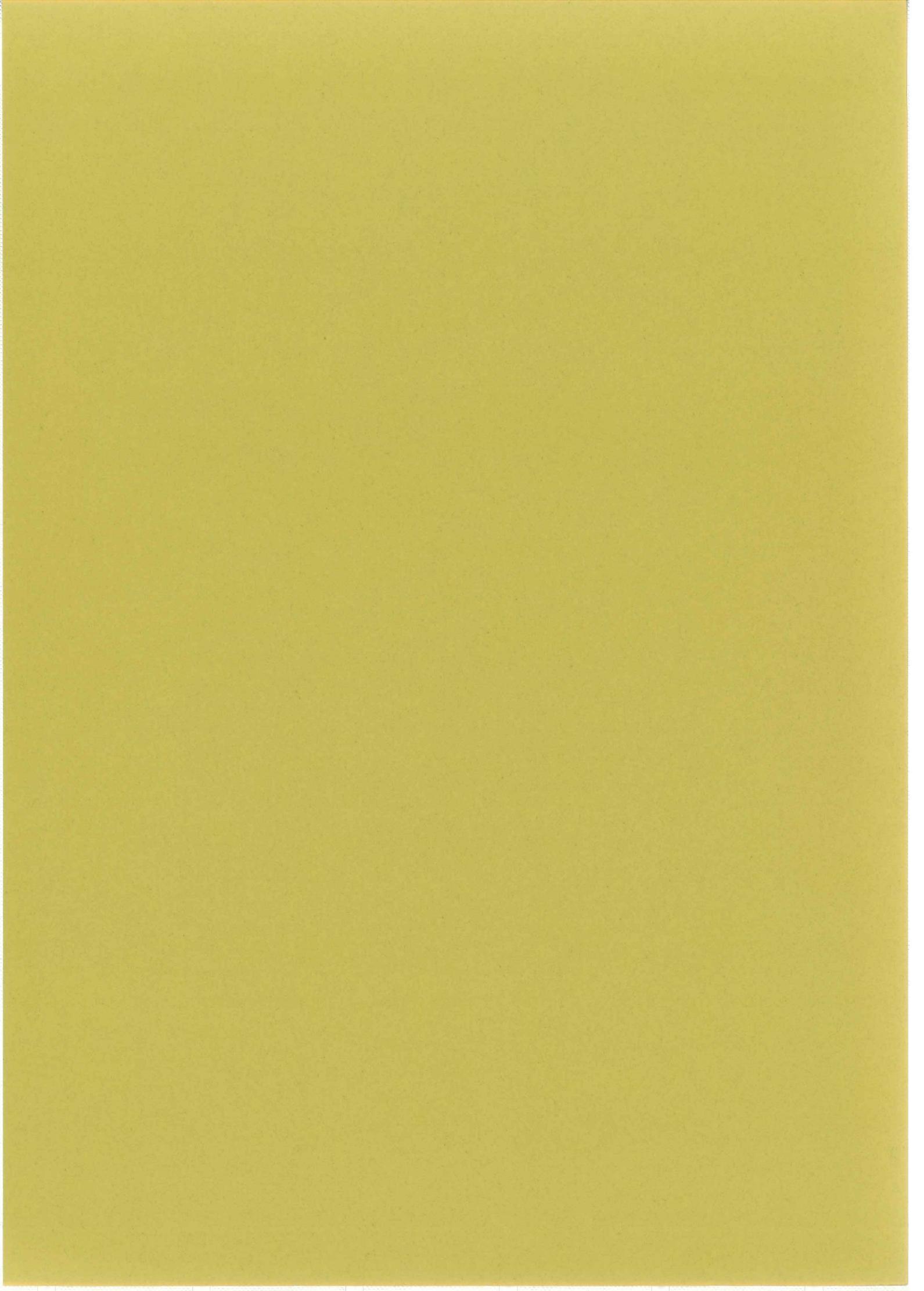
La composante principale du gce est égale à $(6 - 5) - (1 - 2)$ (l'abscisse en vitesse des raies est représentée par le numéro correspondant).

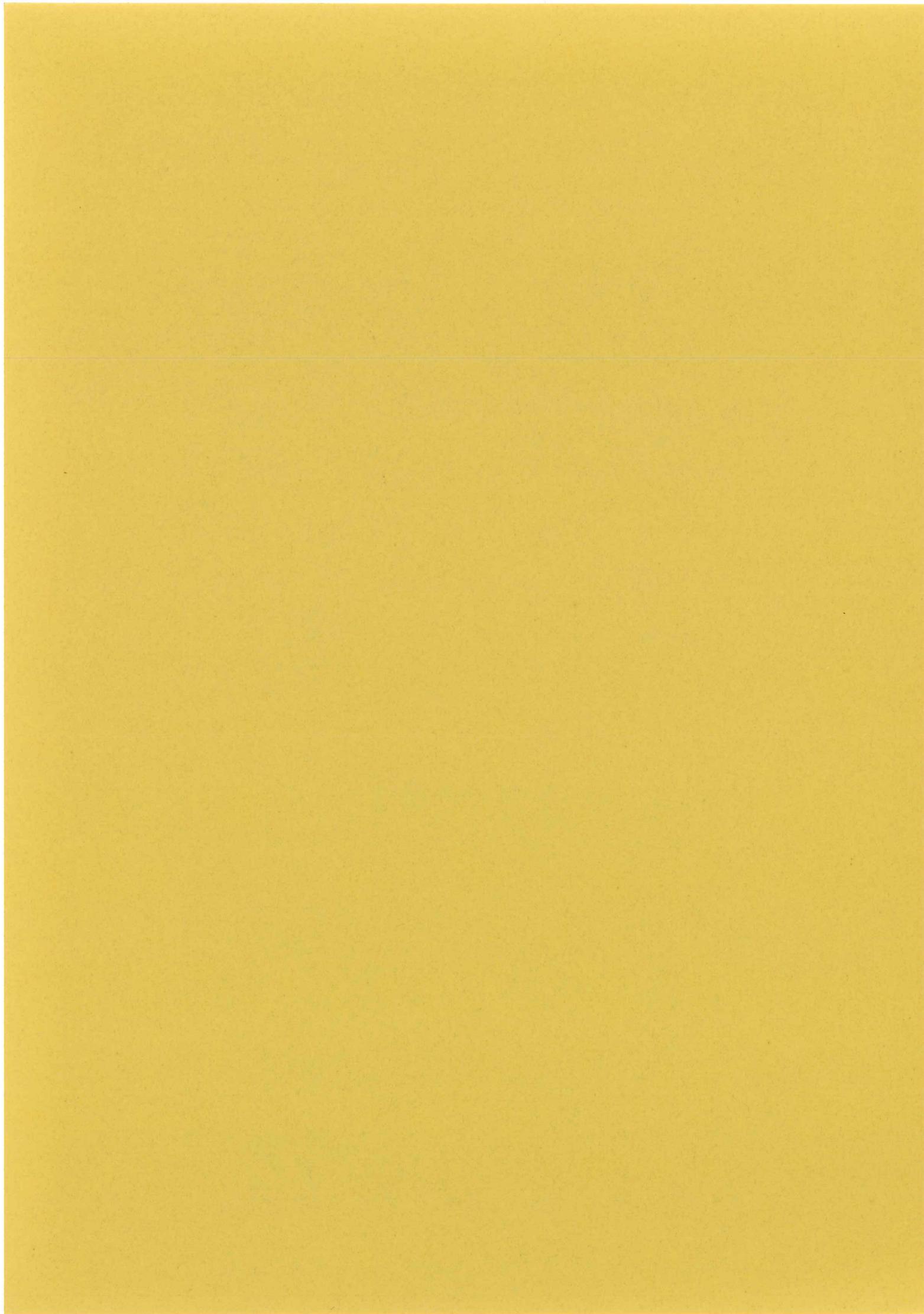
La position des raies change selon le signe du gce et selon l'orientation du champ. Ainsi dans le cas d'une poudre magnétique où l'on connaît la direction du champ H_m par rapport à l'axe principal du gce, on pourra déterminer le signe du gce alors que c'est impossible dans l'état paramagnétique.

En conclusion, l'effet Mössbauer est un outil très utile dans la détermination des effets du champ cristallin.

REFERENCES

1. N.F. MOTT, Metal Insulator Transitions, Taylor & Francis, London (1974).
2. A. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Press, London (1962).
3. H. NAKAZAWA et N. MORIMOTO, Mat. Res. Bull. 6 (1971) 345.
4. H. HARALDSEN, Z. Anorg. Allg. Chem., Dtsch., 246 (1941) 169 et 195, cité en 5.
5. E.F. BERTAUT, Bull. Soc. Franç. Minér., Crist. LXXIX (1956) 276.
6. E. HIRAHARA et M. MURAKAMI, J. of Phys. Chem. Sol. 7 (1958) 281.
7. J.B. GOODENOUGH, Magnetism and the Chemical Bond, Wiley-Interscience, New-York (1961).
8. R. BRUSETTI, Transitions de phases électroniques dans le monosulfure de nickel, Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1978).
9. K.W.H. STEVENS, Rado et Suhl Magnétisme, Academic Press, 1 (1963) 10.
10. M.T. HUTCHINGS, Solid State Physics, Mc Graw Hill, 16 (1972) 229.
11. K.W.H. STEVENS, Proc. Phys. Soc., A65 (1952) 209.
12. F. VARRET, H. CZESKLEBA, F. HARTMANN-BOUSTRON et P. IMBERT, J. de Physique 22 (1972) 549.
F. VARRET, J. de Physique C6-37 (1976) 437.
13. N.N. GREENWOOD ET T.C. GIBB, Mössbauer Spectroscopy, Chappman et Hall, London (1971).





CHAPITRE II

ETUDE DE LA TRANSITION α DANS FeS

CHAPITRE II : ETUDE DE LA TRANSITION α DANS FeS

A. Revue des propriétés de FeS (Troïlite)

De nombreux travaux ont été faits sur la transition α , donnant souvent des résultats contradictoires. Nous avons voulu, d'une part vérifier ces résultats sur nos cristaux, et d'autre part, les compléter par d'autres études. Les cristaux utilisés ont été préparés de plusieurs façons : Bridgman (échantillon B24), Czochralski (échantillon C21) transport en phase vapeur. La diversité des méthodes employées traduit les difficultés que nous avons eues pour préparer des monocristaux dont les caractéristiques cristallines (mosaïcité) et mécaniques (fractures) soient satisfaisantes. Un autre cristal ($\text{Fe}_{.93}\text{S}$) nous a été donné par M.G. Townsend. Nous présentons ainsi pour chaque propriété physique les principales contributions antérieures (s'il en existe) avec nos résultats.

a) Structure ⁽¹⁾ dans le cas stoechiométrique

Schématiquement, au-dessus de $T_{\alpha} = 420^{\circ}\text{K}$, FeS se présente sous la structure NiAs (figure 1 chap. I) (D_{6h}^4) $a = 3.44 \text{ \AA}$ $c = 5.87 \text{ \AA}$.

A la transition, certains atomes de fer se déplacent perpendiculairement à l'axe c et certains atomes de soufre parallèlement à l'axe c pour donner la structure D_{3h}^4 (fig. 3 chap. I) dont les paramètres en maille hexagonale valent $A = a/\sqrt{3} = 5.958 \text{ \AA}$, $C = 2 c = 11.74 \text{ \AA}$.

Cependant, si l'existence de la phase 2c est bien établie, certains détails de la structure de la phase basse température restent controversés (2,3,4). Putnis ⁽²⁾ par exemple, met en évidence par diffraction électronique deux phases à basse température, l'une riche en fer où l'excès se logerait dans les sites interstitiels bipyramidaux. L'autre, pauvre en fer, présente une surstructure lacunaire 2A. L'écart de concentration entre ces deux phases reste faible : de l'ordre de 2 %.

Le rôle des lacunes peut être spectaculaire tout spécialement en ce qui concerne les propriétés magnétiques macroscopiques. Une aimantation globale peut apparaître pour les surstructures nc avec n pair. Ce comportement est très net dans Fe_9S_{10} ⁽²²⁾.

On peut penser que dans FeS sous-stoechiométrique des phénomènes semblables se produisent et donnent lieu à des comportements magnétiques variés tels qu'ils sont exposés dans la littérature.

Nous avons pour notre part observé des échantillons qui montraient, au refroidissement, au passage de T_α , une remontée brutale de la susceptibilité. Ces effets n'ont pas lieu si le composé est presque stoechiométrique.

b) Transport

i) Résistivité : Les premiers résultats, qui n'ont jamais été reproduits (5), avaient montré une forte anisotropie de la conductivité au-dessous de T_α : $\frac{\sigma_\perp}{\sigma_\parallel} \Big|_{T=300K} \approx 400$. Ce rapport n'était que de 2 au-dessus de T_α .

En outre, la conductivité est bien plus grande que dans notre cas à toute température.

Des résultats plus récents de Townsend (6) et al., Takahashi (7) ainsi que les nôtres (figure 1) montrent une anisotropie $\frac{\sigma_\perp}{\sigma_\parallel}$ variant entre 2 et 5 et les ordres de grandeur des conductivités sont les mêmes. Selon ces trois auteurs, $\frac{d\rho}{dT}$ est toujours négatif de 4.2 K à 630 K et, en supposant la loi d'activation classique pour les semiconducteurs, on en tire des énergies d'activation variant de quelques 10^{-4} eV à 4.2 K, jusqu'à 10^{-2} eV à l'ambiante.

Soulignons que la forme de la résistivité autour de T_α dépend beaucoup de la vitesse de balayage en température ; ceci est en relation avec la cinétique de la transformation que nous avons étudiée au paragraphe d).

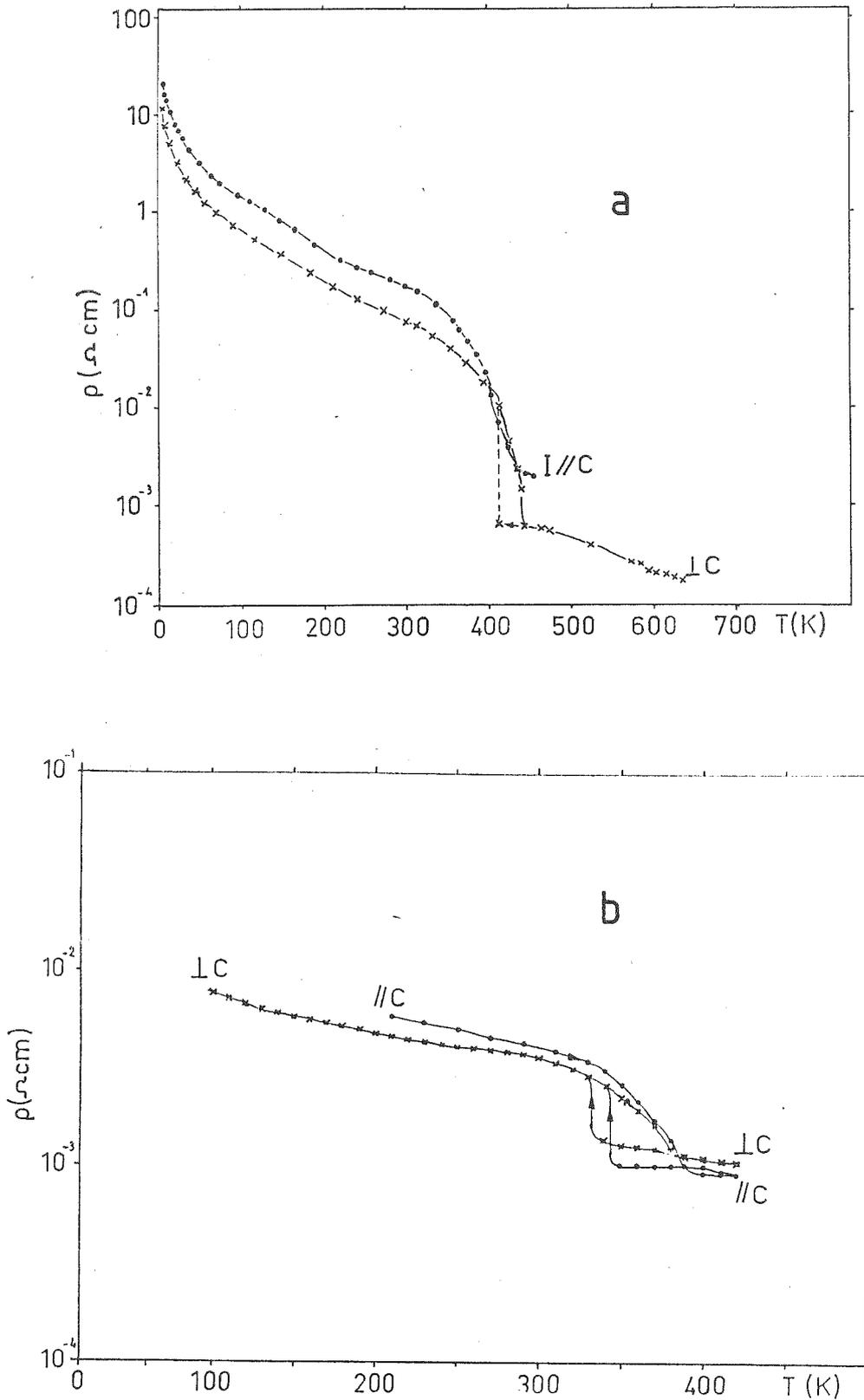


Fig. 1 : Résistivité de FeS

a) $\text{Fe}_{.996}\text{S}$ fabriqué par Bridgman

b) $\text{Fe}_{.98}\text{S}$ fabriqué par transport en phase vapeur.

ii) Effet Seebeck : Nos résultats (figure 2) et ceux de Townsend ⁽⁶⁾ montrent que l'effet Seebeck est toujours positif, sa valeur décroissant notablement en passant de la phase basse température à la phase haute température. Dans la direction parallèle à c , S est environ deux fois plus grand et la courbe est homothétique.

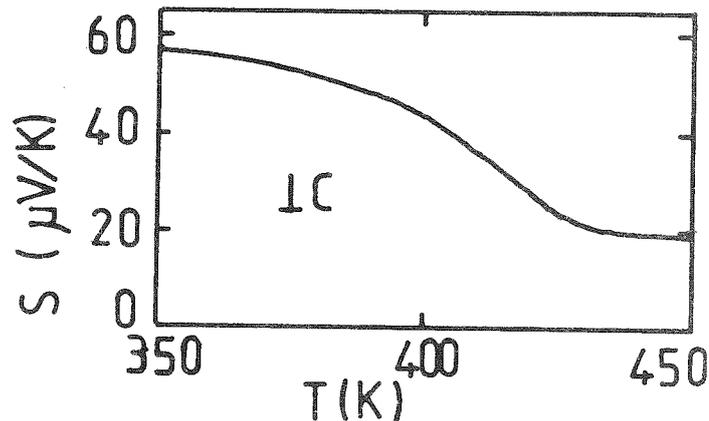


Fig. 2 : Effet Seebeck en fonction de la température absolue. Le gradient de température est perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

iii) Effet Hall ^(8,9)

Les premières mesures effectuées sur la Troïlite par Fujima et ses collaborateurs ⁽⁸⁾ donnaient un coefficient de Hall positif qui, dans un modèle à une bande, compte-tenu des valeurs de résistivité, conduisait à une densité de porteurs de $8.5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ dans les deux phases, soit trois trous par atome de fer.

En revanche, les mesures de Theodossiou ⁽⁹⁾ sur la pyrrhottine ($\text{Fe}_{.875}\text{S}$) donnent, pour l'effet Hall normal, un coefficient négatif au-dessous de 165 K qui conduit à une densité de porteurs de $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, soit un électron pour cent atomes de fer.

c) Magnétisme : Interactions hyperfines

i) Susceptibilité : Les résultats sont différents selon les auteurs (5,10,11) tant par la forme de la courbe de susceptibilité à la transition que par le comportement la susceptibilité // à l'axe \vec{c} aux basses températures. Au-dessus de T_{α} (ou de T_M), ces différents auteurs trouvent le même comportement et la même grandeur de susceptibilité.

Nos mesures (figure 3) montrent distinctement la transition structurale (T_{α}), la rotation de spin (T_M) et la transition de Néel antiferromagnétique-paramagnétique T_N .

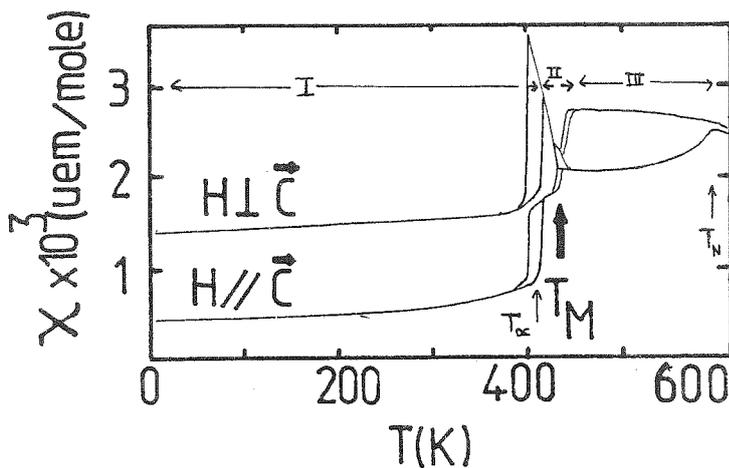


Fig. 3 : Susceptibilité magnétique de $Fe_{99}S$ mesurée dans un champ de 10 KDe en fonction de la température.

En comparant les zones I et II de la figure 3, on voit que la susceptibilité a notablement augmenté au-dessus de la transition α , ce qui peut s'expliquer par une diminution de l'échange ainsi que le confirme le comportement du champ hyperfin (cf. § suivant).

On doit remarquer que la susceptibilité, pour la direction du champ parallèle à l'axe facile, ne s'annule pas comme on s'y attend dans un antiferromagnétique classique.

ii) Effet Mössbauer : Ces mesures ont deux buts :

1° Par les caractéristiques hyperfines, donner une idée de l'état de l'ion Fe^{++} et de son environnement électronique

2° Par le facteur Debye-Waller, mesurer les températures de Debye des deux phases

1° Caractéristiques hyperfines

Nous avons reproduit sur la figure (4 a, b, c) les dépendances thermiques du champ hyperfin, du splitting quadrupolaire et du déplacement chimique ; ces résultats sont en accord avec les données fournies par les références 12 à 17.

Soulignons quelques points de nos données :

- Le déplacement quadrupolaire change de signe à des températures qui, dans certaines séries de mesures, étaient significativement supérieures à celles de l'apparition de la zone à deux phases observée sur le champ hyperfin ; en effet, conformément aux mesures de susceptibilité, la rotation de l'axe de facile aimantation qui provoque ce changement de signe du splitting quadrupolaire, a lieu au-dessus ou dans le voisinage de T_{α} .

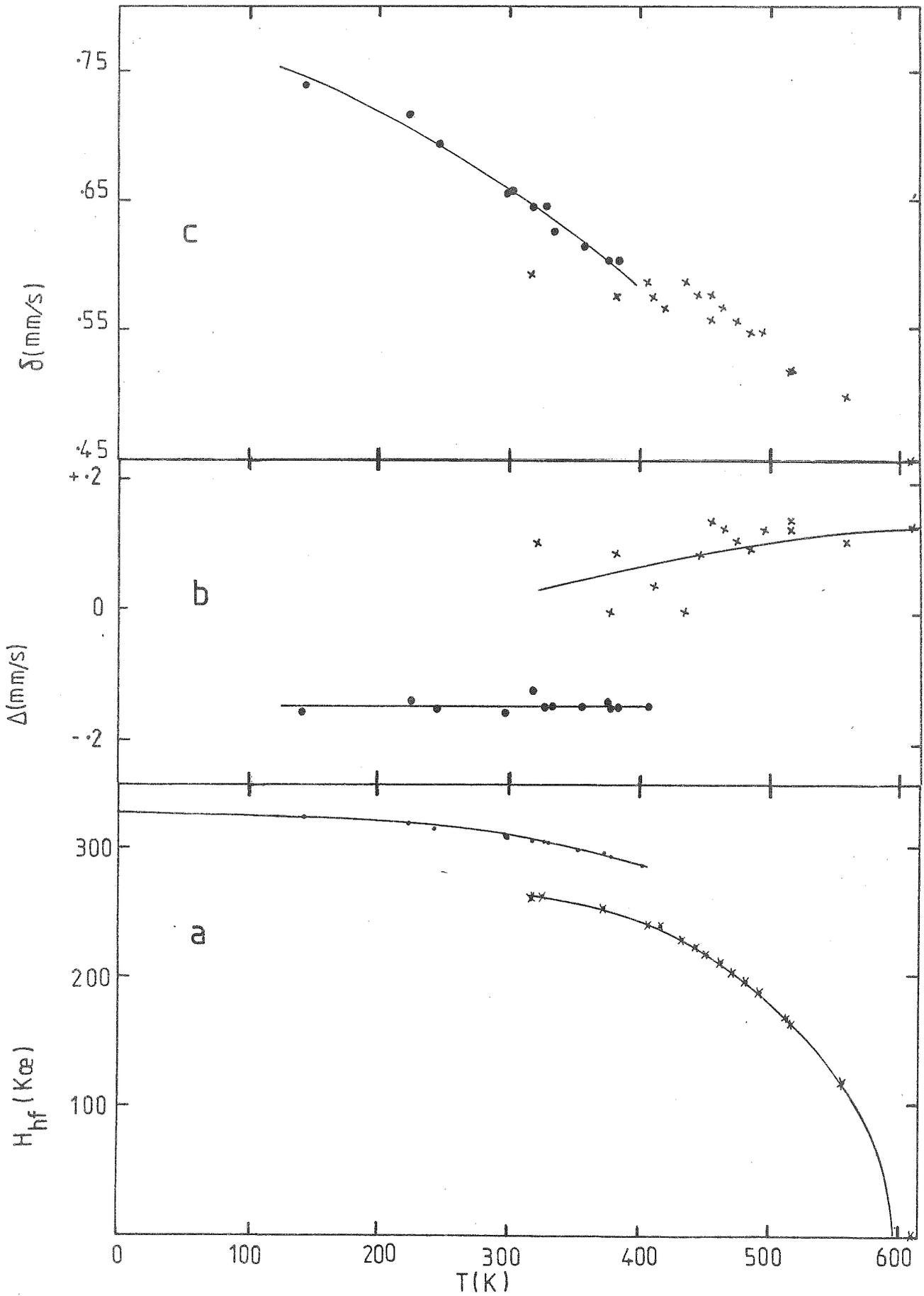


Fig. 4 : Caractéristiques hyperfines de Fe.996S en fonction de la température
a) Champ hyperfin ; b) Splitting quadrupolaire ; c) Déplacement chimique. + Phase haute température (1c) ; • Phase basse température (2c).

On a la relation $2\varepsilon' = \frac{e^2 q Q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$ où $2\varepsilon'$ est le splitting quadrupolaire, e la charge de l'électron, Q le moment quadrupolaire de l'état excité du fer 57, q la composante principale du gradient de champ électrique et θ l'angle entre la direction des spins et l'axe principal du gradient de champ électrique.

Or, θ passe d'environ 0 dans la région I (I et III sont définies sur la figure 3) à $\pi/2$ dans III, le gce est donc de même signe dans les régions I et III, sa valeur étant deux fois plus faible dans la phase 1c avec $\vec{S} \perp \vec{c}$ que dans la phase 2c où \vec{S} est parallèle à \vec{c} (gradient négatif).

- A T_α , le champ hyperfin (figure 4) présente une discontinuité de 45 KOe dont l'origine se trouve dans la rotation de spin et la variation de l'échange à la transition α .

Nous avons ajusté les courbes de champ hyperfin (figure 4) avec la variation thermique de l'aimantation dans un modèle de champ moléculaire pour $S = 2$. Dans ces conditions, la température de Néel extrapolée de la phase basse température est de 760°K et le champ effectif à 0°K de 327 KOe en bon accord avec les mesures de Hafner et Kalvius à 4.2°K⁽¹⁶⁾. Le champ effectif, extrapolé à 0°K, de la phase haute température est de 317 KOe. Cette différence de 10 KOe est attribuée à la rotation de spin (effet du champ dipolaire) (Cf. chap. III p. 67 et 81). Le champ hyperfin est donc le même dans les deux phases à 0°K.

On peut alors calculer que la variation de l'échange induit une variation de 37 KOe du champ hyperfin, les 8 KOe manquants étant attribués à la rotation de spin.

Nous mettons en évidence par le champ hyperfin une zone à deux phases qui s'étend dans les conditions reproductibles entre 375°K et 405°K alors que Thiel⁽¹²⁾ met en évidence les deux phases jusqu'à 290°K. Cette différence s'explique par des effets de cinétique auxquels cet auteur n'avait pas

pris garde. Dans notre cas, il est en effet possible de mettre deux phases en évidence à l'ambiante : en chauffant au-dessus de T_α , puis en refroidissant jusqu'à l'ambiante et en relevant le spectre sans attendre, on peut alors détecter 10 % de la phase 1c.

- Le déplacement isomérique ne présente pas de discontinuité très significative (< 0.02 mm/sec) à la transition α . Sa dépendance thermique s'ajuste bien avec la variation théorique due à l'effet Doppler du deuxième ordre pour une température de Debye $\Theta_D = 250^\circ\text{K}$ (dans la région de température considérée, la dépendance thermique est d'ailleurs peu sensible à la valeur de Θ_D).

Signalons cependant que la phase 1c dans la région à deux phases se distingue par un déplacement isomérique d'environ 0.03 mm/sec plus faible que pour la phase 2c. Cet effet a été aussi trouvé par Thiel⁽¹²⁾. Il correspond à une modification de la composition ou de la structure électronique de la phase haute température dans cette zone. Cependant le champ hyperfin à saturation est le même (mais une compensation reste possible entre les termes anisotropes du champ hyperfin et de la variation du terme de Fermi).

2° Facteur Debye-Waller

Nos résultats présentés dans la figure 5 sont en accord avec ceux d'autres auteurs^(6,11) et montrent une variation rapide de l'absorption Mössbauer, F , au voisinage de T_α .

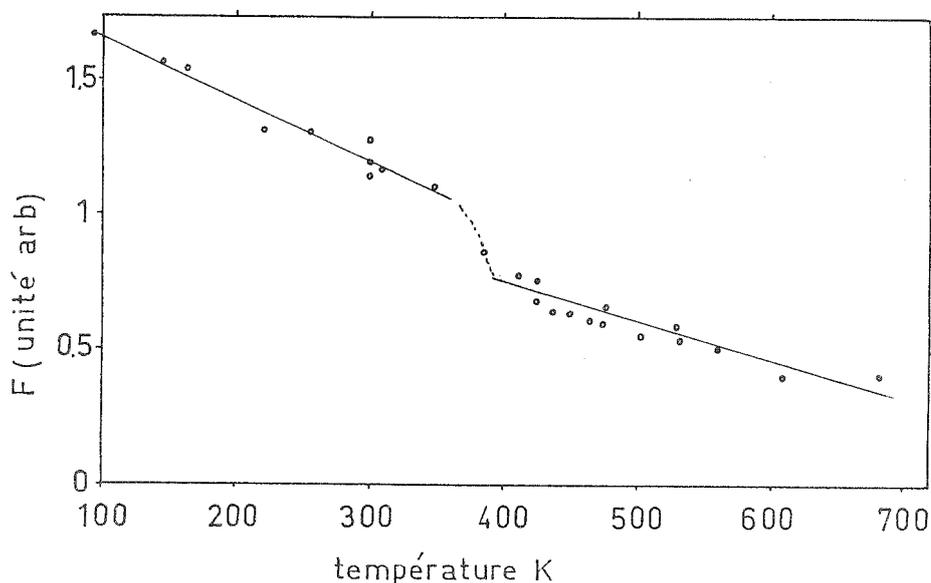


Fig. 5 : Absorption Mössbauer en fonction de la température.

L'expression théorique de l'absorption Mössbauer est : $F = \exp(-2 W)$
 où W est le facteur Debye-Waller qui s'exprime sous la forme suivante :

$$W = - \frac{6 E_R}{k\theta_D} \left\{ 1/4 + (T/\theta)^2 \int_0^{T/\theta_D} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\}$$

θ_D est la température de Debye.

$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ est l'énergie de recul de l'atome Mössbauer, avec E_γ énergie de la transition Mössbauer, M la masse de l'atome Mössbauer et c la vitesse de la lumière.

A température supérieure à $\frac{\theta_D}{2}$, on peut écrire W sous la forme :

$$W = \frac{3 E_R}{k\theta_D^2} T$$

Les pentes des droites de la figure 6 nous permettent donc d'accéder à θ_D dans ces deux phases soit, pour la phase haute température $\theta_D = 240$ K
 pour la phase basse température $\theta_D = 290$ K.

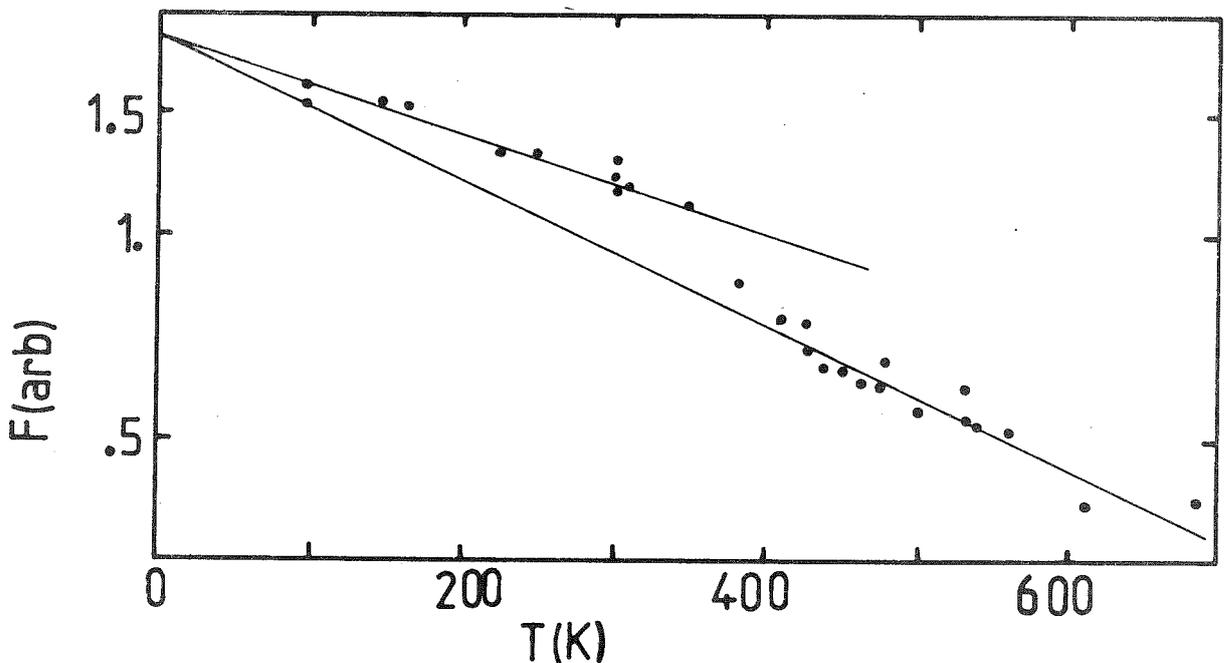


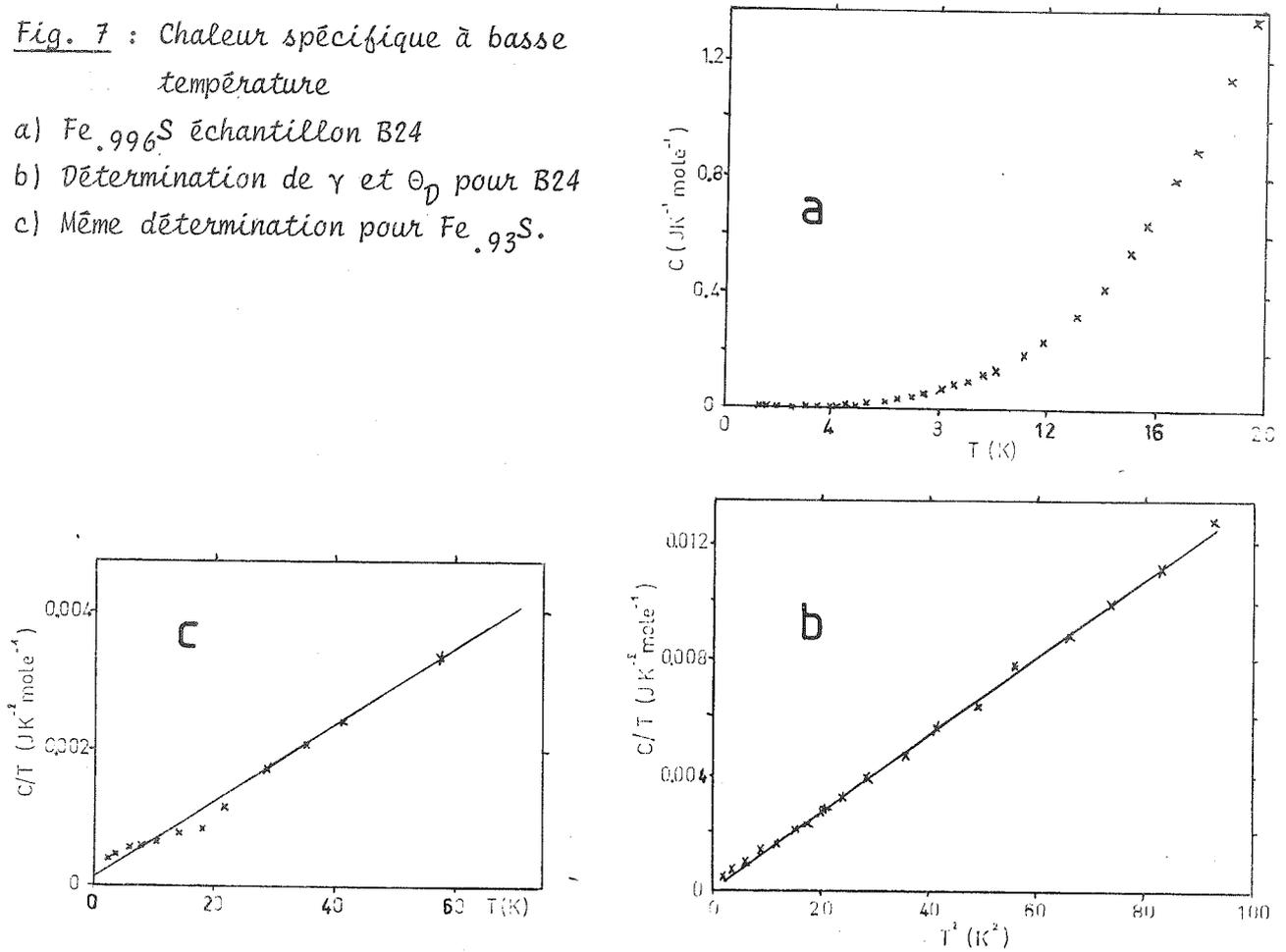
Fig. 6 : Absorption Mössbauer (échelle logarithmique) en fonction de la température absolue.

d) Thermodynamique

i) Chaleur spécifique à basse température (figure 7).

Fig. 7 : Chaleur spécifique à basse température

- a) $Fe_{.996}S$ échantillon B24
- b) Détermination de γ et θ_D pour B24
- c) Même détermination pour $Fe_{.93}S$.



La chaleur spécifique à basse température a été mesurée par Coey à I.B.M. Yorktown Heights sur un échantillon très voisin de la stoechiométrie $Fe_{.996}S$ et un autre ne présentant que la phase 1c ($Fe_{.93}S$).

L'appareil utilisé était un microcalorimètre à relaxation. Les résultats de ces mesures sont portés sur la figure 7. Ces mesures nous permettent d'accéder à deux grandeurs physiques intéressantes : la température de Debye et la chaleur spécifique électronique à basse température. En considérant un gaz d'électrons libres dans un réseau de Debye, la chaleur spécifique, c , est donnée à basse température par la relation :

$$c = \gamma T + 468 R (T/\theta_D)^3$$

où γ dans cette hypothèse vaut $1/3 \pi^2 k^2 D(E_F)$, avec $D(E_F)$: densité électronique au niveau de Fermi, et où R est la constante des gaz parfaits et θ_D la température de Debye.

Les valeurs numériques obtenues sont :

	structure	γ (J mole ⁻¹)	θ (°K)
FeS (B24)	2 c	$2 \cdot 10^{-5}$	308
Fe _{.93} S	1 c	$< 3 \cdot 10^{-4}$	403
Ni _{0.95} S	1 c	$6.2 \cdot 10^{-3}$	336

Dans ce tableau, la valeur pour NiS métallique est donnée à titre comparatif (thèse de R. Brusetti). Il est important de souligner que la chaleur spécifique électronique est toujours très faible par rapport à ce que l'on attend pour une bande d métallique (Ni_{.95}S). Il y a donc peu d'électrons libres à basse température dans ces phases.

ii) Entropie de la transition structurale : La mesure a été faite sur un microcalorimètre différentiel à balayage DSC2 de Perkin Elmer après étalonnage de l'appareil avec un cristal de saphir. Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 8 (page suivante). La transition se manifeste sous forme d'une assez large anomalie ($\sim 25^\circ\text{K}$ à sa base). La petite anomalie vers 430 K est attribuée à la rotation de spin. L'élargissement n'est pas dû à une superposition de pics distincts très étroits comme dans NiS (18) mais est réellement caractéristique de la transition.

Nous n'observons pas (encart de la figure 8) de discontinuité bien significative de la chaleur spécifique de part et d'autre de la transition ; ce n'est pas très surprenant car nous sommes près de la valeur de Dulong et Petit et dans ces conditions, la chaleur spécifique ne dépend que très peu des températures de Debye.

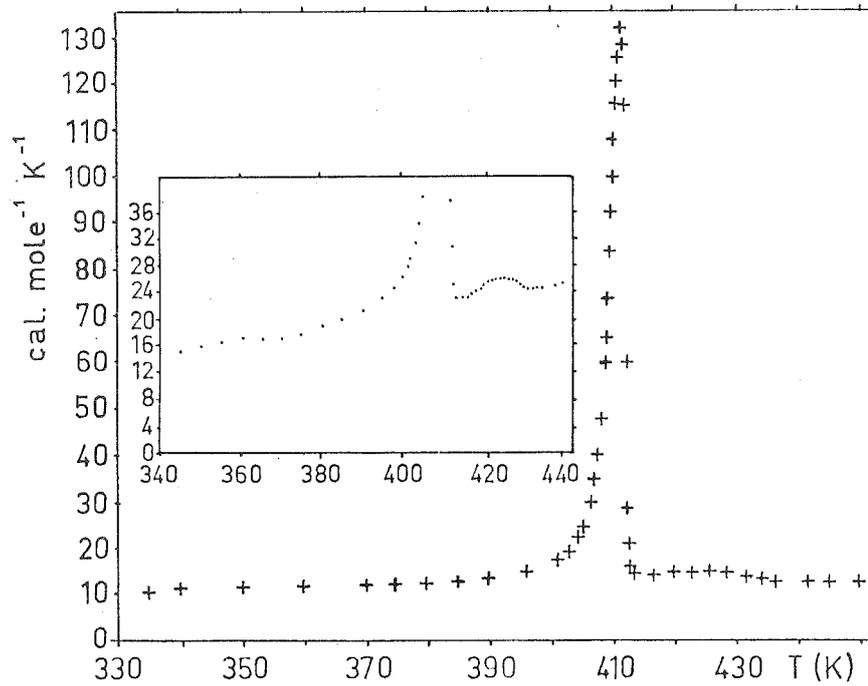


Fig. 8 : Chaleur spécifique de $\text{Fe}_{.996}\text{S}$ au voisinage de la transition α .
L'encart met en évidence la rotation de spin et permet d'apprécier une légère augmentation de c_p après la transition α .

Cependant, on attend une augmentation de la chaleur spécifique magnétique à cette transition puisque l'échange a varié. L'enthalpie de la transition vaut 600 ± 30 calories par mole en accord avec d'autres auteurs ⁽¹⁹⁾ et son entropie $1.4 \text{ calories mole}^{-1} \text{K}^{-1}$, soit $5.85 \pm 0.35 \text{ J.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$. Les incertitudes proviennent des difficultés à fixer la ligne de base pour le calcul de l'aire de la transition.

iii) Cinétique de la transition en refroidissant après trempe

1° Cinétique assez rapide ($T < 403$ K)

L'échantillon est chauffé dans le microcalorimètre DSC2 au-dessus de $T_{\alpha} = 410$ K, à une température de 430 K où il demeure 10 minutes afin que la transition soit totale ; puis, il est brutalement refroidi (300 K/min) jusqu'à une température $T < T_{\alpha}$ où l'on mesure, en fonction du temps, la puissance fournie par l'échantillon figure 9. Cette puissance s'annule au bout d'un certain temps.

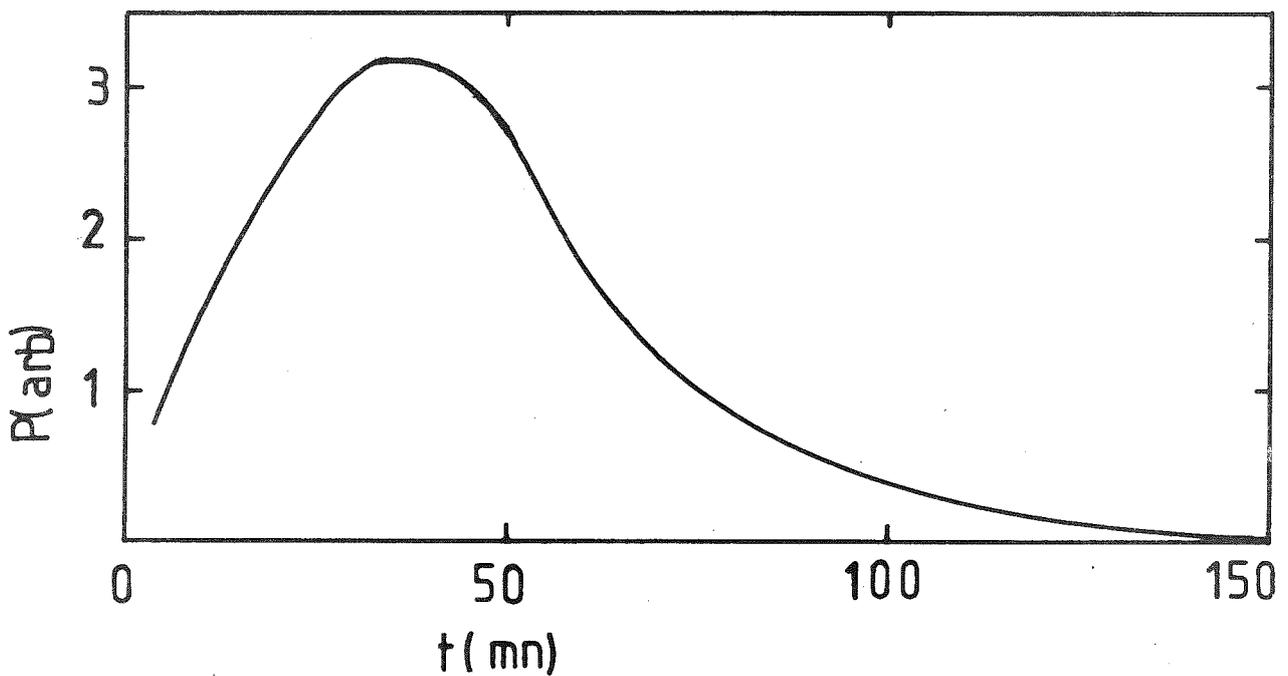


Fig. 9 : Puissance, P , fournie par l'échantillon en fonction du temps, t , en minutes après trempe de 430°K à 403°K .

L'aire mesurée à divers temps nous donne l'état d'avancement de la transition (figure 10).

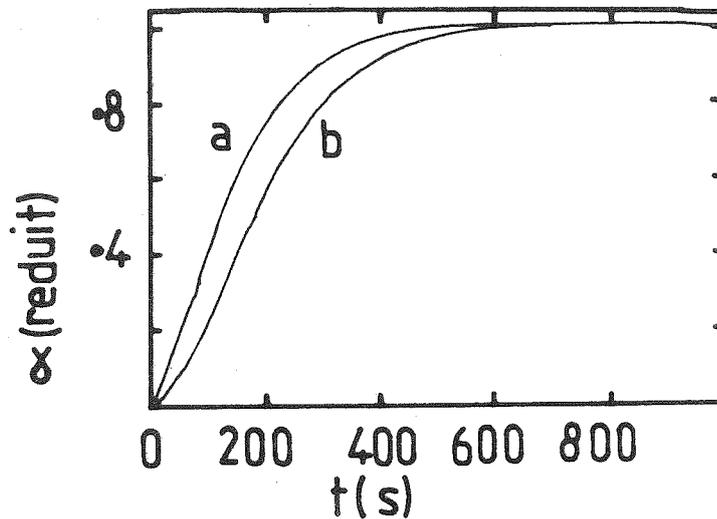


Fig. 10 : α = enthalpie transitée/enthalpie transitable en fonction du temps t
a) à $T = 399.6^\circ\text{K}$
b) à $T = 400^\circ\text{K}$.

Le rapport de l'aire transitée à l'aire transitable représente l'énergie absorbée par l'échantillon rapportée à celle nécessaire pour atteindre l'équilibre. On voit nettement ici qu'un état stable a été atteint au bout d'une durée qui dépend de l'isotherme considéré.

2° Cinétique très lente ($403 < T < 410$)

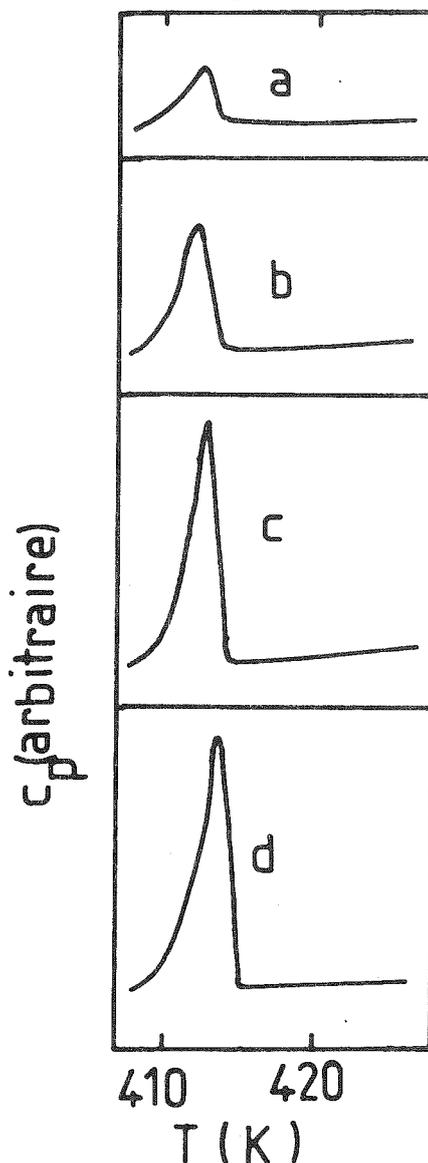
Aux valeurs de T juste inférieures à T_α , il faut attendre plusieurs dizaines d'heures pour atteindre l'équilibre.

On procède alors de la manière suivante :

L'échantillon est trempé comme précédemment. Puis au bout du temps t , passé à la température T , l'échantillon est réchauffé. L'aire du pic de chaleur spécifique que l'on mesure alors correspond à ce qui n'a pas encore transité (figure 11).

Fig. 11 : Chaleur spécifique de la transition α après trempe de 430°K jusqu'à 407°K , et recuit pendant :

- a) 3 heures*
- b) 12.5 heures*
- c) 23 heures.*
- d) 48 heures.*



Par différence avec l'aire totale de la transition, on en déduit la partie qui a transité à l'isotherme T . Ces manipulations sont répétées pour diverses valeurs de T et t et conduisent (figure 12) aux mêmes types de courbes que celle de la figure 11.

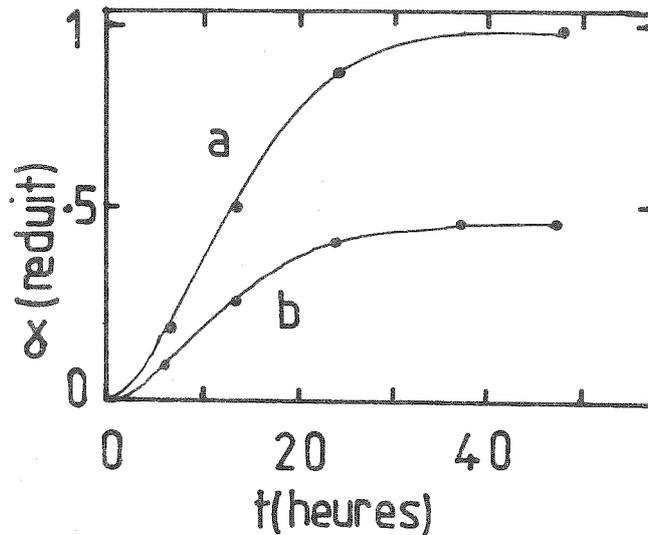


Fig. 12 : α_a enthalpie transitée/enthalpie transitable

α_b enthalpie transitée/enthalpie totale de la transition
en fonction du temps en heures pour $T = 407^\circ\text{K}$.

3° Synthèse des expériences de cinétique : Définissons un temps τ tel que la moitié de l'énergie libérable soit libérée. Nous avons représenté sur la figure 13 la variation de τ en fonction de la température T (voir page suivante). La cinétique s'accélère lorsque l'on s'écarte du début de la transition, et le temps τ en secondes peut s'écrire sous la forme : $\tau = \tau_0 \exp T/T_0$ avec $\tau_0 = \exp 286.7$ et $T_0 = 1.368 \text{ K}$, ce qui représente en coordonnées logarithmiques par la droite de la figure 13.

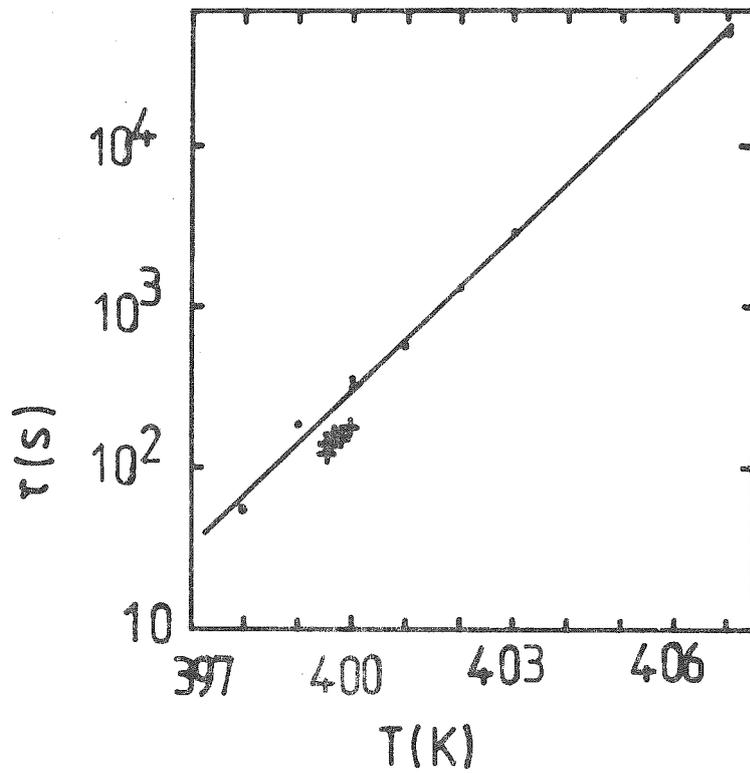


Fig. 13 : τ , temps à mi-transition (échelle logarithmique) en fonction de la température T .
Les + et les • représentent deux séries de mesures différentes.

4° Evolution de la transition à l'équilibre en fonction de T

La courbe de la figure 14 est obtenue en attendant l'équilibre en chauffant ou en refroidissant. Ce qui peut supposer dans le cas de la figure 12 par exemple 40 heures d'attente à une température donnée.

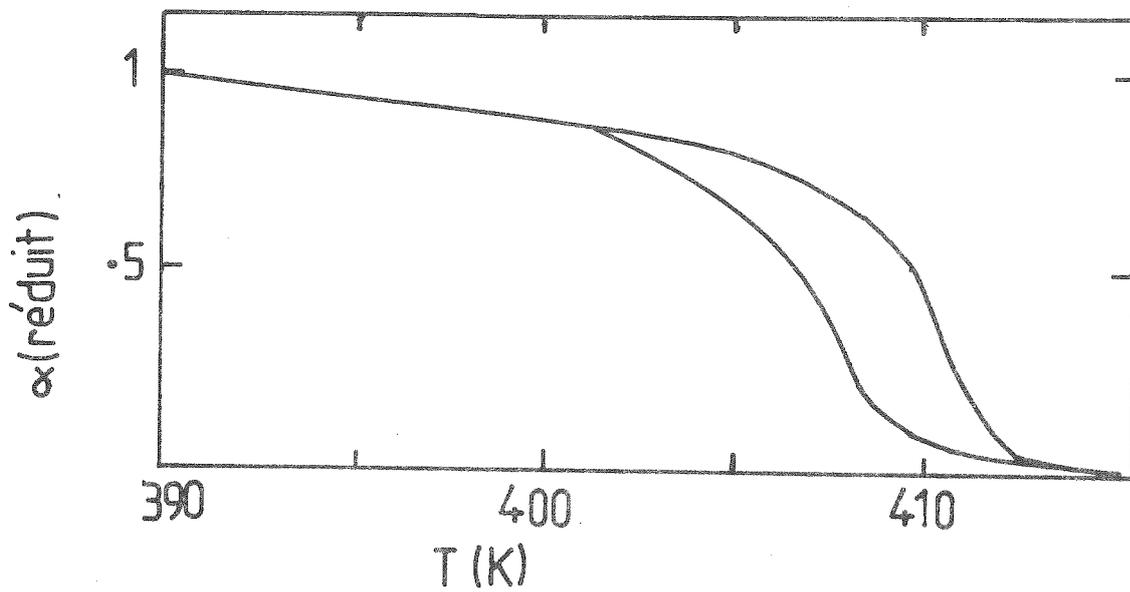


Fig. 14 : α , fraction transitiée à l'équilibre en fonction de la température T en Kelvin.

On doit noter l'existence d'une hystérésis de 2° au-moins dans une plage de 10°K et que la transition s'étale entre 390°K et 405°K.

5° Etude de la réversibilité

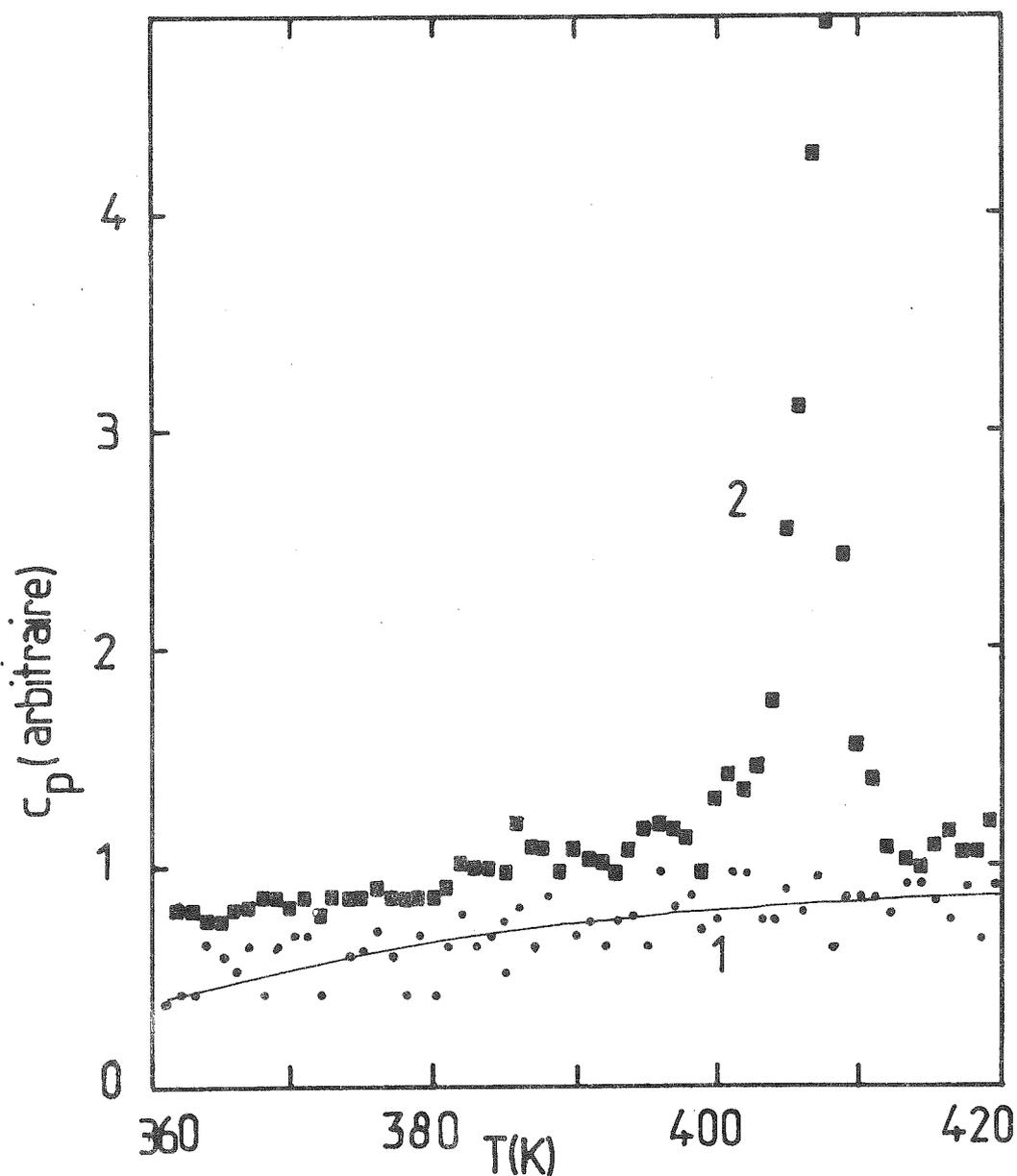


Fig. 15 : c_p chaleur spécifique en fonction de la température
• processus réversibles courbe 1
■ processus irréversibles courbe 2.

Mode opératoire

L'échantillon est refroidi jusqu'à 300°K, puis on lui fait décrire les cycles suivants :

- 1) On chauffe de 2°K, on mesure c_p (courbe 2, figure 15)
- 2) On refroidit de 1°K, on mesure c_p (courbe 1, figure 15)

puis on reprend au point 1) et ainsi de suite. La séparation des contributions réversibles et irréversibles s'effectue par ce processus car l'hystérésis est supérieure à 1°K . La courbe 2 qui correspond aux points obtenus pour le premier passage à une température donnée représente donc la somme des processus continuellement réversibles et irréversibles avec hystérésis alors que la courbe 1 ne correspond qu'à des processus continuellement réversibles. La transition dans sa totalité est donc gouvernée par un processus avec hystérésis, ce qui confirme le résultat de la figure 12.

D'une façon générale, toutes ces expériences montrent :

1) que la phase haute température reste en équilibre avec la phase basse température dans une zone de 25°K environ au-dessous de T_α

2) que l'établissement de cet équilibre s'effectue à une vitesse mesurable dans le sens phase haute température \rightarrow phase basse température.

B. Discussion

a) Caractérisation des phases haute et basse température

i) Phase basse température (2c) : Goodenough ⁽²⁰⁾ et quelques auteurs à sa suite ont proposé pour la phase basse température le modèle de bandes suivant.

La bande $3d^6$ du fer est séparée par le champ cubique en deux sous-bandes t_{2g} et e_g , la première étant la plus basse en énergie (symétrie octaédrique), le champ trigonal décompose alors t_{2g} en deux sous-bandes e et a. Goodenough suppose alors que e est la plus basse en énergie ; enfin, la distorsion non axiale décompose e en deux sous-bandes non dégénérées. La figure 16 schématise ces diverses décompositions. Compte-tenu de la répulsion coulombienne et de l'échange intra-atomique, les niveaux des spins \uparrow et \downarrow sont séparés, et puisque $S = 2$ la somme de ces deux énergies doit être supérieure à la séparation cubique.

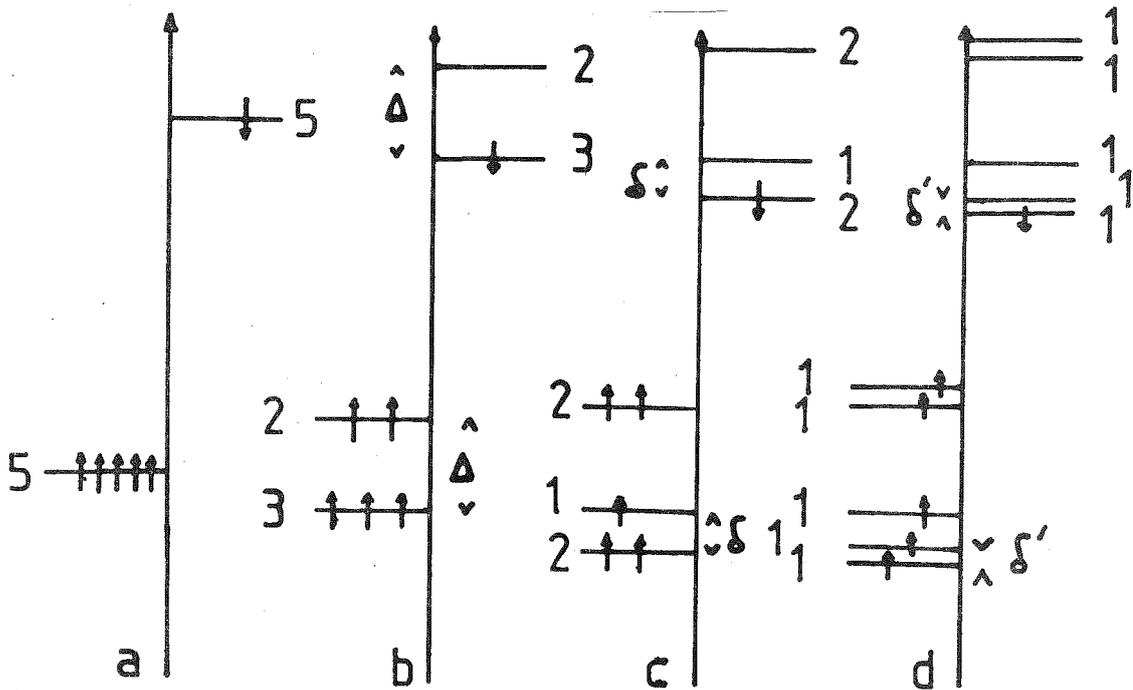


Fig. 16 : Décomposition et peuplement des niveaux du fer dans le modèle de Goodenough.

Les nombres en face de chaque niveau indiquent la dégénérescence orbitale.

Les flèches symbolisent les électrons et leur état de spin.

Δ = splitting cubique

δ = splitting trigonal

δ' = splitting non axial.

Dans le cas de la distorsion non axiale, le schéma d) de la figure 16 montre que toutes les bandes sont pleines ou vides et, par conséquent, la conduction est de type semiconducteur avec une énergie d'activation de l'ordre de δ' , séparation due au champ non axial. Cette façon de voir nous mène à une conductivité activée pour la phase basse température,

mais elle ne rend pas compte du signe du gce qui, pour le fer $2+$ avec le fondamental issu du doublet orbital $l_z = \pm 1$, est positif si l'on néglige la contribution du réseau . Or l'expérience montre le contraire. Nous allons confronter ce même modèle aux résultats obtenus sur la phase haute température.

ii) Phase haute température : Dans cette phase 1c, la distorsion non axiale ayant disparu, nous devons considérer le schéma c) de la figure 16 . Cinq des électrons du fer sont localisés dans des bandes pleines, seul le sixième électron de la bande $e_g \downarrow$ demi-pleine est délocalisé. Cette bande doit donc donner naissance à une conductivité métallique.

Ce modèle est irréaliste pour les raisons suivantes :

- Nous observons, ainsi que Townsend ⁽⁶⁾, une conductivité thermiquement activée dans $Fe_{.996}S$ au-dessus de T_α ; de plus, dans $Fe_{.93}S$ qui présente toujours la phase 1c, la conductivité est aussi activée aux basses températures.

- La chaleur spécifique électronique mesurée à basse température pour $Fe_{.93}S$ ne montre qu'une très faible contribution électronique (Cf. tableau 1).

- A la transition, il n'y a pas de variation importante du déplacement chimique alors qu'une délocalisation de l'électron $\downarrow e_g$ devrait l'entraîner. En outre, le champ hyperfin extrapolé à $0^\circ K$ est le même pour les deux phases.

Pour toutes ces raisons, il faut abandonner les modèles qui supposent une délocalisation des électrons 3d à T_α et nous en proposons un autre, qui tient compte des résultats exposés précédemment. Ce modèle fait appel à une conduction dans la bande de soufre.

iii) Suggestions pour un modèle de bande dans FeS :

Ce modèle doit rendre compte :

- 1) d'une chaleur spécifique électronique nulle dans la phase 2c et très faible dans la phase 1c
- 2) d'une conductivité constamment activée dans toute la gamme de température avec de faibles énergies d'activation
- 3) d'une conduction par trous (signe de l'effet Seebeck et de l'effet Hall)
- 4) d'une composante principale du gce négative.

La quatrième condition impose que le singulet orbital du fer soit fondamental. Alors (figure 17), les bandes du fer, même en symétrie trigonale, sont soit pleines soit vides. En première approximation les électrons du fer ne participent donc pas à la conduction.

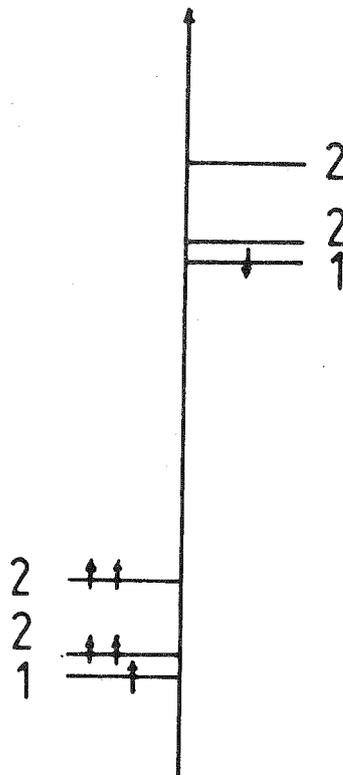


Fig. 17 : Niveaux et peuplement du fer dans le cas d'un singulet orbital fondamental en site trigonal. Les indications portées sur le schéma ont la même signification que figure 16.

Un éventuel élargissement et chevauchement des bandes du fer n'entraînera pas forcément la conduction car la répulsion coulombienne peut localiser les électrons (isolant de Mott). Le déplacement chimique du fer ne dépend pas du taux de lacunes ⁽²¹⁾ ceci montre que le schéma de bande du fer ne dépend que peu de la présence des lacunes. Conformément à nos mesures de chaleur spécifique et aux observations directes au microscope électronique ⁽²⁾, même dans le cas de FeS stoechiométrique, il existe des lacunes.

Dans ces conditions, nous supposons qu'autour d'une lacune de fer, les ions de soufre se mettent dans l'état électronique S^- avec $L = 1$ et $S = 1/2$. Chaque lacune donne lieu à deux ions S^- . L'existence d'un tel état électronique est bien connu dans la pyrite FeS_2 . Chaque ion S^- se comportera comme un accepteur d'électrons de la bande du soufre.

1) A haute température (phase 1c), la symétrie est trigonale. La bande d'impuretés des ions S^- se décompose alors selon le schéma de la figure 18a. La bande α pourra donner lieu à une conduction métallique de type n qui restera faible car la bande d'impuretés est nécessairement étroite.

La conduction se fera surtout par trous dans la bande $2P^6$ du S^{2-} qui n'est pas modifiée par le champ cristallin car $L = 0$ (figure 18c, page suivante).

2) A basse température (phase 2c), la symétrie n'est plus axiale, la bande α se sépare en deux sous-bandes α_1 et α_2 (figure 18b,d). α_1 est pleine et α_2 est vide.

La conduction s'effectue alors uniquement par activation thermique des électrons $2P^6$ dans les bandes d'impureté mais le gap est plus fort qu'à haute température (figure 18d).

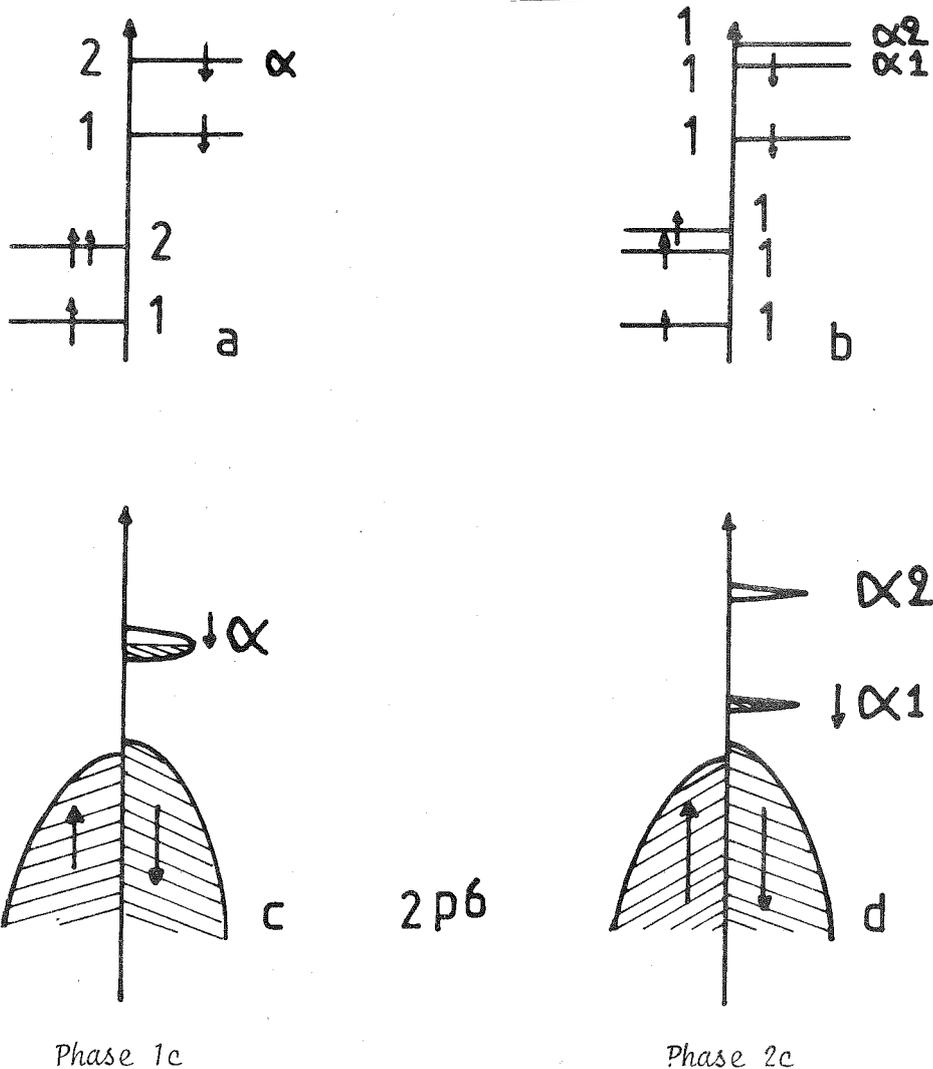


Fig. 18 : Comportement proposé pour les impuretés S^- , a et b :
 niveaux des impuretés en site trigonal et non axial ;
 c et d : schéma de bandes simplifié où seules les bandes $2p^6$ du S^{2-} et α du S^- ont été représentées dans les mêmes symétries que a et b.

3) A la transition, la bande interdite entre la bande α_2 et la bande $2P^6$ du soufre est supérieure à ce qu'elle était en l'absence de la distorsion non axiale (figure 18 d). La résistivité est donc augmentée.

Ce modèle justifie aussi la faible contribution électronique à la chaleur spécifique basse température de la phase 1c puisque les seuls électrons "libres" sont dans la bande d'impureté α . Dans la phase 2c, il n'y a pas d'électrons "libres" donc pas de chaleur spécifique électronique.

Bien entendu, ce modèle reste schématique. Mais il convient de souligner que les modèles acceptables sont ceux qui conduisent à de faibles chaleurs spécifiques électroniques à basse température dans les deux phases : les électrons 3d du fer ne se délocalisent donc pas à T_{α} .

b) Contribution à l'entropie de la transition

On peut en imaginer de quatre sortes :

- i) Electronique
- ii) Magnétique
- iii) Réseau
- iv) ordre-désordre de lacunes.

i) Electronique : D'après le tableau 1, les phases haute et basse température ont des coefficients de chaleur spécifique électronique qui diffèrent de moins de $3 \cdot 10^{-4} \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$. A 400°K , ceci correspond à une augmentation d'entropie de $0.1 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, qui est inférieure à 2 % de la variation totale d'entropie à T_{α} .

ii) Magnétique : Les températures de Néel des deux phases étant 760°K et 600°K , et la transition ayant lieu à 410°K , la courbe universelle d'entropie (figure 19) pour $S = 2$ dans un modèle de champ moléculaire, nous permet d'en déduire que la variation d'entropie magnétique vaut : $\Delta S = 2.5 \text{ Joules mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, soit 43 % de la variation totale.

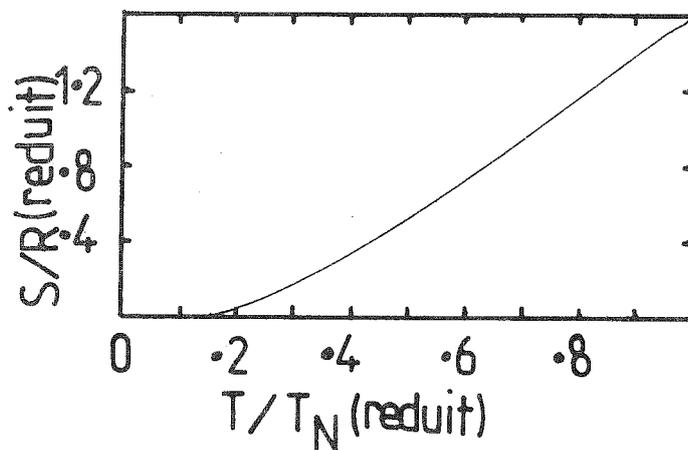


Fig. 19 : Entropie magnétique réduite ($R =$ constante des gaz parfaits) en fonction de la température réduite (T_N température de Néel) dans le cas d'un modèle de champ moléculaire pour $S = 2$.

iii) Réseau : La mesure du facteur Debye-Waller nous a permis de déterminer les températures de Debye des deux phases, soit pour la phase haute température $\Theta_D = 240^\circ\text{K}$ et la phase basse température $\Theta_D = 290^\circ\text{K}$. En reportant ces données sur la courbe de la figure 20 (page suivante), pour une température de transition de 410°K , on en déduit que le changement d'entropie du réseau à la transition est de $3.7 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, soit 63 % de l'entropie totale mesurée.

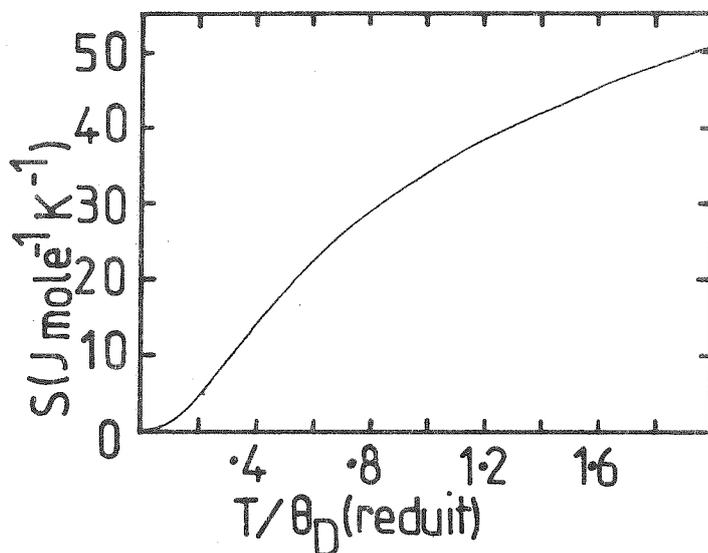


Fig. 20 : Entropie de réseau, S , dans un modèle de Debye en fonction de la température réduite (θ_D température de Debye).

Nous devons faire quelques remarques sur l'entropie du réseau et la détermination des températures de Debye.

Le facteur Debye-Waller mesuré par effet Mössbauer ne prend en compte que les vibrations des atomes de fer et la température de Debye ainsi déduite peut donc être différente de celle du réseau dans son ensemble.

La température de Debye de la phase 2c peut aussi se déduire de la courbe de chaleur spécifique basse température et on trouve alors $\theta_D = 308^\circ\text{K}$

(au lieu de 290°K pour le facteur Debye-Waller). Cet accord est satisfaisant. La différence provient du fait que la mesure de chaleur spécifique prend en compte tous les atomes du réseau et non uniquement le fer. En outre, la mesure ne s'est pas effectuée à la même température et une diminution de la densité des phonons à basse température par rapport au modèle de Debye produira une surestimation de la température de Debye.

Une dernière remarque concerne la température de Debye mesurée sur $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ (Cf. tableau 1, $\theta_D = 403^\circ\text{K}$). Cette phase ayant la structure 1c à toutes températures, on pourrait s'attendre à trouver une température de Debye voisine de celle mesurée pour la phase 1c de FeS stoechiométrique, il n'en est rien.

L'explication la plus vraisemblable est la stabilisation de la structure NiAs par les lacunes de fer, conformément au diagramme de phases qui montre une augmentation du point de fusion quand on se déplace de FeS vers $\text{Fe}_{.93}\text{S}$.

Les liaisons sont donc plus fortes dans $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ que dans FeS et les phonons sont plus difficiles à exciter. En conséquence, la température de Debye croît.

iv) La mise en ordre des lacunes : On peut admettre d'après Putnis (2) qu'il y a environ 1 % de lacunes ordonnées dans FeS. Si, au cours de la transition α , elles passent d'un ordre complet à un désordre total, on aura une augmentation d'entropie de $S = R \ln \left(\left(\frac{1-c}{c} \right)^c \frac{1}{1-c} \right)$ où c est la concentration de lacunes. $S = .47 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, soit 8 % du total. L'ensemble des mécanismes envisagés nous conduit à 116 % du total. Compte-tenu de la simplicité des modèles utilisés et des incertitudes expérimentales, l'accord est satisfaisant.

v) Variation de la chaleur spécifique à la transition : De même que pour l'entropie, nous avons déterminé quelles devaient être les diverses contributions à la chaleur spécifique. Par une méthode identique à celle de iv) où les courbes des figures 12 et 20 sont remplacées par des courbes de chaleur spécifique, nous en déduisons que la contribution magnétique vaut $0.7 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que la contribution du réseau vaut $0.05 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que la contribution électronique vaut au plus $0.02 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$. L'augmentation de chaleur spécifique attendue est donc de l'ordre de $0.8 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$. D'après l'encart de la figure 8, l'augmentation de chaleur spécifique semble être de $2 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mais il est difficile à estimer à cause de la proximité de la rotation de spin et de la largeur de la transition α .

En conclusion, nous avons montré que la variation d'entropie à la transition était essentiellement due aux contributions magnétiques et de réseau. La part électronique y est extrêmement faible ($< 2 \%$), et les lacunes peuvent y participer de façon non négligeable.

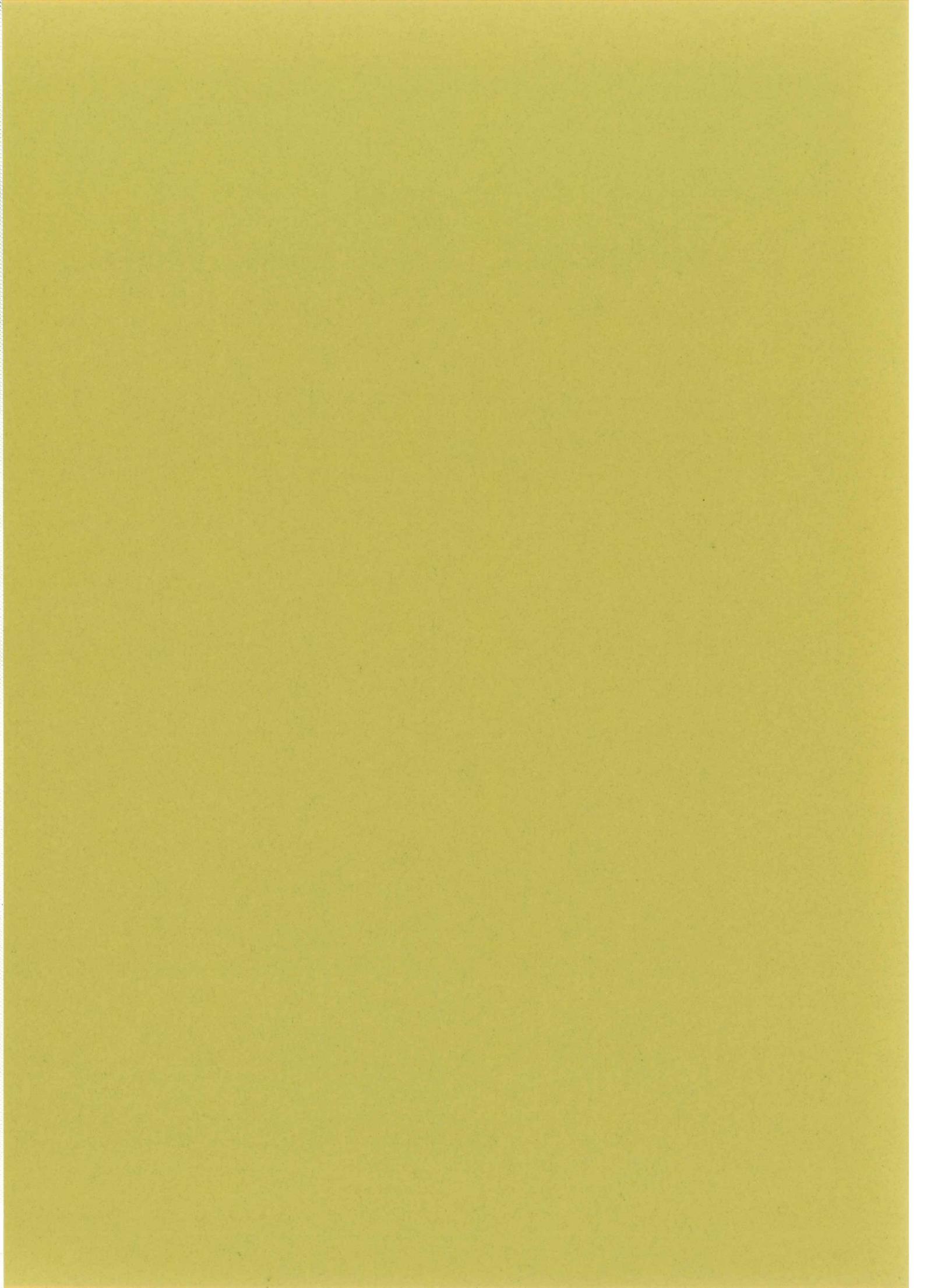
c) Origines de la cinétique

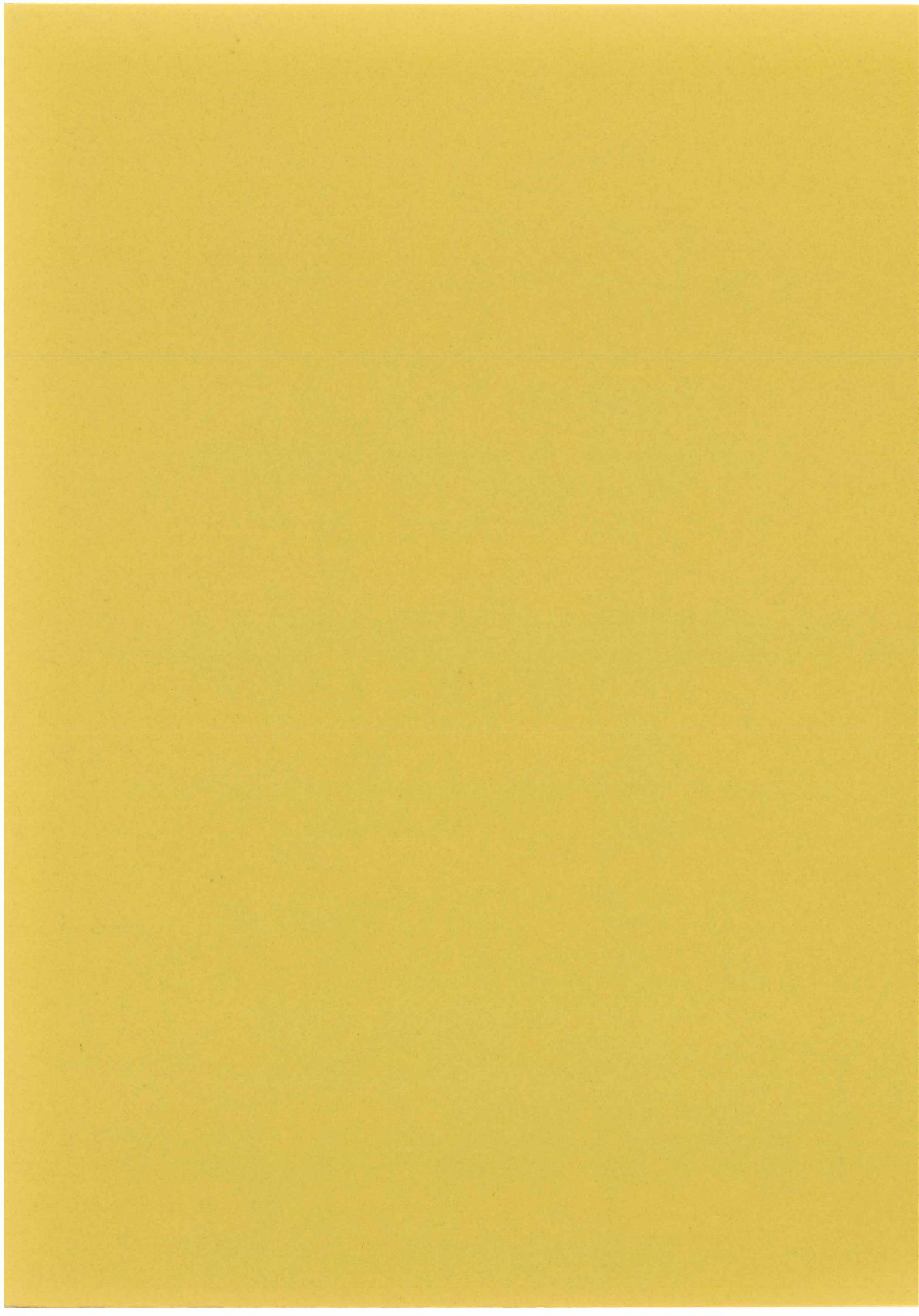
La possibilité d'un sursurcoolissement pour passer la transition et l'absence d'une surchauffe est caractéristique d'une transition avec nucléation de phase. Cependant, cette transition s'étale à l'équilibre sur une dizaine de degrés. Ce qui implique la présence d'un autre constituant en solution, le fer par exemple. On doit alors admettre qu'il existe du fer en solution dans FeS lacunaire.

Putnis ⁽²⁾ observe effectivement la création de phases riches et pauvres en fer qui se créent soit par nucléation soit par décomposition spinodale.

REFERENCES

1. E.F. BERTAUT, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 276 (1956) 292.
2. A. PUTNIS, Phil. Mag. 31-3 (1975) 689.
3. R. THIEL, Phys. Stat. Sol. 40K (1970) 17.
4. J.B. GOODENOUGH, Magnetism and the chemical bond, Wiley Interscience, New-York (1961).
5. E. HIRAHARA et M. MURAKAMI, J. Phys. Chem. Sol. 7 (1958) 281.
6. M.G. TOWNSEND, J.R. GOSSELIN, R.J. TREMBLAY et A.H. WEBSTER, J. Phys. C4-37 (1976) 11.
7. T. TAKAHASHI, O. YAMADA et K. AMETANI, J. of Cryst. Growth 20 (1973) 89.
8. S. FUJIMA, M. MURAKAMI et E. HIRAHARA, J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 183.
9. A. THOEDOSIOU, Phys. Rev. A137 (1965) 1321.
10. T. TAKAHASHI, Solid State Comm. 13 (1973) 1335.
11. M. MURAKAMI, E. HIRAHARA, J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 1407.
12. R. THIEL, Phys. Stat. Sol. 29 (1968) 837.
13. K. ONO, A. ITO, E. HIRAHARA, J. of Phys. Soc. Japan 17 (1962) 1615.
14. W. KEUNE, A. SETTE COMARA, Phys. Stat. Sol. (a) 27 (1975) 181.
15. D.J. VAUGHAN, M.S. RIDOUT, J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 741.
16. S. HAFNER et M. KALVIUS, Z. Krist. 123 (1967) 443.
17. J.R. GOSSELIN, M.G. TOWNSEND, R.J. TREMBLAY, A.H. WEBSTER, J. Sol. Stat. Chem. 17 (1976) 43.
18. R. BRUSETTI, Transitions de phases électroniques dans le monosulfure de nickel, Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1978).
19. T. HIRONE, S. MAEDA, S. CHIBA, N. TSUYA, J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 503.
20. J.B. GOODENOUGH, Magnetism and the chemical bond, Wiley Interscience, New-York (1961).
21. G.N. GONCHAROV, Y.M. OSTANEVICH, S.B. TOMILOV, L. CSER, Phys. Stat. Sol. 37 (1970) 141.
22. M.G. TOWNSEND, A.H. WEBSTER, J.L. HORWOOD, H. ROUX-BUISSON, J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 183.





CHAPITRE III

ETUDE DE LA ROTATION DE SPIN DANS Fe_{1-x}S

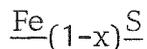
CHAPITRE III : ETUDE DE LA ROTATION DE SPIN DANS Fe_{1-x}S

Quelques composés magnétiques présentent une rotation spontanée de leur aimantation en fonction de la température. L'exemple typique est $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ où les spins passent de la direction parallèle à l'axe c, au-dessous de 260°K à la direction perpendiculaire pour des températures supérieures (1).

D'autres composés dont la structure est voisine de NiAs tels que Fe_7S_8 , Fe_7Se_8 , FeS , présentent eux aussi ce comportement (2). Un certain nombre de modèles (2,3,4), plus ou moins phénoménologiques ont justifié cette rotation de l'aimantation.

Avant d'aborder notre travail proprement dit, nous allons présenter les résultats qui étaient déjà bien établis. Ensuite, nous préciserons les caractéristiques expérimentales de la rotation de spin par des mesures d'aimantation, de susceptibilité, de diffraction neutronique, d'effet Mössbauer, d'entropie de transition, de résistivité et des paramètres du réseau cristallin. Ensuite, nous discuterons à la lumière de ces résultats les modèles qui ont été proposés pour expliquer cette rotation dans des cas semblables à FeS (2,3,4). Enfin, nous concluerons sur la validité de ces modèles.

A. Résumé des travaux antérieurs concernant la rotation de spin dans



Kamigaïchi (5) et Hihara (6) ont suggéré, à partir de mesures de susceptibilité, que vers 420°K l'axe facile de l'aimantation tournait spontanément de la direction parallèle à l'axe \vec{c} vers une direction perpendiculaire pour des températures croissantes. Pendant un certain temps, cette transition fut considérée comme isotherme de la transition structurale. Sparks (7), par une étude de diffraction neutronique, a montré qu'en fait ces deux transitions étaient séparées, qu'il n'y avait pas de discontinuité des paramètres

de réseau à la rotation de spin ; il a en outre ainsi confirmé directement la rotation de l'axe de facile aimantation que les mesures de susceptibilité de Kamigaïchi et Hihara avaient suggérée. Ce dernier point avait été montré auparavant par Andersen ⁽⁸⁾ dans une étude semblable. Plus tard, Andersen et Torbo ⁽⁹⁾ ont étudié le système Fe_{1-x}S ($0 < x < .1$) et ont montré la forte dépendance de la température de rotation de spin avec la stoechiométrie.

Des courbes de susceptibilité montrant la rotation de spin ont été fréquemment publiées ^(10, 11, 12). Leurs aspects variés sont dus au voisinage de la transition α qui complique beaucoup les courbes. Plus récemment, Horwood ⁽¹³⁾ a présenté une courbe de susceptibilité de $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ où la rotation de spin apparaît seule.

L'étude de monocristaux par effet Mössbauer permet aussi de confirmer la rotation de l'axe de facile aimantation ^(14, 15). En outre la mesure du splitting quadrupolaire ^(16, 17) montre que ce dernier change de signe à la transition de rotation de spin.

La rotation de spin a donc été fréquemment étudiée. Notre travail expérimental s'est donc parfois borné à des vérifications sauf en ce qui concerne les mesures de résistivité et de chaleur spécifique et d'aimantation qui n'avaient été faites à notre connaissance.

B. Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe, nous passons en revue les propriétés de $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ au voisinage de la rotation de spin. D'une part, nous confirmons des résultats antérieurs, quelquefois dans de meilleures conditions expérimentales, d'autre part nous présentons des mesures originales.

a) Mesures de susceptibilité

Les figures 1a et 1b montrent la dépendance thermique de la susceptibilité pour deux échantillons de stoechiométries différentes.

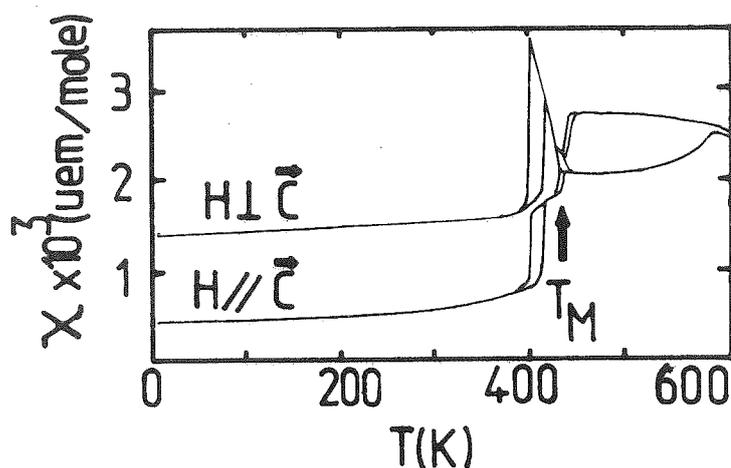


Fig. 1a : Susceptibilité magnétique de $\text{Fe}_{.996}\text{S}$ en fonction de la température absolue.

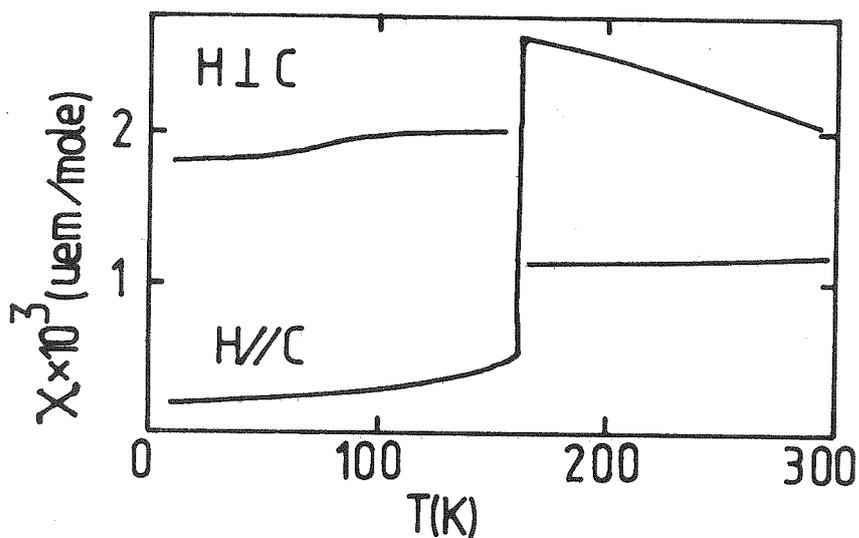


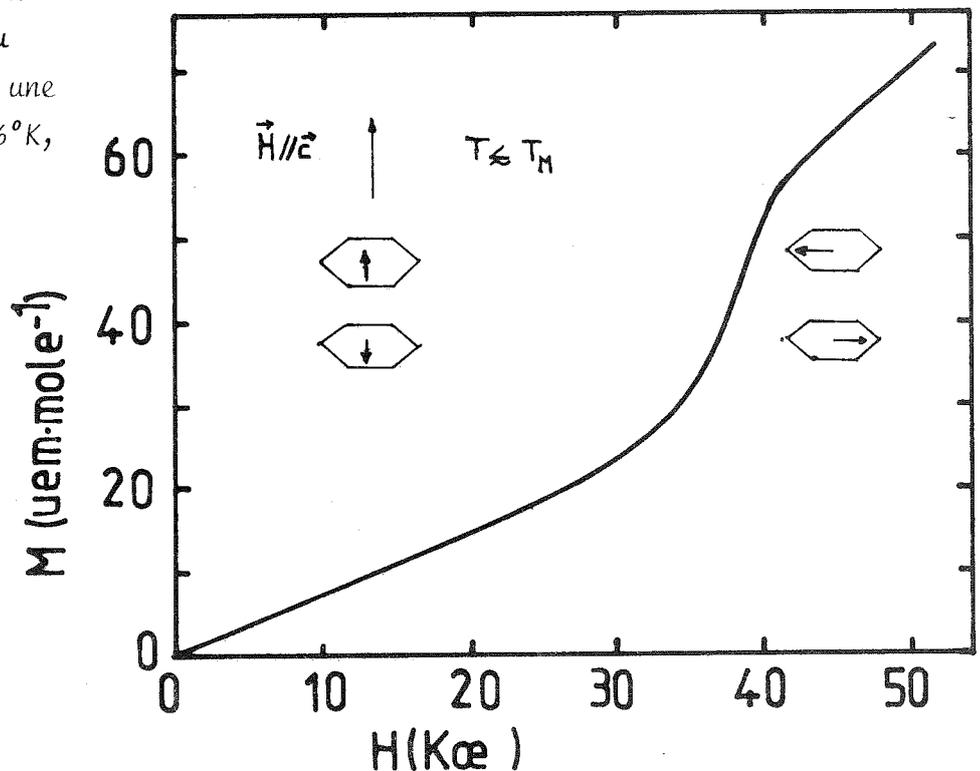
Fig. 1b : Susceptibilité magnétique de $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ en fonction de la température absolue.

Dans l'échantillon sous-stoechiométrique, seule la transition de rotation de spin est présente alors que dans le cas stoechiométrique, la courbe est compliquée par la présence de la transition α qui est légèrement inférieure à celle de la rotation de spin. Il faut remarquer que dans les deux cas, la susceptibilité perpendiculaire aux spins juste après la transition est nettement supérieure à celle mesurée juste avant. Pour le premier échantillon, la transition se fait avec une hystérésis thermique.

b) Mesures d'aimantation

Lors de la rotation de spin, l'aimantation passe d'une direction parallèle à l'axe \vec{c} à la direction perpendiculaire. Ce comportement rappelle le "spin flop" d'un antiferromagnétique lorsqu'un champ est appliqué parallèlement à la direction des sous-réseaux. L'application d'un champ parallèle à l'axe \vec{c} au-dessous de la température de transition doit donc faire tourner les spins. C'est ce que l'on observe expérimentalement au voisinage immédiat de la transition (fig. 2a). En outre, la température de transition, $\vec{S} // \vec{c} \rightarrow \vec{S} \perp \vec{c}$ pour un champ parallèle à \vec{c} , dépend nettement de ce champ (fig. 2b).

Fig. 2a : Aimantation // à \vec{c} en fonction du champ appliqué pour une température de 180.6°K , inférieure à T_M .



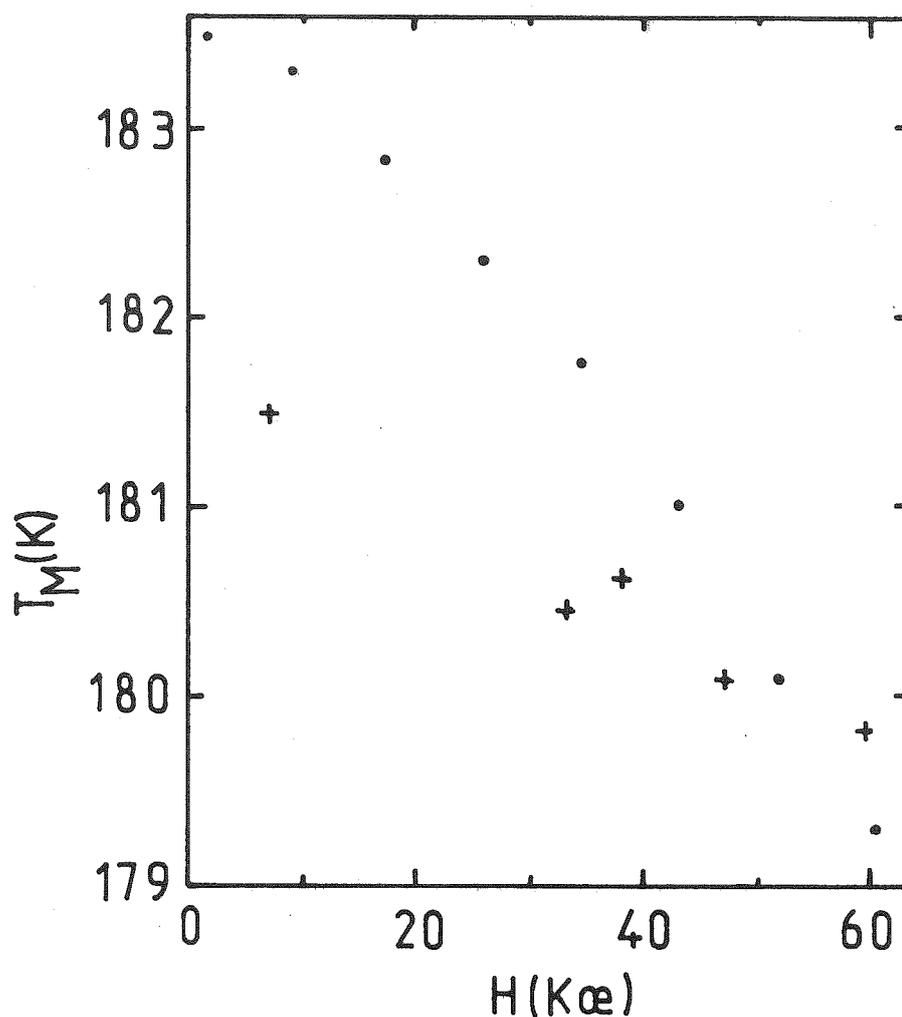


Figure 2b : Température de rotation de spin à température croissante en fonction du champ appliqué // \vec{c} pour Fe_{93}S (échantillon BS1). Les + et les • correspondent à des histoires thermomagnétiques différentes.

La figure 2c représente la variation de l'aimantation lorsque le champ appliqué et les spins ($T > T_M$) sont perpendiculaires à l'axe \vec{c} . Dans cette disposition, les spins peuvent tourner dans le plan sans avoir à vaincre l'anisotropie axiale, mais seulement une anisotropie dans le plan, qui dans le cas d'une symétrie hexagonale doit être faible.

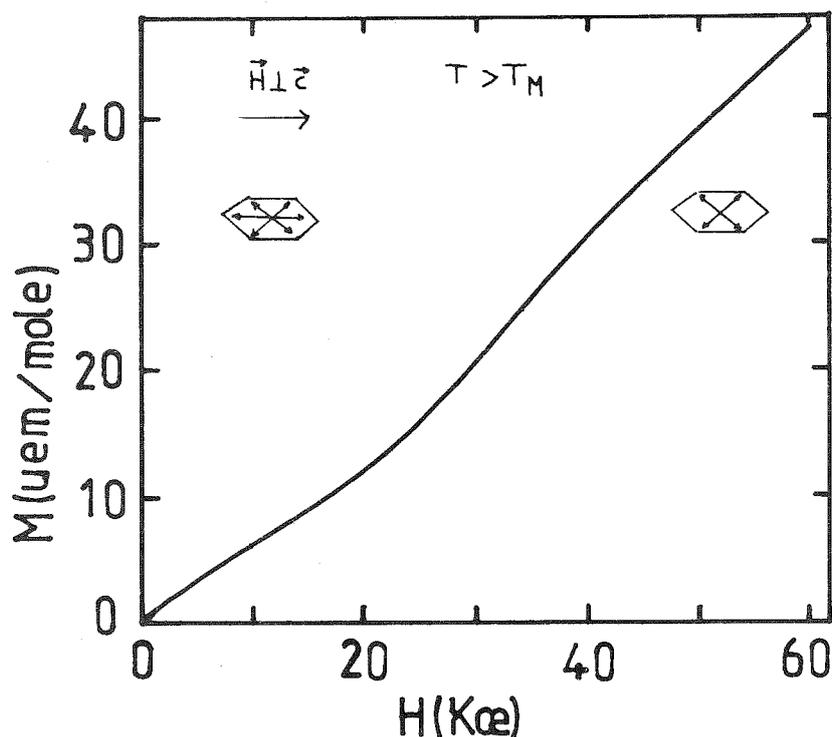


Fig. 2c : Aimantation $\perp \vec{c}$ en fonction du champ pour une température de 187°K supérieure à T_M , échantillon BS1.

c) Diffraction neutronique

Cette étude avait déjà été entreprise par Sparks ⁽⁷⁾ et Andresen ⁽⁹⁾ comme nous l'avons rappelé au paragraphe A où nous traitons des travaux antérieurs. Cependant, nous avons cru bon de la reprendre pour nous assurer de la valeur du moment magnétique porté par le fer.

De plus, les diagrammes obtenus (figure 3a,b) confirment que les moments magnétiques sont parallèles à \vec{c} au-dessous de T_M et perpendiculaires au-dessus (les raies où l est impair n'existent que si le moment magnétique est perpendiculaire à \vec{c}). Le moment magnétique est mesuré par l'intensité des raies 101 et 001 après normalisation du diagramme sur les raies purement nucléaires (1 pair). La valeur de ce moment est de $3.3 \pm 0.3 \mu_B$ à 300°K , ce qui se ramène, à $T = 0$ dans l'hypothèse du champ moléculaire pour $S = 2$ et $T_N = 600^\circ\text{K}$, à la valeur de $3.7 \pm 0.3 \mu_B$. La contribution orbitale est donc assez faible si la réduction due à la covalence n'est pas importante.

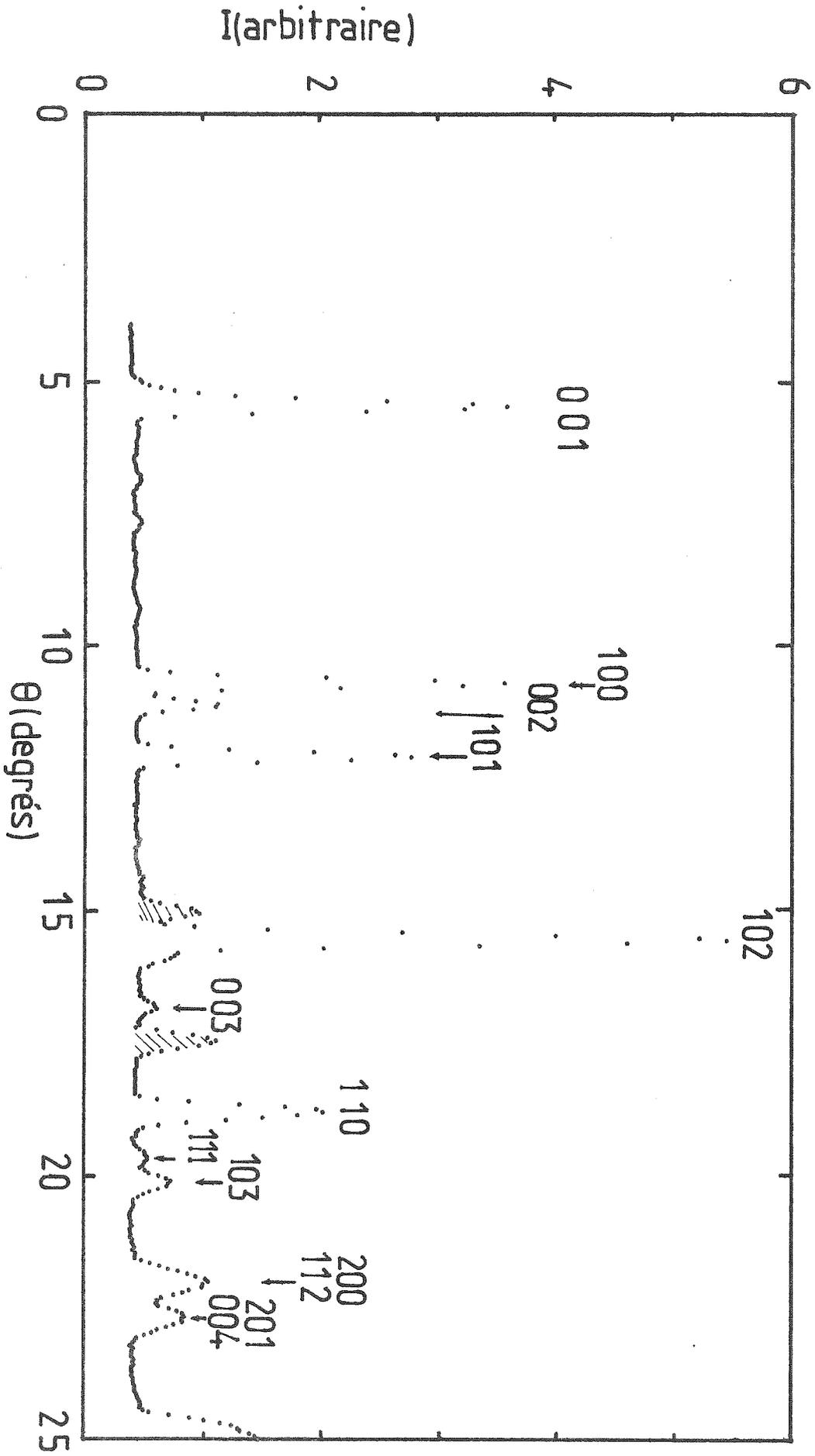
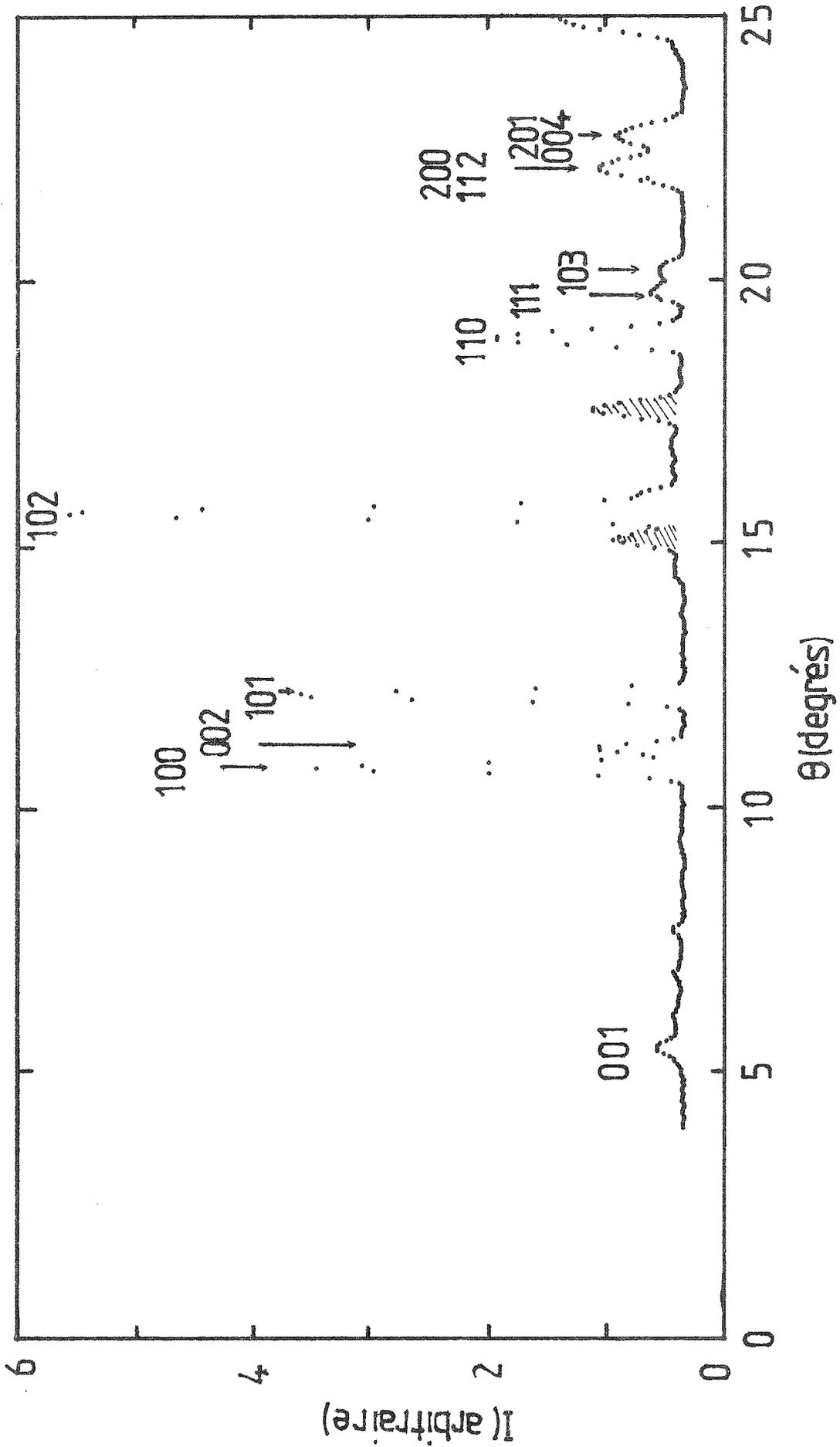


Fig. 3a : Diagramme de diffraction neutronique pour Fe.93S à une température de 300°K supérieure à T_M (les raies hachurées sont dues au cristal).

Fig. 3b : Diagramme de diffraction neutronique pour Fe₉₃S à une température de 100°K inférieure à T_M. Par comparaison à la fig. 3a, on note l'affaiblissement considérable de la raie 001 et la disparition de 003 (les raies hachurées sont dues au cryostat).



d) Mesures Mössbauer

Ce travail a été fait en grande partie par M.G. Townsend (15,16) et ses collaborateurs. Le point intéressant de ces mesures est le signe négatif de la composante principale du gradient de champ électrique, V_{zz} qui, compte tenu de la rotation de spin, ne change pas à la transition (figure 3a).

En effet le splitting quadrupolaire $2\varepsilon' = V_{zz} \frac{eQ}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$ où e est la charge de l'électron, Q le moment quadrupolaire nucléaire de l'état 3/2 et θ l'angle entre la direction principale du gradient de champ électrique et l'aimantation. Donc si θ passe de 0 à $\pi/2$ (rotation de spin), $2\varepsilon'$ change de signe toutes choses égales par ailleurs. En outre, Gosselin a montré que le champ hyperfin varie de 12 KOe à la rotation de spin (figure 3b).

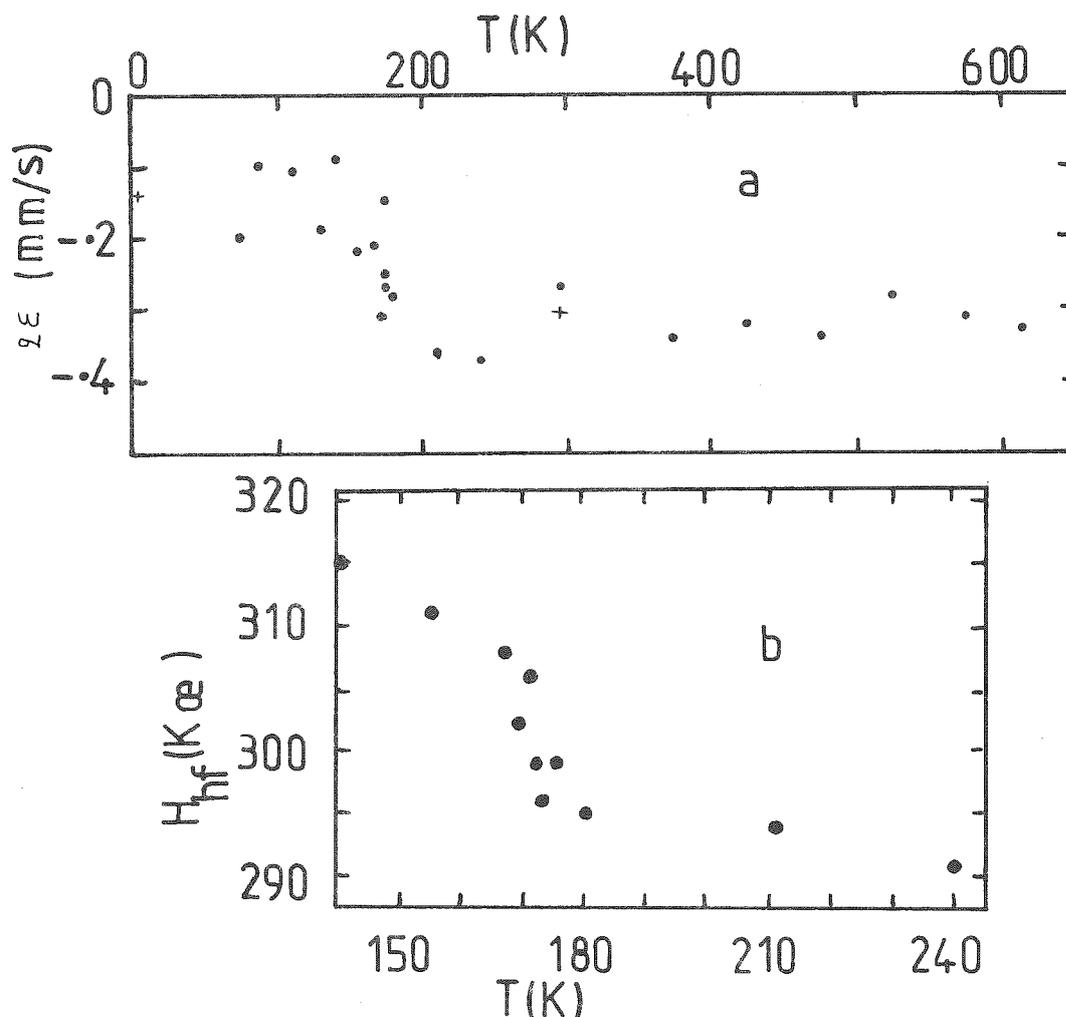


Fig. 3 : Caractéristiques Mössbauer :

- a) $2\varepsilon = \frac{e V_{zz} Q}{2}$ (proportionnel à V_{zz} composante principale du gee) en fonction de la température d'après la réf. 15. Les croix + représentent nos mesures.
- b) Champ hyperfin au voisinage de la rotation de spin en fonction de la température d'après la réf. 6.

Enfin, les spectres obtenus par électrons de conversion montrent, par l'absence des raies 2 et 5 (fig. 4a) et le rapport des intensités des raies de la figure 4b que les spins sont parallèles à l'axe \vec{c} dans FeS à l'ambiante.

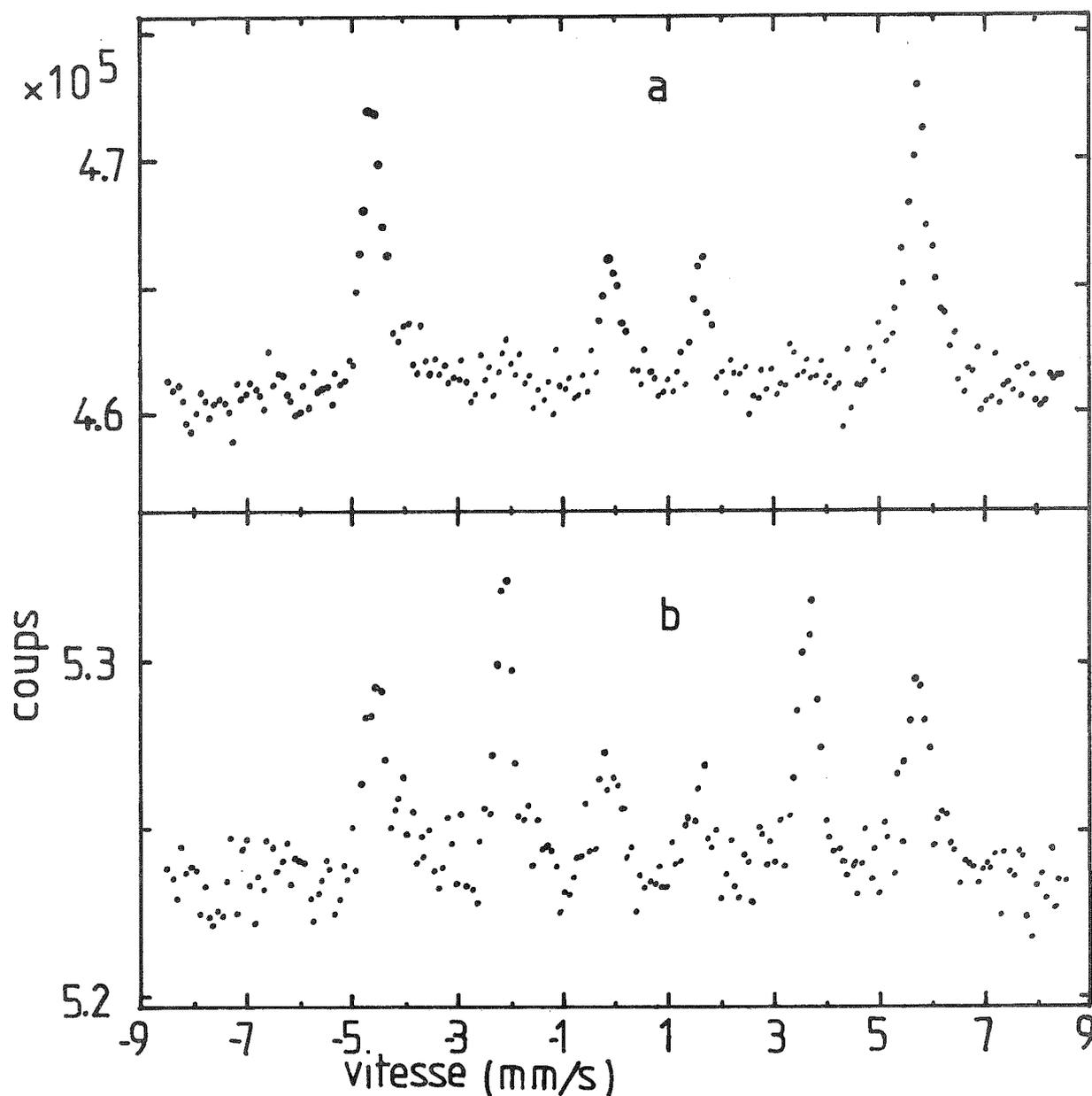


Fig. 4 : Spectre Mössbauer à l'ambiante obtenu par électrons de conversion sur FeS :
a) $\gamma \parallel \vec{c}$
b) $\gamma \perp \vec{c}$

e) Entropie de la transition

Les mesures ont été faites sur le calorimètre différentiel DSC2 de Perkin Elmer par comparaison avec la chaleur latente de fusion de l'indium ou du cyclohexane et par intégration de la courbe de chaleur spécifique (figure 5).

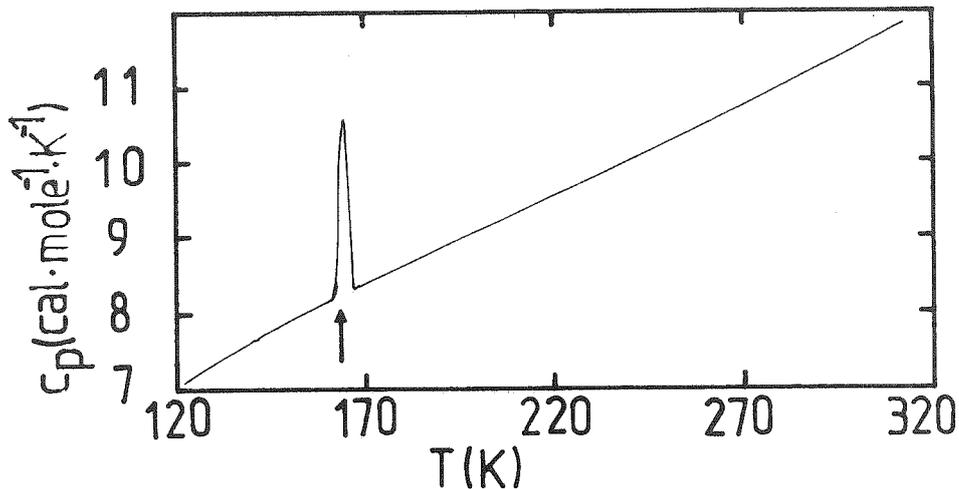


Fig. 5 : Chaleur spécifique de $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ en fonction de la température. La flèche indique la rotation de spin.

Nous avons réalisé ces mesures sur cinq échantillons de stoechiométrie différente transitant entre 160°K et 435°K . Les résultats sont résumés sur la figure 6.

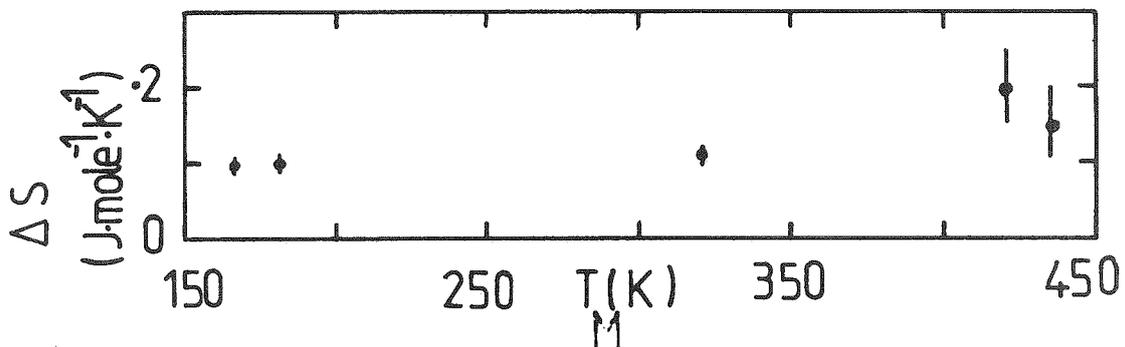


Fig. 6 : Variation de l'entropie à la rotation de spin en fonction de la température T_M .

L'incertitude sur la mesure de ΔS est importante lorsque la transition structurale est voisine de la rotation de spin car la ligne de base est alors mal déterminée en raison du chevauchement des deux anomalies.

f) Paramètres du réseau à la transition

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe A traitant des travaux antérieurs, Sparks ⁽⁷⁾ a montré que les paramètres du réseau ne variaient pas à la transition de rotation de spin dans FeS stoechiométrique.

Nous avons repris cette étude dans le cas de $Fe_{.93}S$ et montré figure 7 qu'aucun changement des paramètres de réseau n'est mesurable à cette transition.

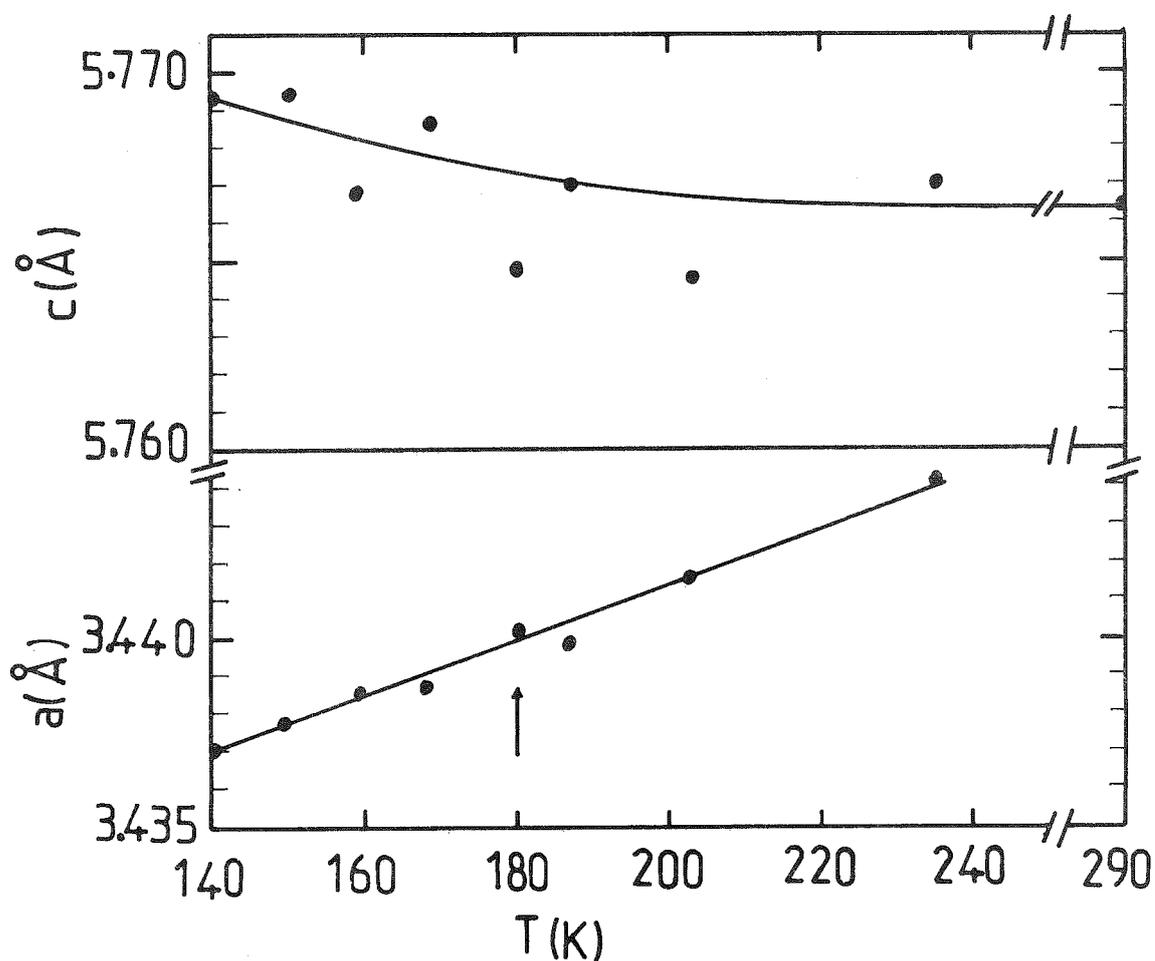


Fig. 7 : Paramètres de réseau de $Fe_{.93}S$ en fonction de la température. La flèche indique la température de rotation de spin.

Il est intéressant de noter que dans le cas de nos mesures et encore plus dans celui de Sparks, le paramètre c est une fonction décroissante de la température.

g) Résistivité

Le but de cette mesure n'est pas d'obtenir une valeur absolue précise de la résistivité mais seulement d'observer une éventuelle anomalie de celle-ci lors de la rotation de spin. Aussi nous sommes-nous contentés d'un échantillon dont les dimensions ($1.5 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$) se prêtaient mal à une mesure quantitative de résistivité.

Nous avons utilisé la méthode à quatre points dans les directions parallèle et perpendiculaire à \vec{c} .

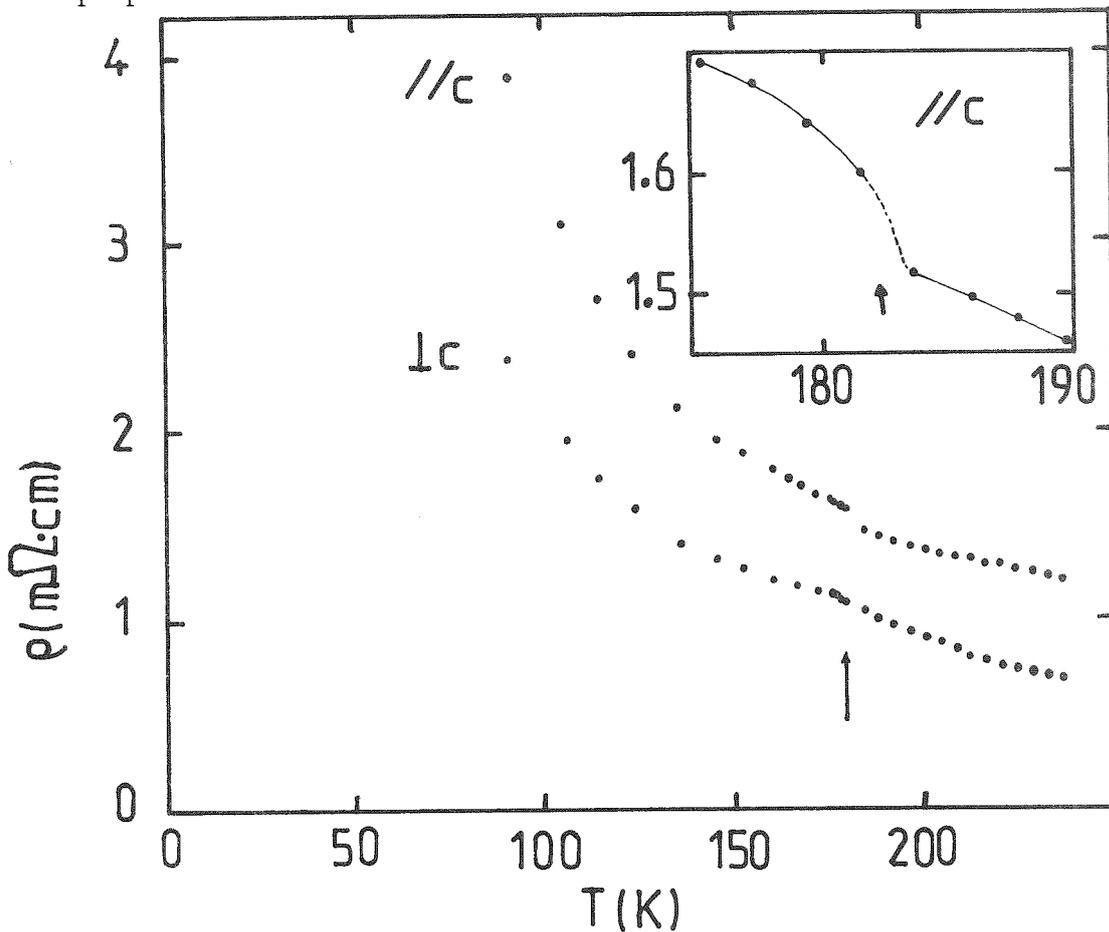


Fig. 8 : Résistivité de Fe_{93}S dans les deux directions $//$ et \perp à \vec{c} en fonction de la température. L'encart montre le détail de la résistivité au voisinage de T_M . La flèche indique la température de rotation de spin.

La figure 8 (page précédente) montre une légère discontinuité d'environ 6 % de la valeur totale dans la direction // à \vec{c} alors que perpendiculairement, seule la pente est discontinue.

C. Discussion

Tout au cours de cette discussion, nous allons nous référer à des modèles ioniques de l'ion Fe^{++} aussi nous commencerons par justifier cette approche.

Comme nous l'avons montré au chapitre II, FeS n'est pas un métal, il n'a pas d'électrons libres, sa chaleur spécifique électronique est nulle. La liaison dans FeS n'est donc pas de type métallique. Il est cependant certain que la liaison n'est pas purement ionique, mais en partie covalente, comme le montre la valeur du déplacement isomérique par rapport au fer métallique qui est de .65 mm/s à l'ambiante contre 1.25 mm/s pour FeCO_3 ⁽¹⁸⁾ composé typiquement ionique, la covalence n'est cependant pas suffisante pour réduire le moment sur le fer. Bien que n'étant pas parfaitement adaptée à notre problème, l'approximation ionique devrait cependant nous permettre d'expliquer au-moins qualitativement la rotation de spin.

a) Hamiltonien de spin (singulet fondamental)

La façon la plus simple d'aborder ce problème est de supposer que l'anisotropie à un ion peut s'écrire sous la forme d'un hamiltonien de spin ^(19,20)
 $H_A = D S_z^2$. Mais ceci n'est possible que si le niveau fondamental n'est pas dégénéré orbitalement et que les niveaux orbitaux supérieurs ne sont pas peuplés aux températures considérées. Cette hypothèse est réaliste puisque la valeur du moment magnétique mesuré aux neutrons est voisine de la valeur donnée par le spin $S = 2$ et qu'il en est de même pour la valeur du moment paramagnétique ^(21,10) qui, d'après ces deux références est de $5.5 \mu_B$ ou $5.28 \mu_B$. En outre, cette valeur du moment renforce l'hypothèse ionique.

Cette anisotropie à un ion entre en compétition avec celle d'origine dipolaire ou pseudo-dipolaire et peut alors engendrer la rotation de spin. L'hamiltonien d'interaction dipolaire se calcule aisément dans une approximation de type champ moléculaire :

$$H_D = \alpha \langle S_\zeta \rangle S_z \cos\theta - \frac{\alpha}{2} \langle S_\zeta \rangle S_x \sin\theta - \frac{1}{2} (\alpha \langle S_\zeta \rangle^2 \cos^2\theta - \frac{\alpha}{2} \langle S_\zeta \rangle^2 \sin^2\theta)$$

où ζ est la direction moyenne de l'aimantation dans le plan xoz, θ l'angle entre ζ et z et $\alpha = .759^\circ K$. α a été calculé par une somme extrapolée à tous les sites du réseau, la distance entre deux moments selon l'axe \vec{c} étant de 2.935 Å et selon \vec{a} de 3.4456 Å (22).

Cette contribution tend à aligner la direction d'antiferromagnétisme perpendiculairement à \vec{c} . En revanche, si D est négatif l'anisotropie à un ion favorise l'axe \vec{c} .

C'est ainsi que l'on peut expliquer la rotation de spin dans αFe_2O_3 (23,24).

L'hamiltonien total du système dans une approximation de champ moléculaire peut s'écrire :

$$H = H_m + H_D + H_A$$

où $H_m = J \langle S_\zeta \rangle S_\zeta$

où J est l'échange et vaut 300°K ($T_N = 600^\circ K$ S = 2).

En considérant que H_D et H_A sont une perturbation devant H_m , l'énergie libre s'écrit au premier ordre :

$$F = - k T \ln Z_0 + \langle H_D \rangle + \langle H_A \rangle$$

avec $Z_0 = \text{trace } e^{-\beta H_m}$.

$$\langle H_D \rangle = K_D(T) \cos^2\theta, \quad \langle H_A \rangle = K_A(T) \cos^2\theta + \text{cte}(T).$$

La figure 7 (page suivante) représente les variations thermiques des quantités

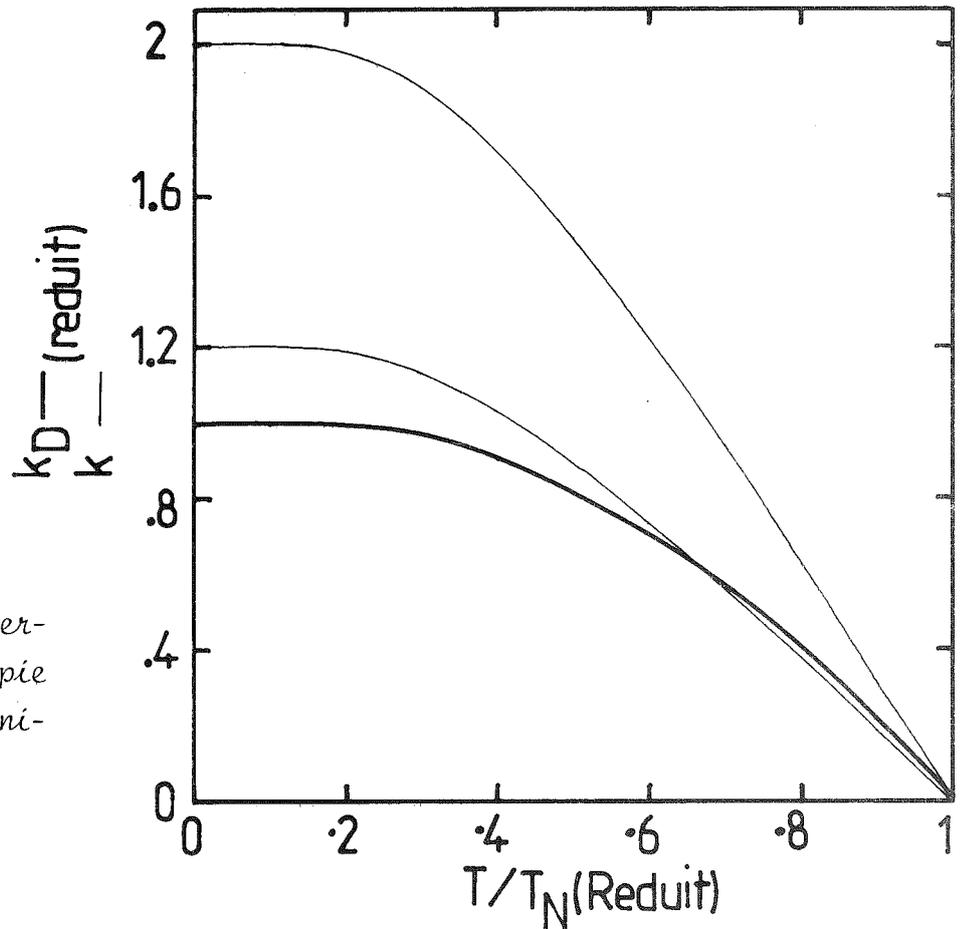


Fig. 9 : Dépendance thermique de k_D l'anisotropie dipolaire et de k , l'anisotropie à un ion.

$$k_D = \frac{K_D(T)}{K_D(0)} \quad \text{et} \quad k = - \frac{K_A(T)}{K_D(0)}$$

pour deux valeurs de $\frac{K_A(0)}{K_D(0)}$ en fonction de $t = T/T_N$.

Le point d'intersection de ces deux courbes correspond à la température de rotation de spin. On peut alors calculer la variation d'entropie de spin par la relation :

$$\Delta S = - \frac{\partial K_A}{\partial T} \Big|_{\langle S_\zeta \rangle = \text{cste}} \left(\frac{\partial K_D}{\partial T} \Big|_{\langle S_\zeta \rangle} \text{ est nul} \right).$$

La figure 8 (page suivante) montre la variation thermique de l'entropie de rotation de spin ainsi calculée en supposant que la température de transition n'a changé qu'en raison d'une variation de $K_D(0)$.

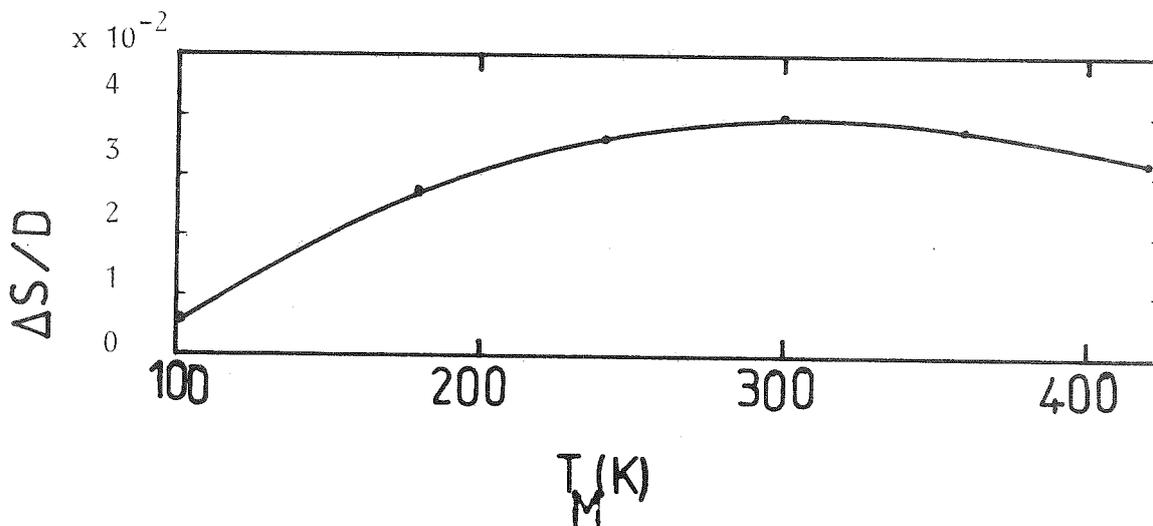


Fig. 10 : Entropie de la transition de rotation de spin en $J \text{ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour D en K en fonction de la température de transition. Les • représentent les valeurs calculées dans les hypothèses précédentes.

Si l'on veut retrouver l'ordre de grandeur du résultat expérimental de l'entropie, il faut supposer que D est de l'ordre de -4°K . Le terme d'anisotropie dipolaire (ou pseudo-dipolaire) devant être légèrement inférieur en valeur absolue et de signe contraire pour qu'il y ait rotation de spin.

Ce modèle n'est pas satisfaisant physiquement car le signe D dans le cas de fer $2+$ dans un site octaédrique ne peut être négatif lorsque le singulet orbital est fondamental. Dans le singulet $l_z = 0$, le couplage spin-orbite favorise le plan, donc l'état fondamental $S_z = 0$. Dans ces conditions, la rotation se fait du plan à basse température vers l'axe à haute température.

En outre, l'interaction dipolaire est largement insuffisante (de l'ordre de 1 cm^{-1}) et de signe incorrect pour provoquer la rotation de spin ; nous devrions donc considérer que dans FeS l'anisotropie pseudo-dipolaire est importante.

b) Doublet orbital fondamental

Nous nous sommes alors tournés vers un modèle basé sur l'hypothèse contraire, à savoir que le doublet orbital est fondamental. Ceci a été proposé par Adachi ^(2,4) et Slonczewski ⁽²⁵⁾ pour expliquer les rotations de l'aimantation dans Fe_7S_8 et Fe_7Se_8 .

Les hypothèses de Slonczewski sont :

- 1) Le doublet orbital de Γ_5 est fondamental
- 2) Le splitting trigonal est grand devant le couplage spin-orbite.

L'hamiltonien, en tenant compte de l'échange en champ moléculaire, s'écrit alors :

$$H = - \lambda 1_z S_z - J \langle S \rangle_\zeta S_\zeta$$

On y ajoute un terme de couplage dipolaire tel que H_D . Les valeurs propres s'écrivent :

$$* E_m^+ = m \left[\left((J + \frac{\alpha}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)) \langle S \rangle \pm \lambda \cos \theta \right)^2 + \left(\mp \lambda \sin \theta + \frac{3}{4} \langle S \rangle \sin 2\theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

* Cette écriture diffère de celle de Slonczewski qui n'est pas valable pour $\theta = \pi/2$ alors que la nôtre est générale et d'autre part, nous y avons ajouté le terme de couplage dipolaire.

Dans un premier temps, nous avons admis avec Slonczewski que la valeur moyenne du spin était constante et valait 2, ce qui est une approximation raisonnable dans le domaine de température considéré.

Nous avons alors déterminé numériquement la température de transition en égalant les énergies libres des deux phases ($\langle S \rangle$ parallèle à \vec{c} et $\langle S \rangle$ perpendiculaire à \vec{c}).

Si l'on considère que le couplage dipolaire à la valeur calculée au paragraphe précédent, la rotation de spin n'est alors possible que pour de faibles valeurs du couplage spin-orbite ($\lambda \sim 40^\circ\text{K}$), mais ceci n'est pas très gênant car ce dernier peut être réduit par la covalence d'une part et d'autre part, le modèle considère que $\delta \gg \lambda$; une hypothèse plus réaliste en diminuant δ diminuera l'anisotropie pour une valeur donnée de λ et devrait alors permettre d'obtenir une valeur plus raisonnable de λ .

L'anisotropie obtenue, toujours numériquement, a le bon ordre de grandeur mais varie trop vite avec la température de transition. On peut améliorer le modèle, en déterminant les niveaux d'énergie de façon autocohérente avec le champ moléculaire par la relation :

$$\langle S \rangle = \frac{\sum_{-S}^{+S} m_S e^{-\beta E_m(\langle S \rangle)}}{Z}$$

où Z est la fonction de partition.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure 11 page suivante.

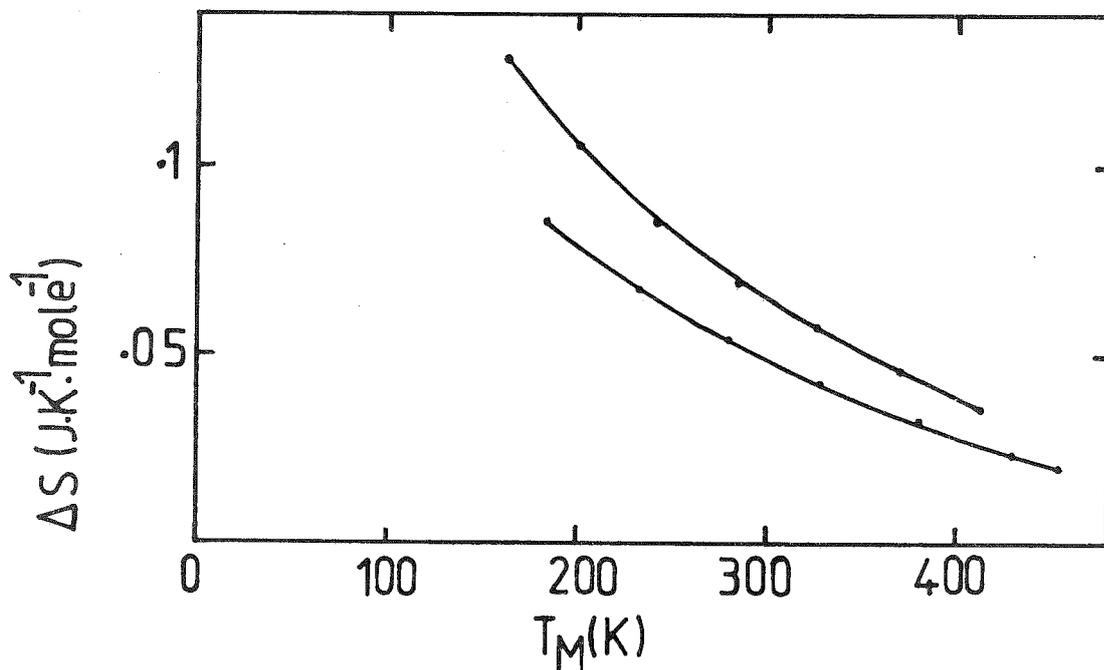


Fig. 11 : Entropie de la rotation de spin dans le cas du modèle de Sclonczewski amélioré, λ (couplage spin-orbite) variant entre - 14 et - 25 K, pour deux valeurs de α (énergie dipolaire). $\alpha = -0.4$ K pour la courbe supérieure et - 0.3 K pour l'autre.

La variation thermique de l'entropie de transition n'est pas très satisfaisante et d'autre part, le déplacement de la température de transition nécessite une variation importante du couplage spin-orbite (de 14 à 25°K pour passer de 180°K à 430°K). Cependant, l'ordre de grandeur de l'entropie au-moins pour les faibles températures de transition est bon, bien que la variation expérimentale de ΔS avec T_M (figure 6) ne soit pas en accord avec la figure 11. Le défaut fondamental d'un tel modèle est de ne pas donner un signe correct pour la contribution ionique au gradient de champ électrique. Rappelons que pour le Fe^{2+} , le gce mesuré au noyau est la somme des contributions due au réseau et aux électrons 3d de l'ion lui-même, cette dernière contribution étant prépondérante.

En effet, elle est proportionnelle à la valeur de l'opérateur $3l_z^2 - l^2$. Or, l'état fondamental considéré est un doublet $l_z = \pm 1$ et l'on a :

$$\langle 1 | 3l_z^2 - l^2 | 1 \rangle = \langle -1 | 3l_z^2 - l^2 | -1 \rangle = 1$$

alors que le signe de V_{ZZ} est négatif sur toute la gamme de température et quelle que soit la direction des spins ainsi que dans l'état paramagnétique (15). Ce comportement n'est pas particulier à FeS mais se retrouve dans plusieurs chalcogénures de fer avec structure NiAs lacunaire, regroupés dans le tableau 2. Dans tous ces corps, la rotation de spin se fait de l'axe vers le plan en augmentant la température, et il doit exister une explication commune. Le modèle de Adachi qui suppose le doublet 5E fondamental est incompatible avec le signe de V_{ZZ} en admettant que le signe du gradient est dû à l'ion.

	T_M		$2E_{Moy}^*$	$\frac{e^2 q, Q}{2} (= \frac{ e Q V_{ZZ}}{2})$	$\text{sgn} (V_{ZZ})$
FeS	420	$\perp c$	0.13	-0.28	-
		//c	-0.15	-0.15	-
Fe _{.93} S	160	$\perp c$	0.11	-0.22	-
		//c	-0.28	-0.28	-
Fe _{.88} S ₂₆ ⁽¹⁷⁾	<80	$\perp c$	0.07	-0.14	-
		//c	-	-	-
Fe ₈₈ Se ⁽²⁷⁾	120	$\perp c$	0.07	-0.14	-
		//c	-0.05	-0.10	-

* $\frac{1}{2} \{(6-5)-(2-1)\}$. Les chiffres de cette expression symbolisent la position des raies Mössbauer.

Tableau 2 : Signe de la composante principale du gradient de champ électrique pour divers chalcogénures de structure NiAs ou dérivée.

c) Etude de Γ_5 au complet

Devant l'échec de ces deux modèles approximatifs, nous avons pensé que les approximations utilisées étaient en cause, aussi avons-nous étudié numériquement l'hamiltonien traité en champ moléculaire :

$$H_{\zeta} = \delta l_z^2 - \lambda \vec{l} \cdot \vec{S} - J^{\zeta} \langle S_{\zeta} \rangle S_{\zeta} + \frac{1}{2} J^{\zeta} \langle S_{\zeta} \rangle^2$$

z étant l'axe trigonal et ζ celui de l'aimantation moyenne, avec $l = 1$ et $S = 2$ où δ est le splitting trigonal, λ la constante de couplage spin-orbite et J^{ζ} l'échange que nous prenons anisotrope, ce qui est une façon d'introduire les couplages pseudo-dipolaires. Pour déterminer la température de transition, nous avons étudié deux hamiltoniens, l'un avec $\zeta = z$ et l'autre avec $\zeta = x$ et comparé les énergies libres correspondantes.

$$F_x = -kT \ln \sum e^{-\beta H_x}$$

$$F_z = -kT \ln \sum e^{-\beta H_z}$$

La contribution orbitale au gradient de champ électrique $\langle V_{zz} \rangle$ étant calculée par la relation :

$$\langle V_{zz} \rangle = \sum_i \langle i | 3l_z^2 - l(l+1) | i \rangle e^{-\beta E_i / \Sigma} e^{-\beta E_i}$$

où E_i et $|i\rangle$ sont les valeurs et les vecteurs propres de H_{ζ} . Nous en dégageons les résultats suivants :

- si l'on veut que $\langle V_{zz} \rangle$ soit négatif, il faut que δ soit positif (les niveaux fondamentaux ont alors un terme, issu du singulet orbital $l_z = 0$, important, ce qui assure le bon signe pour le gradient de champ)

- si l'on veut que $\langle V_{zz} \rangle$ ne change pas de signe à la rotation de spin, il faut que $\delta > 2 |\lambda|$, sinon le spin entraîne l'orbite dans sa rotation.

Dans ces conditions, les variations thermiques des énergies libres sont telles que, si elles induisent une rotation, cette dernière fait passer les spins de la direction perpendiculaire à \vec{c} à basse température à la direction parallèle à haute température. Ceci est contraire à l'expérience. Dans le cadre de ce modèle, pour obtenir le bon comportement, il est nécessaire d'admettre que l'anisotropie de l'échange n'est pas constante mais est une fonction décroissante de la température. Nous n'avons pas entrepris de calculs dans cette hypothèse car rien ne nous permet de connaître cette variation thermique de l'anisotropie.

Pour expliquer le signe du gce, Goncharov ⁽¹⁷⁾ suggère que le gce n'est dû qu'aux charges du réseau et que la contribution orbitale est négligeable. Cette façon de voir est discutable pour deux raisons :

- 1) Il est difficile de soutenir que la configuration Γ_5 dans un champ axial garde une symétrie sphérique
- 2) Dans un tel cas, le moment orbital ne serait pas bloqué.

Or les mesures de neutrons nous ont donné un moment magnétique très voisin de la contribution du spin et, à plus haute température, le moment paramagnétique n'est que peu différent de la valeur due au spin.

d) Commentaires

Nous avons aussi cherché si le changement d'entropie à la transition n'avait pas d'autres causes que magnétiques ; nos mesures de résistivité et paramètres cristallins montrent que, ni le réseau ni les électrons ne modifient notablement leurs caractéristiques à la rotation de spin.

Il est intéressant de noter que le champ hyperfin mesuré décroît de 307 à 295 KOe à $T_M = 170^\circ\text{K}$ pour $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ ⁽¹⁵⁾. La valeur à 4.2°K est de 330 KOe. Or, le signe de H_{hf} est négatif (c'est à dire opposé à la direction des spins) dans la plupart des composés de Fe^{2+} ⁽¹⁸⁾ parce que la contribution prépondérante est celle du terme de contact (400 - 500 KOe pour l'ion Fe^{2+}). Ceci veut dire que

la réduction de 12 ± 2 KOe dans le champ hyperfin mesuré correspond en réalité à l'augmentation d'une contribution dans la direction des spins. Ceci s'explique par le champ dipolaire dû au réseau. En effet, le champ dipolaire est de -11.3 KOe quand $S//c$ et de $+5.6$ KOe quand $S \perp c$, en supposant $\langle S \rangle = 2$ et $\delta = 0$. Tenant compte de la sous-stoechiométrie et la réduction de $\langle S \rangle$ à T_M , on attend une diminution du champ hyperfin mesuré de 14.5 KOe ce qui est en accord avec l'observation. Néanmoins, l'accord est peut-être fortuit parce que les contributions orbitales et dipolaires au H_{hf} doivent être modifiées par la rotation des spins, et une éventuelle modification de l'échange à T_M le changera aussi.

Un autre point concernant la susceptibilité peut s'interpréter aisément. A la transition, la susceptibilité perpendiculaire à \vec{c} change beaucoup moins que la susceptibilité parallèle à \vec{c} . En effet, lorsque les spins sont dans le plan de base, on peut en première approximation, supposer qu'il n'y a pas d'anisotropie dans le plan. Lorsqu'on y applique un champ, les spins se rangent perpendiculairement à ce champ, donc avant et après la transition le champ dans le plan de base mesure une susceptibilité perpendiculaire. On ne devrait donc observer aucun changement de la susceptibilité perpendiculaire à \vec{c} . En fait, il est raisonnable de penser qu'il y a dans le plan trois directions de facile aimantation (symétrie hexagonale) séparées de 120° et que des domaines antiferromagnétiques, faisant des angles de 120° entre eux, s'établissent. Ainsi s'explique la diminution de susceptibilité perpendiculaire à \vec{c} lorsque l'on passe la transition à températures croissantes. Le réarrangement de ces domaines en présence d'un champ doit donc conduire à une sorte de spin-flop à l'intérieur du plan ; c'est ce qui explique le point d'inflexion observé sur la figure 2c.

La susceptibilité parallèle à \vec{c} ne retrouve pas au-dessus de la transition (spins perpendiculaires à \vec{c} , c'est à dire perpendiculaires au champ), la valeur qu'elle avait perpendiculairement à \vec{c} au-dessous de la transition (spins parallèles à \vec{c} , c'est à dire perpendiculaires au champ). En admettant que la susceptibilité perpendiculaire a diminué de 25% à la transition ce qui, dans

le cas d'un modèle de champ moléculaire avec $S = 2$, donne une diminution de 1 % du champ hyperfin à T_M ($T_M = 180^\circ\text{K}$ et $T_N = 600^\circ\text{K}$) soit 3 KOe qui sont à ajouter à la discontinuité due au champ dipolaire, soit en tout 17.5 KOe. Malheureusement, une telle variation de l'échange dans le cadre du champ moléculaire conduit à une variation d'entropie magnétique de $0.5 \text{ joules} \times \text{moles}^{-1} \times \text{K}^{-1}$, ce qui est 5 fois supérieur à la valeur mesurée. Il n'est donc pas correct d'attribuer entièrement ce comportement de la susceptibilité perpendiculaire, à une discontinuité de l'échange.

Enfin, les courbes de l'aimantation en fonction du champ parallèle à l'axe \vec{c} juste au-dessous de la transition montrent l'existence d'une transition de spin-flop à température constante.

L'échange étant de 300°K , le champ moléculaire H_m vaut $2.2 \cdot 10^6 \text{ Oe}$, pour $\langle S \rangle = 2$, le basculement de l'aimantation ayant lieu pour des champs critiques de l'ordre de 50 KOe, nous pouvons utiliser la relation approchée $H_s = \sqrt{2 H_m H_a}$, où H_s est le champ critique et H_a le champ d'anisotropie ; on en déduit les valeurs de ce dernier pour :

$$T = 180,6^\circ\text{K} H_a \approx 355 \text{ Oe}$$

$$T = 180,2^\circ\text{K} H_a \approx 530 \text{ Oe.}$$

L'anisotropie croît donc très rapidement lorsque l'on s'éloigne de la température de rotation de l'aimantation.

La dépendance de la température de rotation de spin en fonction du champ s'interprète à partir d'une relation semblable à celle de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dT_M}{dH} = - \frac{\Delta M}{\Delta S} \text{ or } \Delta M = \Delta \chi \cdot H$$

$$\text{On en tire } T_M = T_{OM} - \frac{\Delta \chi}{2 \cdot \Delta S} H^2$$

où T_{OM} est la température de rotation en champ nul, $\Delta \chi$ et ΔS les changements de

susceptibilité et d'entropie à la transition que l'on suppose constants. L'accord constaté avec les points expérimentaux (figure 2b) pour $T_{OM} = 181.5^\circ\text{K}$ est satisfaisant pour les croix. Il l'est bien moins pour les points ($T_{OM} = 183.5$). Des phénomènes irréversibles accompagnent donc la transition de rotation de spin, leur origine peut être imputée aux lacunes.

D. Conclusion

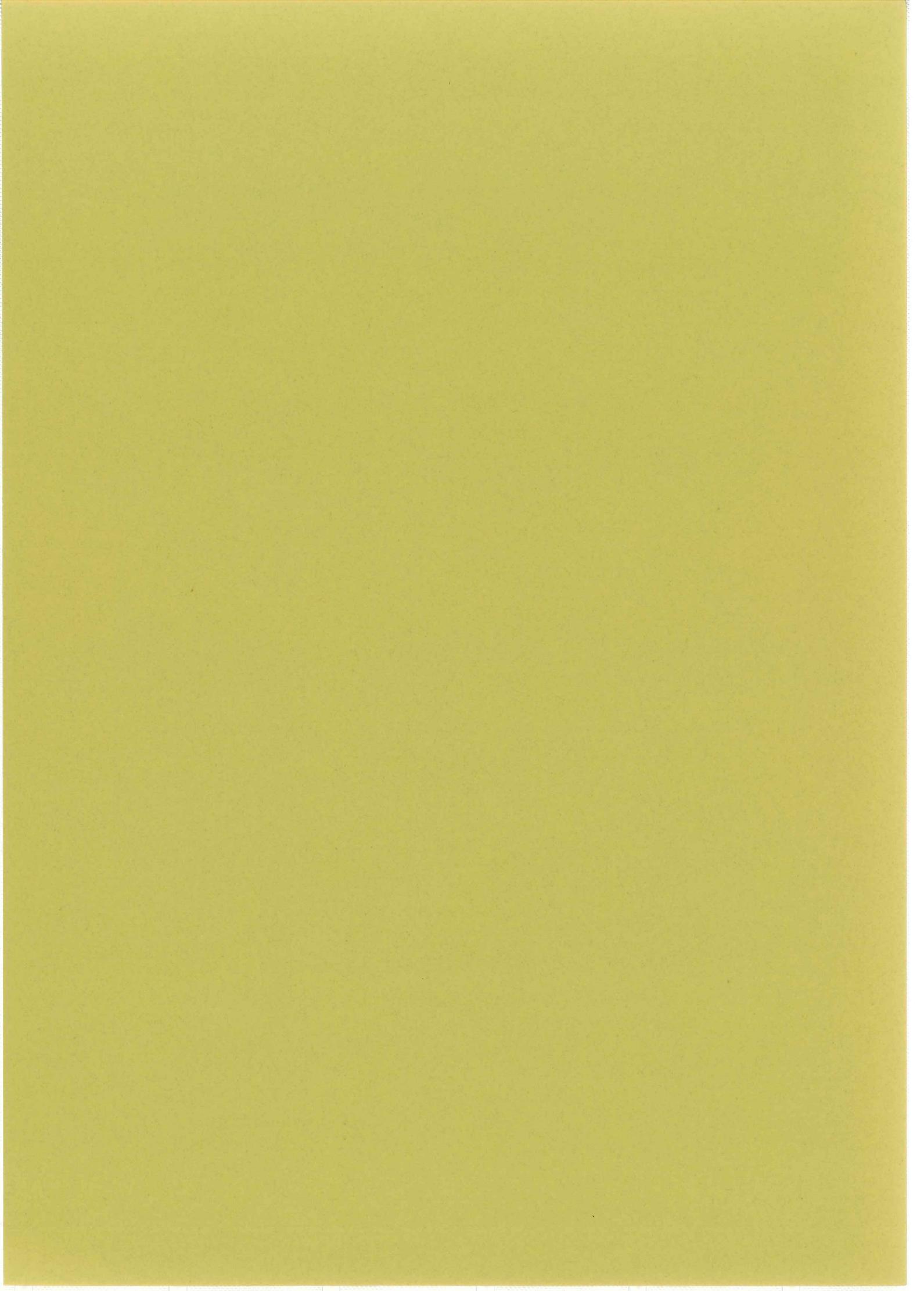
Sur le plan expérimental, nous avons montré que l'entropie de la transition de rotation de spin était de l'ordre de $0.15 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, qu'elle était surtout d'origine magnétique, les autres contributions bien que difficilement chiffrables n'étant pas suggérées par les mesures de rayons X et de résistivité. D'autres auteurs ⁽¹⁶⁾ ont montré et nous confirmons que le gradient de champ électrique reste négatif de 4°K à 650°K .

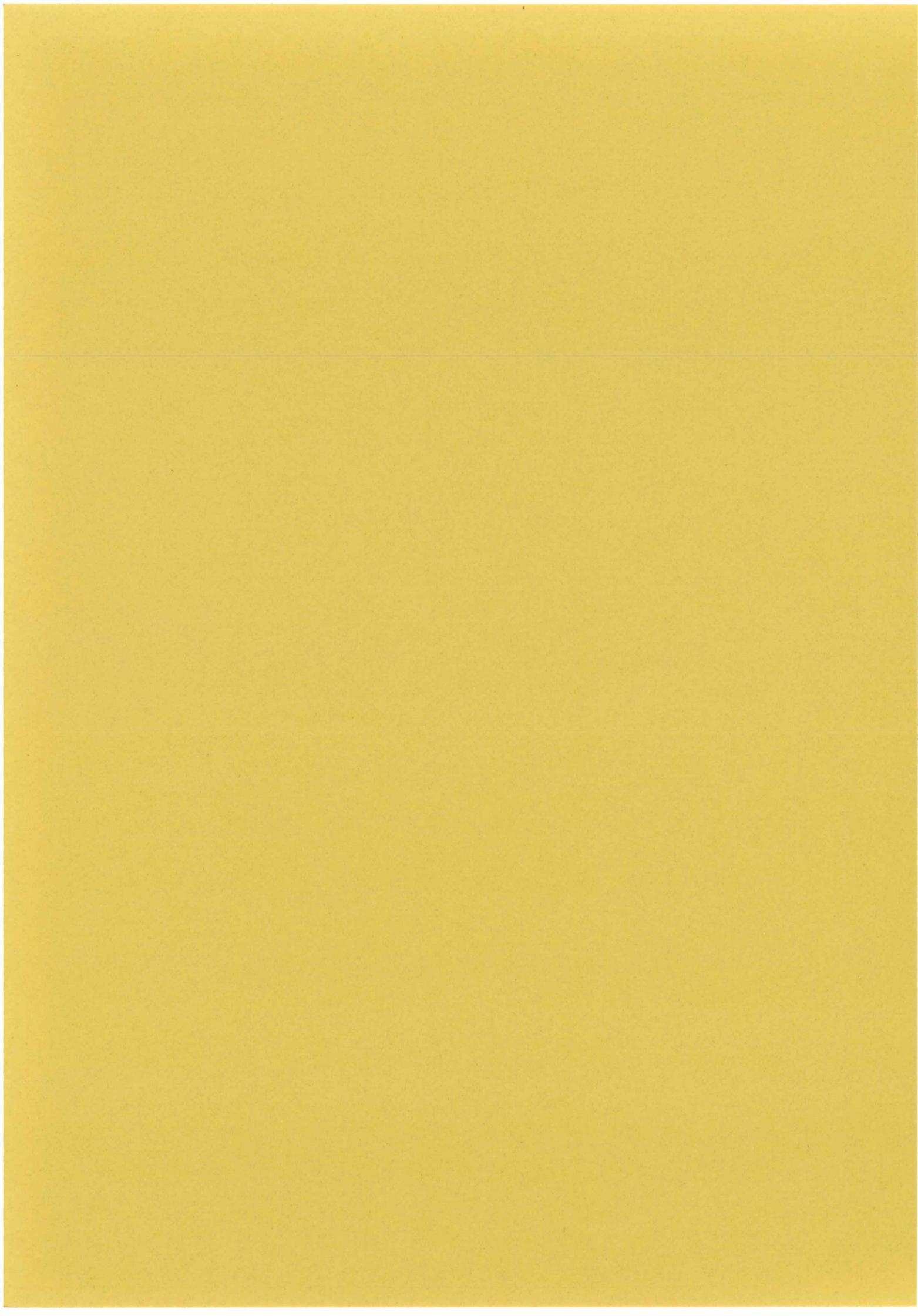
Sur le plan théorique, les différents modèles souvent invoqués pour expliquer les rotations de spins ne s'appliquent pas à FeS. Un traitement rigoureux d'un hamiltonien de champ cristallin, décrivant la configuration Γ_5 dans un site octaédrique où les interactions d'échange sont décrites par un champ moléculaire anisotrope, n'est pas non plus satisfaisante. On peut alors mettre en cause l'approximation du champ moléculaire qui ne donne pas la bonne variation thermique de l'anisotropie pseudo-dipolaire éliminant ainsi la transition cherchée.

REFERENCES

1. T. NAGAMIYA, K. YOSIDA, R. KUBO, *Advances in Phys.* 4 (1955) Part I-C.
2. K. ADACHI, K. SATO, *J.A.P.* 39-2 (1968) 1343.
3. J. KANAMORI, Ed. Rado et Suhl, Academic Press, 1 (1963) 172.
4. K. ADACHI, *J. de Physique* 24 (1963) 725.
5. T. KAMIGAICHI, T. HIHARA, H. TASAKI et E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* 11 (1956) 606.
6. T. HIHARA, M. MURAKAMI, E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* 12 (1957) 743.
7. J.T. SPARKS, W. MEAD, T. KOMOTO, *J. Phys. Soc. Japan* 17-B1 (1962) 249.
8. A.F. ANDRESEN, *Acta. Chem. Scand.* 14 (1960) 912.
9. A.F. ANDRESEN et P. TORBO, *Acta. Chem. Scand.* 21 (1967) 2841.
10. E. HIRAHARA, M. MURAKAMI, *J. Phys. Chem. Solids* 7 (1958) 281.
11. T. TAKAHASHI, *Solid State Comm.* 13 (1973) 1335.
12. M. MURAKAMI, E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* 13 (1958) 1407.
13. J.L. HORWOOD, M.G. TOWNSEND, A.H. WEBSTER, *J. Solid State Chem.* 17 (1976) 35.
14. H. HORITA, E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966) 1447.
15. J. GOSSELIN, M.G. TOWNSEND, R.J. TREMBLAY, A.H. WEBSTER, *J. of Solid State Chem.* 17 (1976) 43.
16. A. LECLERC, M.G. TOWNSEND, A paraître.
17. G.N. GONCHAROV, Y.M. OSTANEVICH, S.B. TOMILOV, L. CSER, *Phys. Stat. Sol.* 37 (1970) 141.
18. F. VARRET, *J. de Physique, Colloque C6*, 37 (1976) 437.
19. J. KANAMORI, Ed. Rado et Suhl, Academic Press, 1 (1963) 148.
20. K. YOSIDA, *Progress of theoretical physics*, VI (1951) 5.
21. R. BENOIT, *Annales de Physique* (1954).
22. E.F. BERTAUT, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* LXXIX (1956) 276.
23. M. TACHIKI, T. NAGAMIYA, *J. Phys. Soc. Japan* 13 (1958) 452.
24. J.O. ARTMAN, J.C. MURPHY, S. FONER, *Phys. Rev.* A138 (1964) 912.

25. J. SLONCZEWSKI, Phys. Rev. 110 (1958) 1341.
26. L.M. LEVINSON et D. TREVES, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 2227.
27. H.N. OK et S.W. LEE, Phys. Rev. B8 (1973) 4267 ; C. BOUNFORD et
A.J. MORRISH, Phys. Stat. Sol. a22 (1974) 435.
-





CHAPITRE IV

LES SOLUTIONS SOLIDES $(\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x})\text{S}$

CHAPITRE IV : LES SOLUTIONS SOLIDES (Fe_x Ni_{1-x})S

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce travail (chap. I), le contraste des propriétés magnétiques de ces deux composés fait l'intérêt de leurs solutions solides qui doivent nous permettre d'étudier de quelle manière se fait le passage du magnétisme localisé de FeS à celui délocalisé de NiS. En effet, NiS⁽⁴⁾ à basse température est un semimétal antiferromagnétique itinérant qui, par une transition du 1er ordre à 260°K, devient un métal paramagnétique de Pauli alors que FeS est antiferromagnétique localisé jusqu'à 600°K où il devient paramagnétique par une transition de Néel (2e ordre) ; en outre, il demeure semiconducteur sur toute cette gamme de température.

Dans ce chapitre, nous chercherons à établir si ce passage se fait par transition de phases pour une certaine concentration critique, de façon continue : la délocalisation étant de plus en plus manifeste ou si, plus banalement, nous obtenons un simple mélange de phases localisées et délocalisées.

A. Préparation des échantillons sous forme de poudres

Les diagrammes du système ternaire tracés par Lundqvist⁽¹⁾ (fig. 1) montrent que l'on obtient, sous réserve d'une légère sous-stoechiométrie en fer, une même phase dans tout le domaine de solutions au-dessus de 400°C. Au-dessous, du côté de NiS, on obtient un mélange avec de la Millérite que nous éliminons par trempe.

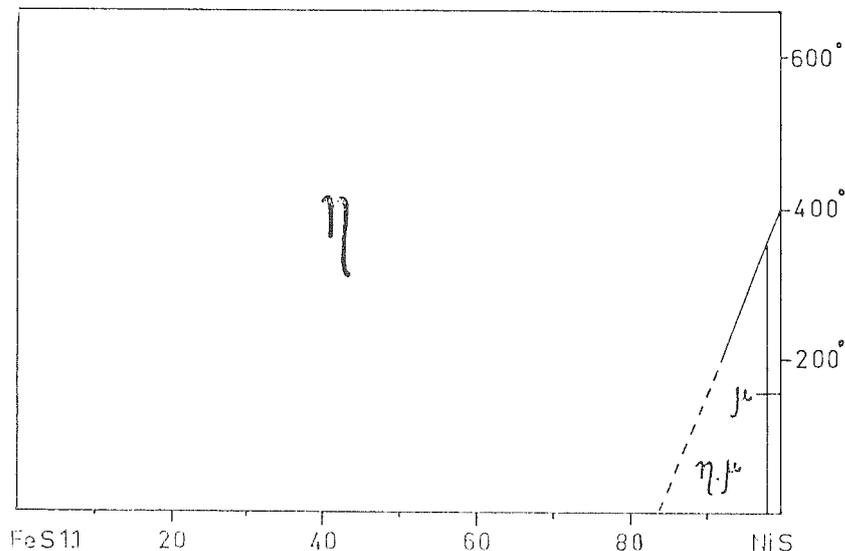


Fig. 1 : Diagramme de Phases d'après Lundqvist

η Phase NiAs

μ Millérite

Naldrett ⁽²⁾ confirme approximativement ces résultats tout en remarquant qu'à l'ambiante des superstructures apparaissent du côté de FeS et que la phase simple haute température ne peut pas se tremper.

La préparation se fait par synthèse réactive dans une ampoule de quartz scellée, suivie d'une fusion et d'un recuit pour assurer l'homogénéité du mélange. Les deux derniers stades de la préparation posent chacun un problème spécifique :

La fusion

FeS fond à 1200°C et NiS à 1000°C, le mélange à une température intermédiaire dépendant de la concentration en fer. Pour éviter des pressions de soufre trop élevées qui feraient exploser l'ampoule, nous nous sommes placés systématiquement 40°C au-dessus de la fusion du mélange. Malheureusement, cette fusion ne peut être atteinte sans risque au-delà de 50 % de Fer.

Le recuit

Il ne pose aucun problème pour les composés à faible teneur en Fer, mais au-delà de 10 % les parois de l'ampoule sont attaquées et un recuit à 800°C de quelques heures conduit alors irrémédiablement au bris de l'ampoule.

Pour ralentir cette attaque, nous avons recouvert les ampoules de carbone pyrolytique ⁽³⁾ obtenu en versant de l'acétone dans l'ampoule chauffée à blanc. L'acétone se décompose et dépose son carbone sur les parois de l'ampoule. Cette manipulation doit se faire avec beaucoup de précautions tout d'abord pour éviter l'incendie, on utilise l'acétone par petites quantités ensuite, on opère sous une hotte qui évacue les vapeurs d'acétone.

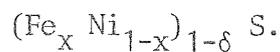
B. Caractérisation des échantillons

Ces mélanges n'ayant été que peu étudiés par ailleurs, le seul paramètre dont nous disposons pour les identifier est leur composition.

Généralement, il s'agit de la composition du mélange initial, cependant pour vérifier que la composition de l'échantillon ne s'en éloignait pas trop, nous avons fait analyser par le Centre de Microanalyse du C.N.R.S. trois de nos échantillons. Les écarts à la composition nominale sont faibles, sauf dans le cas de l'échantillon B (tableau 1) où l'on note un défaut de soufre. Ceci s'explique aisément car une fausse manoeuvre lors du scellement de l'ampoule peut provoquer une évaporation de soufre.

	Pesée		Analyse	
	x	δ	x	δ
A	0.2	0.02	0.196	0.0167
B	0.5	0.02	0.508	0.009
C	0.8	0.02	0.803	0.018

Tableau 1 : Les paramètres δ et x sont définis par la formule



Dans tout ce qui suit, il s'agira toujours de la composition à la pesée.

C. Résultats expérimentaux

Ces résultats proviennent essentiellement de quatre types de mesures :

- a) Chambre Debye Scherrer
- b) Effet Mössbauer
- c) Aimantation
- d) Chaleur spécifique.

a) Les diagrammes Debye Scherrer

On peut distinguer trois types de diagrammes selon trois zones de concentrations en Fer :

i) $0 \leq x < 0.3$

ii) $0.3 < x < 0.8$

iii) $0.8 < x \leq 1$

i) $0 \leq x \leq 0.3$

Les raies observées correspondent à la phase hexagonale de NiS. Elles s'indexent dans une maille hexagonale simple. Aucune raie de surstructure n'est observée.

ii) $0.3 \leq x \leq 0.8$

Des raies très faibles qui ne s'indexent pas dans la maille précédente apparaissent. Elle traduisent la mise en place de surstructures.

iii) $0.8 \leq x \leq 1$

On voit alors apparaître des raies dues à la distorsion caractéristique de FeS à l'ambiante. Ces raies s'indexent alors dans une maille hexagonale avec la surstructure $\sqrt{3} a, 2 c$.

iv) Commentaires

En négligeant les raies dues aux diverses surstructures, on peut définir sur toute la gamme de composition une maille élémentaire dont les paramètres sont reportés sur la figure 2.

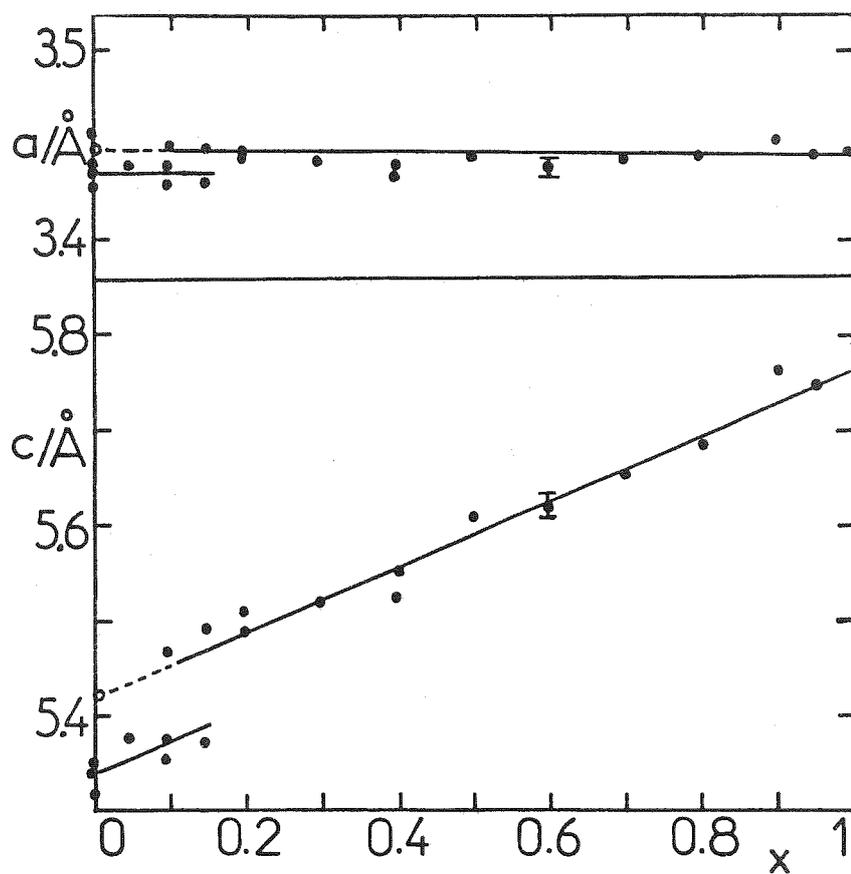


Fig. 2 : Paramètres de réseau de $Fe_xNi_{1-x}S$ à température ambiante ramenés à NiAs dans le cas de surstructures ●.

○ Paramètre de NiS antiferromagnétique extrapolé à l'ambiante.

Brusetti (4) a mesuré la dépendance thermique des paramètres "a" et "c" de la phase basse température de NiS ; en extrapolant ces mesures à la température ambiante, on obtient les points o de la figure 2.

De notre côté, nous pouvons extrapoler les valeurs de "a" et "c" obtenues pour $x > 0.15$ vers $x = 0$ (figure 2). Ces deux extrapolations sont en très bon accord (figure 2).

Cette figure met en évidence d'autres points marquants :

Le paramètre "c", en-dehors d'une importante discontinuité de 0.08 \AA pour une valeur critique de x située entre 0.1 et 0.2, croît linéairement selon les relations : $c = 5.34 + 0.33 x \text{ (\AA)}$ au-dessous de la valeur critique et $c = 5.42 + 0.33 x \text{ (\AA)}$ au-dessus.

De son côté le paramètre "a" garde la valeur de 3.434 \AA , puis pour la même valeur critique que précédemment, il passe à 3.446 \AA et demeure constant. La discontinuité est donc environ huit fois plus faible que pour "c".

b) Effet Mössbauer

i) Sur le Fer 57

L'effet Mössbauer doit nous permettre de préciser dans quel état magnétique se trouvent le Fer et le Nickel alors que l'aimantation nous donne un renseignement plus collectif.

A température ambiante, on obtient deux types de spectres 1) $0 < x < 0.15$ le champ hyperfin est nul, il n'y a pas d'ordre magnétique (figure 3a).

2) $0.15 < x < 1$: le champ hyperfin vaut environ 300 koe. Il y a un ordre magnétique (figure 3b page suivante). Nous avons porté sur la figure 3 le déplacement chimique et le champ hyperfin pour une série de concentrations de Fer. En outre, du côté de NiS, nous avons marqué les valeurs obtenues par extrapolation à l'ambiante des paramètres mesurés à basse température sur la phase magnétiquement ordonnée de NiS.

L'accord avec l'extrapolation à $x = 0$ des valeurs mesurées à l'ambiante pour $x > 0.15$, comme dans le cas des paramètres de réseau, est excellent. Du côté de FeS, on a indiqué la valeur mesurée pour la phase distordue $2c$, $a\sqrt{3}$.

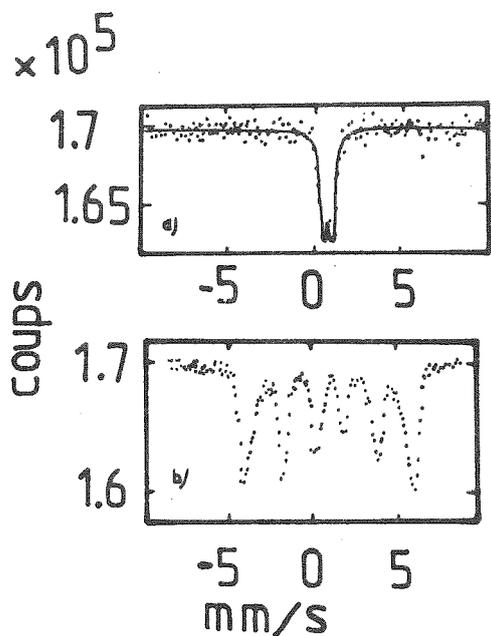


Fig. 3 : Spectres

à 296°K pour $Fe_xNi_{1-x}S$

a) $x = .01$: champ hyperfin nul

b) $x = .8$: champ hyperfin = 290 KDe.

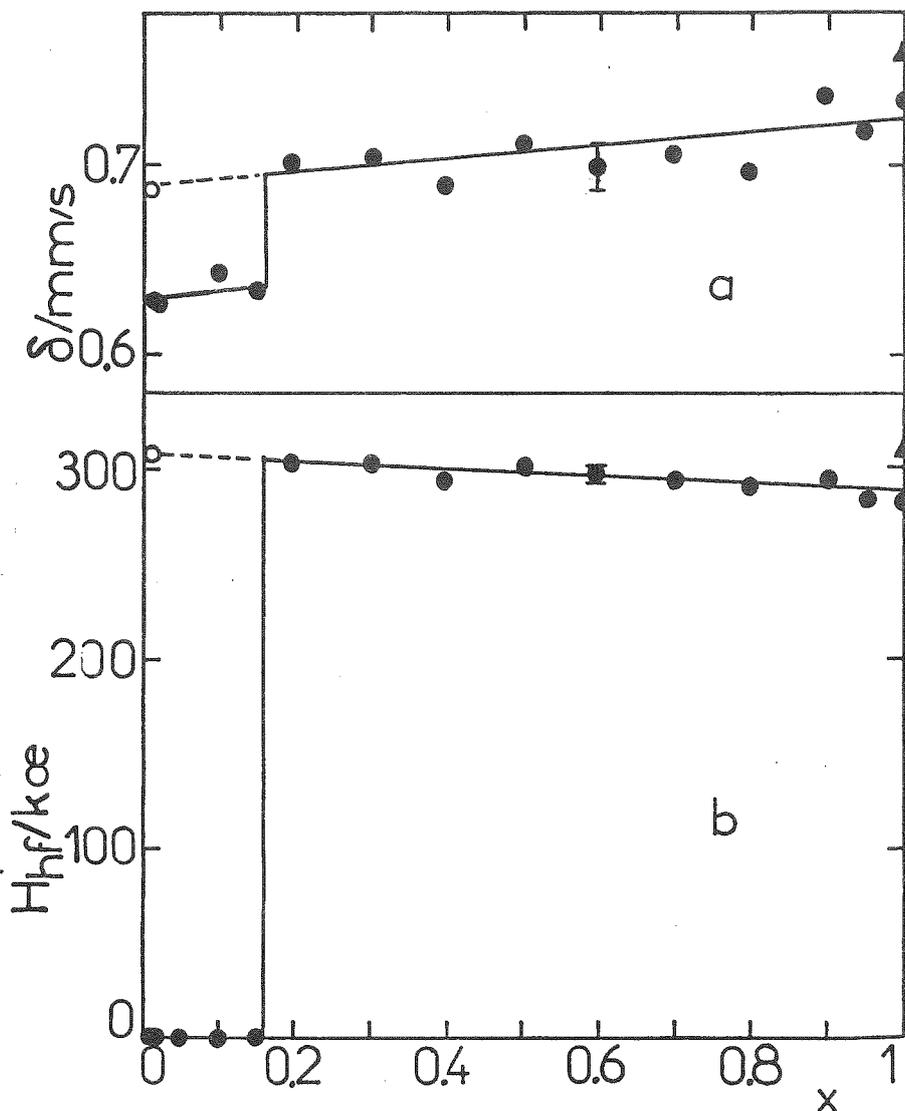


Fig. 4 : Paramètres Mössbauer des solutions solides $(Ni_{1-x}Fe_x)S$ mesurés à température ambiante :

a) Déplacement chimique par rapport au fer métallique

b) Champ hyperfin.

Les valeurs extrapolées pour NiS sont marquées (\circ) et celles de FeS distordu (\blacktriangle).

ii) Effet Mössbauer sur le Nickel 61

Ces mesures ont été effectuées par G. Czjzek au centre de recherches nucléaires de Karlsruhe pour des concentrations de Fer $x = 0.3$ et 0.7 à 4.2°K .

Les amplitudes des champs hyperfins qui valent respectivement 100 et 85 kOe et du déplacement chimique qui atteint pour les deux concentrations 36 μ/sec , sont proches des valeurs caractéristiques pour le sulfure de Nickel où le champ hyperfin est de 108 kOe et le déplacement chimique de 36 μ/sec .

c) Aimantation

Il est bien connu que ni le sulfure de Nickel ni le sulfure de fer stoechiométriques ne présentent de non-linéarités à température ambiante dans leurs courbes d'aimantation en fonction du champ. Or, dans la zone médiane des concentrations en Fer ($.2 < x < .8$), nous avons obtenu des échantillons qui présentaient une aimantation globale pouvant atteindre 5 uem/g. Il est cependant possible d'en fabriquer dont la réponse au champ est linéaire. Sur la Fig. 5, nous avons reporté l'aimantation de tels échantillons dans un champ de 9560 Oe. Notons que l'aimantation est réduite quand la matrice est métallique.

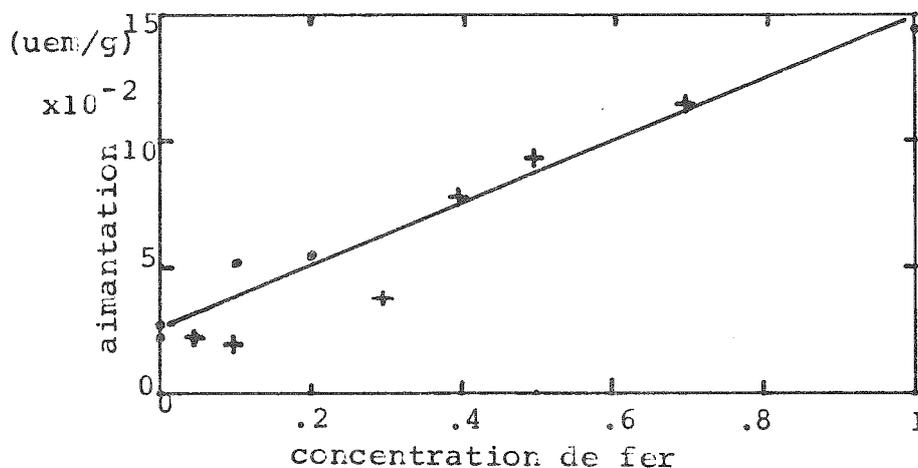


Fig. 5 : Aimantation à l'ambiante mesurée sur poudre pour $(\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x})_{1-\delta} \text{S}$ en fonction de x dans un champ de 9560 Oe. + $\delta = .02$; • $\delta = 0$

d) Chaleur spécifique

Ces mesures sont effectuées sur l'enthalpie-mètre Perkin Elmer DSC2 que nous avons décrit dans le chapitre traitant des méthodes expérimentales.

Nous pouvons ainsi mesurer la température où se produisent les changements de phases, les autres mesures servant à déterminer ces phases. Nous avons ainsi abouti au diagramme de la figure 5.

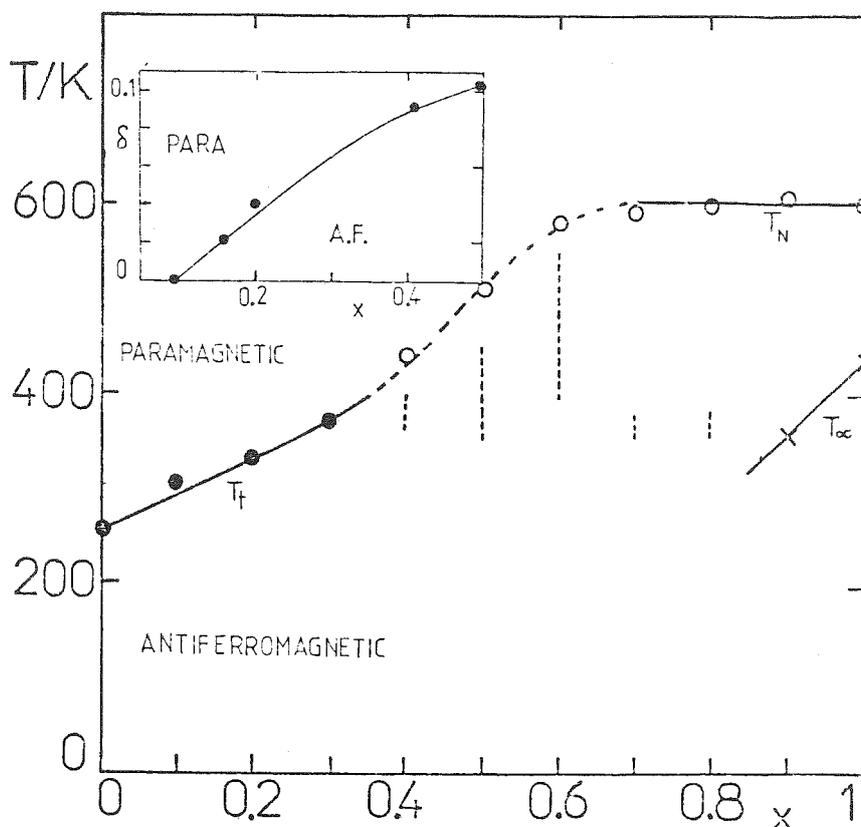


Fig. 5 : Diagramme de phase des solutions solides $(Ni_{1-x}Fe_x)_{1-\delta}S$ déterminé par calorimétrie différentielle à balayage pour $\delta = 0$.

- Transition brutale antiferromagnétique paramagnétique (T_f)
- Transition graduelle antiferromagnétique paramagnétique (T_N)
- x Transition structurale α de FeS (T_α)
- Transition ordre-désordre de lacunes ou de l'alliage (?) dépendant de l'histoire thermique de l'échantillon.

L'encart montre les zones d'existence des phases paramagnétique et antiferromagnétique à l'ambiante en fonction du taux de lacunes et de la concentration de fer (les points où $\delta \approx .1$ sont tirés des réf. 2 et 9).

Du côté de NiS pour $x < 0.3$, nous observons une seule transition dont les caractéristiques de chaleur latente et d'hystérésis sont comparables à celles de NiS stoechiométrique, la pente $\frac{dT_t}{dx} = 375^\circ\text{K}$. La transition s'élargit quand x croît (voir tableau 1).

x	0	0.1	0.3
Δ	4°	5°	30°

Tableau 1 : Largeur de la transition Δ pour diverses concentrations en Fer.

Pour $x = 0.7$, l'étude de nombreux recuits et trempes montrent que la phase stable qui s'établit entre 400 et 600°K ne possède pas la transition de type NiS et que la phase basse température se met en place à l'ambiante en une dizaine d'heures (figure 7).

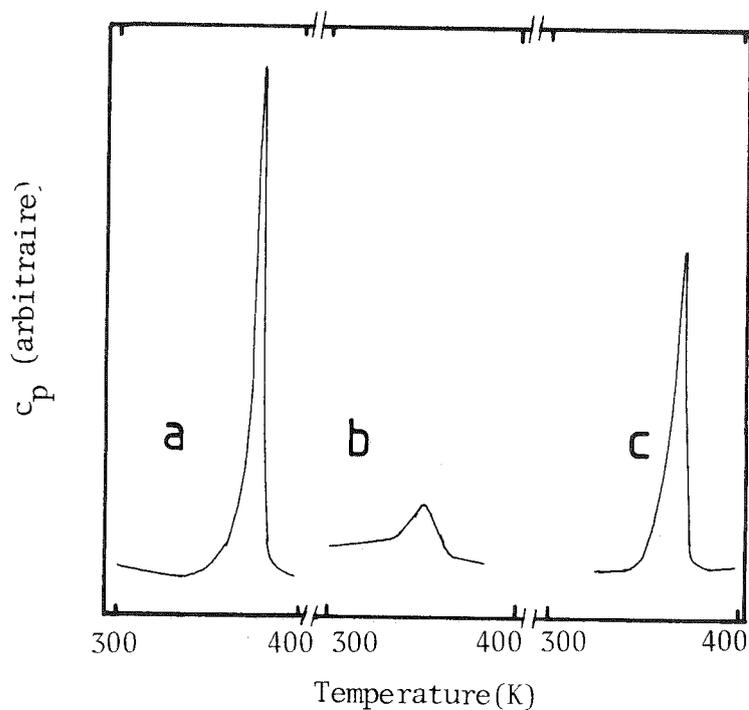


Fig. 7 : Chaleur spécifique de $(\text{Fe}_{.7}\text{Ni}_{.3})\text{S}$ au voisinage de la transition :

- a) premier passage de la transition
- b) après trempe de 400°K
- c) après 12 heures à 320°K.

En ce qui concerne la zone centrale $0.3 < x < 0.7$, nous avons mis en évidence une très large anomalie entre 350 et 600°K. Cette anomalie disparaît pratiquement après une trempe à partir de 600°K jusqu'à 300°K. Elle réapparaît si l'on attend une dizaine d'heures à l'ambiante.

Pour des concentrations x entre 0.7 et 0.9 d'une part, cette anomalie se rétrécit et se situe entre 375 K et 390 K et d'autre part apparaît une large anomalie dont la forme est caractéristique d'une transition magnétique du second ordre dont la température critique se situe à 600°K quel que soit x .

Lorsque x croît encore (entre 0.9 et 1), cette transition magnétique demeure avec les mêmes caractéristiques, en outre, il apparaît vers 400 K une transition présentant les mêmes propriétés que celles dues à la distortion cristalline dans FeS.

La température de cette transition croît avec x , la pente $\frac{dT_{sc}}{dx}$ vaut 780 K.

D. Discussion

Nous allons commencer par comparer nos résultats à des travaux antérieurs similaires faute de pouvoir le faire avec d'identiques qui sont inexistantes à notre connaissance.

a) Travaux antérieurs

Vaughan et Craig ⁽⁵⁾ ont préparé les solutions solides par la même voie que nous. Ils ont ensuite mesuré les paramètres Mössbauer de leurs échantillons qui montrent que l'ordre magnétique à l'ambiante apparaît pour $x = 0.4$. Cette contradiction avec nos résultats provient du fait que ces auteurs ont mené leur étude avec un taux de lacunes bien plus élevé ($\delta = 8 \%$ semble-t-il). Or

les lacunes favorisent la délocalisation ⁽⁴⁾. L'écart entre nos mesures est donc tout à fait satisfaisant.

Kasahara et ses collaborateurs ⁽⁶⁾ ont effectué la synthèse des solutions solides Fe NiS par une voie toute différente. Ces auteurs partent d'oxydes (NiO et Fe₂O₃) et les font réagir dans la gamme 400°C à 750°C, sur du disulfure de carbone en présence d'azote.

Les échantillons qu'ils ont ensuite étudiés présentent un taux de lacunes variant entre 15 % et 8 %. Ceci devrait d'une part les conduire à observer de nombreuses surstructures qu'ils ne signalent pas et d'autre part, la phase NiAs du côté de NiS ne devrait pas être unique (Ni₃S₄). Ils trouvent d'une part que le paramètre "a" de la maille cristalline est constant pour toutes les valeurs de x et d'autre part, que "c" croît avec x de la façon suivante :

$$\begin{aligned} 1) \quad 0 < x < 0.5 \quad \frac{dc}{dx} &= 0.15 \\ 2) \quad 0.5 < x < 1 \quad \frac{dc}{dx} &= 0.65 \end{aligned}$$

Il n'y a pas de discontinuité de ces paramètres mais seulement une rupture de pente dans "c" pour x = 0.5.

D'autre part, tous ces échantillons présentent une aimantation à l'ambiante sauf pour "NiS".

Il est donc très difficile de rapprocher ces résultats des nôtres car la très forte proportion de lacunes rend ce système très éloigné du nôtre.

Nous pouvons simplement dire que l'absence de discontinuité dans les paramètres de réseau s'interprète en remarquant que NiS avec de tels taux de lacunes est métallique à toutes températures et donc, que la transition du premier ordre qui lui est attachée au voisinage de la stoechiométrie a disparu.

b) Discussion

Au début de ce chapitre consacré aux solutions solides $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, nous nous demandions comment se faisait le passage du magnétisme itinérant de NiS à celui localisé de FeS, nous allons ici répondre à cette question.

Contrairement à nos idées au début de cette étude, les deux ions magnétiques ne s'influencent pratiquement pas chacun gardant tout au long de la gamme des concentrations les caractéristiques qui lui sont propres : le magnétisme du fer est donc toujours localisé et celui du Nickel itinérant.

L'effet Mössbauer le prouve et les autres mesures le confirment. Le champ hyperfin sur le fer ordonné est pratiquement indépendant de la concentration en fer et les valeurs extrapolées pour NiS coïncident remarquablement. Ceci signifie donc que tant que le fer est ordonné, son état magnétique ne dépend pas de son voisinage. Ceci ne veut pas obligatoirement dire que le schéma de niveau de l'ion est absolument inchangé. En effet, puisque " c " et $\frac{c}{a}$ changent, le champ cristallin et l'échange sont sûrement modifiés. Cependant, pour des concentrations de fer variant entre 1 et 0.7 le passage vers le paramagnétisme se fait par une vraie transition de Néel, sa température est constante et donc, dans l'approximation du champ moléculaire, le produit de l'échange par la valeur moyenne du spin et le nombre de voisins ne varient pas. Nous pouvons donc conclure que dans cette gamme de concentrations, le schéma de niveaux du fer apparaît stable à l'ambiante. Notons que la sous-stoechiométrie en fer n'a pas d'effet sur la température de Néel : FeS et $\text{Fe}_{.93}\text{S}$ s'ordonnent magnétiquement à la même température. Ceci est très surprenant car on s'attendrait à une diminution de la température de Néel quand le nombre de proches voisins de fer diminue.

La faible variation du déplacement chimique bien qu'allant dans le sens d'une délocalisation du côté de NiS traduit elle aussi le peu de changement affectant l'état électronique du fer, tout au long de la gamme des compositions.

Le splitting quadrupolaire change de signe pour $x \approx 0.2$. Ceci correspond à la variation brutale du rapport c/a observé au voisinage de cette composition ; ceci fait passer le singulet orbital (fondamental dans FeS) au-dessus du doublet orbital (fondamental dans NiS).

L'étude précédente met en évidence d'autres propriétés de second plan mais cependant intéressantes.

Du côté de NiS, si l'on admet que le taux de lacunes agit comme une pression chimique (fig. 2 ref. 1) et déplace la transition par simple action sur les paramètres du réseau, on est tenté de vérifier si l'introduction de fer n'agit pas de la même manière. En fait, ce n'est pas le cas. Ceci peut s'expliquer qualitativement de la façon suivante : la variation d'énergie interne du système à la transition croît pour sa partie NiS et lacunes, avec le rapport $\frac{c}{a}$ comme l'a montré Brusetti ⁽⁴⁾ figure 8.

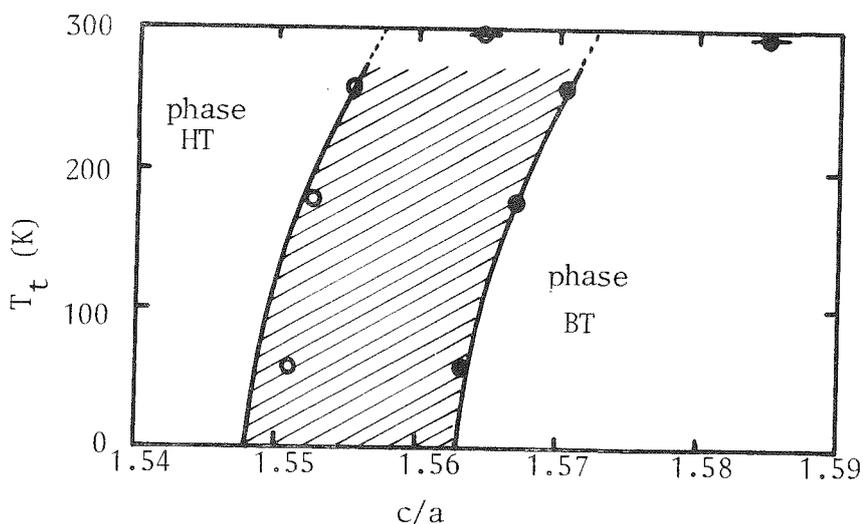


Fig. 8 : Température de transition en fonction du rapport c/a pour $Ni_{1-\delta}S$:
- en traits pleins : variation due à la pression
- \circ \bullet échantillons sous-stoechiométriques } réf. 4
- \bullet \bullet échantillons dopés au fer.

En outre, le fer entouré d'un octaèdre de soufre tend à occuper une plus grande place selon \vec{c} (c pour FeS vaut 5.75 Å alors que pour NiS, il vaut 5.34 Å).

Ainsi l'énergie interne du fer croît quand c décroît. Pour a, il est plus difficile de conclure car les paramètres a de NiS et FeS sont très voisins. On en déduit que l'énergie interne du fer varie peu avec "a" dans cette zone (voisinage du minimum). L'énergie interne du fer est donc une fonction décroissante du rapport $\frac{c}{a}$.

Du point de vue de l'énergie interne, l'introduction de fer stabilise donc la phase basse température qui a le plus grand rapport $\frac{c}{a}$.

Déjà à ce niveau, on se rend compte que T_t n'a aucune raison de varier d'après la même fonction que celle de la figure 7 puisque l'énergie interne due au fer ne se comporte sûrement pas comme celle due aux lacunes dans NiS en fonction de $\frac{c}{a}$.

En outre, il faut constater que la variation d'entropie magnétique quand le fer passe de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique est plus forte que dans le cas du Nickel (S = 2 localisé pour le fer alors que S = 1 délocalisé pour le Nickel). Sur le plan magnétique, le fer préfère donc le désordre et cette conclusion va dans le sens de l'effet observé : la transition est plus basse en température que ne le prévoit l'extrapolation des courbes de la figure 8.

L'accord entre les paramètres extrapolés à x = 0 pour les valeurs de x > 0.2 et ceux extrapolés à la température ambiante pour la phase basse température de NiS est un indice supplémentaire de la similitude de ces deux phases magnétiques.

Dans la zone centrale du diagramme de phase (0.3 < x < 0.8), une aimantation macroscopique peut apparaître ainsi que des effets de recuits. Nous attribuons ces comportements à la mise en place de surstructures lacunaires ou d'un

ordre fer-nickel. Des effets semblables apparaissent dans $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$ ⁽⁷⁾ où l'ordonnement des plans lacunaires est responsable d'une aimantation macroscopique. Etant donné la faiblesse de l'aimantation globale et des entropies de transition, on en déduit que l'ordre n'est pas très grand.

La zone centrale est donc caractérisée par un ordre lacunaire éventuellement accompagné d'un ordre fer-nickel. Enfin, il faut remarquer que cet ordre se détruit partiellement à une température voisine de T_{α} .

Du côté de FeS comme du côté de NiS, nous allons nous intéresser à l'évolution des températures de transition avec x. La température de Néel est indépendante de x ; ceci rappelle une propriété remarquable de la troïlite et des pyrrohtites qui, quel que soit le taux de lacunes ont leur point de Néel à 600°K. Nous voyons qu'ici encore le fer se comporte comme s'il n'y avait pas de nickel.

La température de la transition structurale se déplace avec la concentration en nickel dans le même sens qu'avec la concentration en lacunes. Les deux causes très différentes produisent aussi un effet de même sens sur c ⁽⁸⁾.

E. Conclusion

Nous n'avons pas étudié en détail le système dans toute sa complexité (recuits, surstructures), mais nous savons comment se fait le passage du magnétisme de NiS à celui de FeS ; c'est cette question qui avait motivé cette étude.

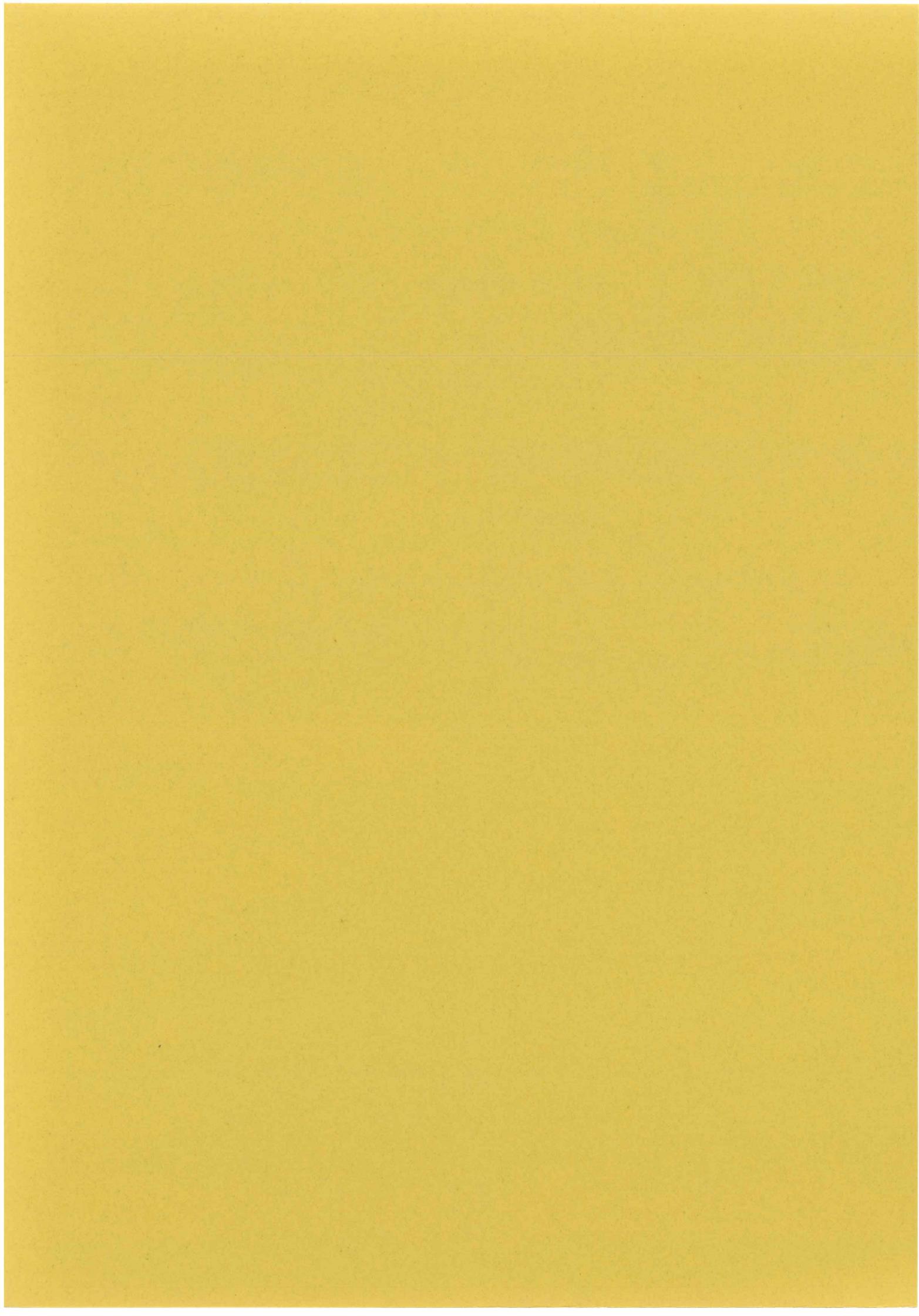
Le Ni et le Fer gardent chacun de leur côté les caractéristiques qu'ils ont dans NiS et FeS. Ce système ne se prêtera donc pas à l'étude de la localisation du magnétisme ; cependant, du fait que le fer garde son moment localisé, même dans une matrice métallique de NiS, nous devons donc logiquement nous

attendre à observer aux faibles concentrations de fer un effet Kondo , et à plus fortes concentrations un verre de spin. Si nous arrivons à mettre en évidence de telles propriétés et nous allons nous y attacher dans le chapitre suivant, ceci sera une confirmation supplémentaire des conclusions présentes et permettra l'observation de propriétés habituellement étudiées dans des matrices métalliques plus classiques comme l'or ou le cuivre.

REFERENCES

1. D. LUNDQVIST, Arkiv för kemi, mineralogi O. geologi 24A (1947) 22.
 2. A.I. NALDRETT, J.R. CRAIG et G. KULLERUD, Econ. Geol. 62 (1967) 826.
 3. M. CHEVRETON, Communication personnelle.
 4. R. BRUSETTI, Transitions de phases électroniques dans le monosulfure de nickel, Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1978).
 5. D.T. VAUGHAN et J.R. CRAIG, Amer. Min. 59 (1974) 926.
 6. Y. KASAHARA, T. NITTA, S. HAYAKAWA, J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 204.
 7. M.G. TOWNSEND, A.H. WEBSTER, J.L. HORWOOD, H. ROUX-BUISSON, J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 183.
 8. R.C. THIEL, A Mössbauer study in the troïlite-pyrvhotite system, Thèse présentée à l'Université de Groningen (1969).
-





CHAPITRE V

LES IMPURETES DE FER DANS $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$

CHAPITRE V : LES IMPURETES DE FER DANS $Ni_{1-\delta}S$

A. Introduction

Il ressortait des conclusions de notre précédent chapitre que des effets physiques intéressants devaient se produire pour les faibles concentrations de fer dans le sulfure de Nickel. Notre étude se limitera aux concentrations où le comportement du système est original et où la quantité de fer est cependant suffisante pour permettre des mesures. Pratiquement nous avons exploré la gamme des concentrations de fer entre 1⁰/₀₀ et 5 %.

Rappelons tout d'abord les propriétés de $Ni_{1-\delta}S$. Pour des valeurs de δ telles que $0 < \delta < 0.035$, la matrice $Ni_{1-\delta}S$ présente une transition semi-métal-métal. A basse température, ce composé est antiferromagnétique et les électrons magnétiques sont itinérants. A haute température, il est paramagnétique de Pauli et métallique.

Pour des valeurs supérieures de $\delta > 0.035$, seule la phase métallique haute température existe. De ces deux comportements différents de la matrice découle le plan de notre travail. Après avoir présenté le mode de préparation des échantillons, nous étudierons :

- 1) Les effets communs aux deux types de matrices
- 2) Les impuretés dans une matrice présentant la transition
- 3) Les impuretés dans une matrice toujours métallique.

B. Préparation des échantillons monocristallins

a) Diagrammes de phases du système

En rapprochant les diagrammes de phases de Lundqvist ⁽¹⁾ (figure 1a) et de Kullerud et Yung ⁽²⁾ (figure 1b), on voit que pour les faibles concentra-

tions de fer une trempe sera nécessaire pour éviter la formation d'un mélange de millérite avec la phase α qui nous intéresse.

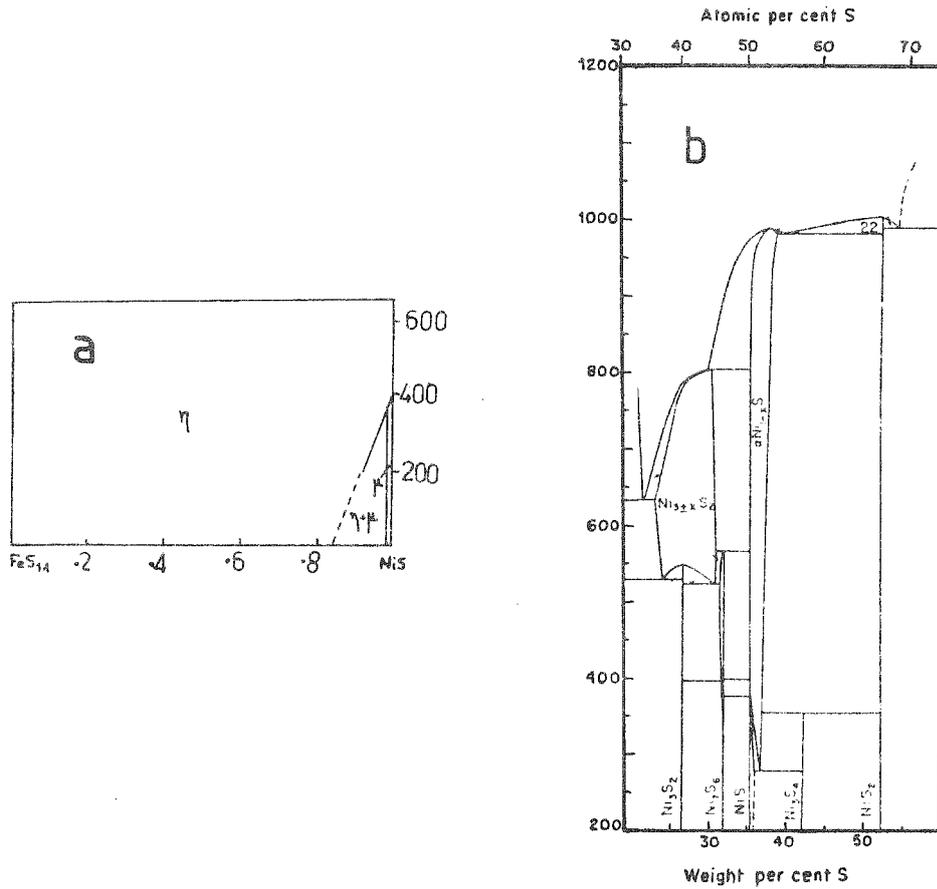


Fig. 1 : a) Coupe du diagramme de phase Fe, Ni, S selon la ligne NiS FeS_{1.1} d'après Lundqvist.

b) Diagramme de phase de Ni S autour de la composition NiS d'après Kullerud.

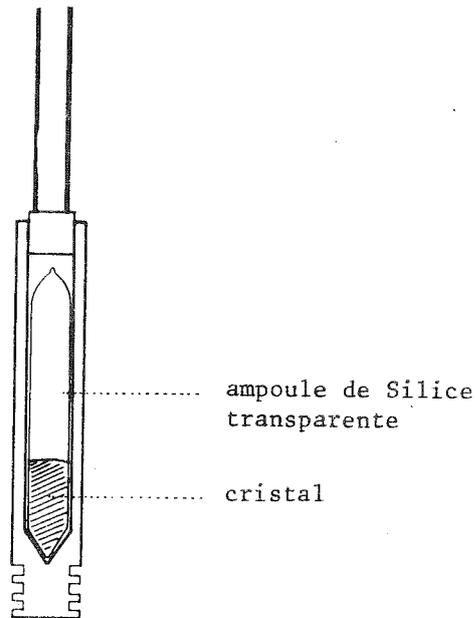
A la vue du diagramme 1b, on est tenté de préparer des cristaux à partir du mélange congruent pour éviter les effets de la ségrégation, quitte à les enrichir ou les appauvrir ensuite dans une atmosphère H_2S/H_2 par exemple. Cependant, cette méthode conduit à une mauvaise maîtrise de la composition des échantillons.

b) Préparation

La méthode ne diffère pratiquement pas de celle que Brusetti a exposée dans sa thèse ⁽³⁾, nous ne la décrivons que succinctement. Fourcaudot, Brusetti et Mercier ⁽⁴⁾ ont mis au point au laboratoire un montage de type Bridgmann par tirage qui permet d'obtenir des cristaux satisfaisants en-dehors de la composition congruente. Le gradient vertical de température est de l'ordre de $10^\circ K/cm$ et la vitesse de descente de l'échantillon 3 mm/h . La croissance se fait alors près de l'équilibre car la vitesse de diffusion du nickel dans le solide est voisine de la vitesse de croissance. Lorsque tout le cristal est à une température inférieure à $800^\circ C$, on supprime le gradient et on laisse recuire pendant dix jours. Cette précaution assure une bonne homogénéité du cristal obtenu. Puis, on le trempe dans de l'eau à température ambiante, ce qui élimine toute trace de millérite.

L'ampoule de quartz scellée où l'on a fait réagir les constituants du composé dans les proportions désirées, est introduite dans un container en acier (figure 2) qui réduit les gradients radiaux et sert par sa partie inférieure de puits de chaleur. C'est cet ensemble qui sera descendu dans le four Bridgmann.

Figure 2 : Container en acier réfractaire utilisé pour la cristallisation de $Ni_{1-\delta}S$.



c) Caractérisation et mise en forme des échantillons pour diverses mesures

i) Caractérisation

1° Composition

Aucune étude n'ayant été faite à ce jour sur ce type d'échantillons, il ne nous est pas possible d'utiliser une propriété physique caractéristique (température de transition dans le cas de $Ni_{1-\delta}S$) pour en déduire la composition de notre échantillon ; ceci serait de toute façon délicat car il y a deux paramètres x et δ à déterminer.

La connaissance de la composition repose donc toute entière sur la pesée des constituants. A titre de vérification, nous avons quelquesfois fait analyser les échantillons au laboratoire central de microanalyse du C.N.R.S. (cf. tableau ci-dessous). La comparaison avec les pesées est satisfaisante.

	x	Pesée δ	x	Analyse δ
V1	4.5	5	4.5	4.9
V2	5	4	5	3.8
V9	5	4	3.6	4

2° Phases parasites

Elles sont détectées de deux manières par cliché Debye-Scherrer et par susceptibilité magnétique et aimantation. Nous avons écarté les échantillons dont l'aimantation dépendait du champ à l'ambiante.

3° Homogénéité

Nous l'avons contrôlée au début de notre étude en faisant du carottage en divers points du cristal et en vérifiant l'identité du comportement de la susceptibilité en fonction de la température pour chacune des carottes. C'est ce contrôle qui nous a conduits à faire un recuit de dix jours à 800°C pour homogénéiser nos cristaux.

4° Qualité cristalline et orientation

L'orientation est facilitée par observation optique des reflets et des plans de clivages qui sont perpendiculaires à l'axe \vec{c} . Après orientation, on translate le cristal dans le faisceau de rayons X. La mosaïcité des cristaux est toujours inférieure à 2° ce qui est bien suffisant pour le type de mesures que nous effectuons.

ii) Mise en forme des échantillons

1° Mesures de résistivité et de susceptibilité

On découpe par électroérosion des carottes cylindriques de 3 mm de diamètre et 10 mm de long environ, dont l'axe est soit parallèle soit perpendiculaire à l'axe \vec{c} . Pour la résistivité, on colle à la résine époxy chargée d'argent deux lames d'or de 3 mm de largeur sur les faces du cylindre et deux fils distants de 5 mm, perpendiculaires aux génératrices du cylindre.

2° Effet Mössbauer

L'échantillon a été préparé de sorte qu'il contienne au-moins 3 % de fer 57, ce qui permet d'obtenir des spectres dont la qualité est satisfaisante.

On découpe alors dans le cristal des tranches de 1.5 mm d'épaisseur et environ 1 cm² de surface, dont la face est // ou \perp à l'axe \vec{c} . Avec une telle épaisseur, la tenue mécanique est satisfaisante. Mais l'absorption est bien trop grande pour l'effet Mössbauer.

Pour amaincir la tranche tout en conservant une tenue mécanique suffisante, on la colle à la résine époxy sur un porte-échantillon Mössbauer (fig. 3) puis on l'amincit par polissage mécanique jusqu'à 0.1 mm environ.

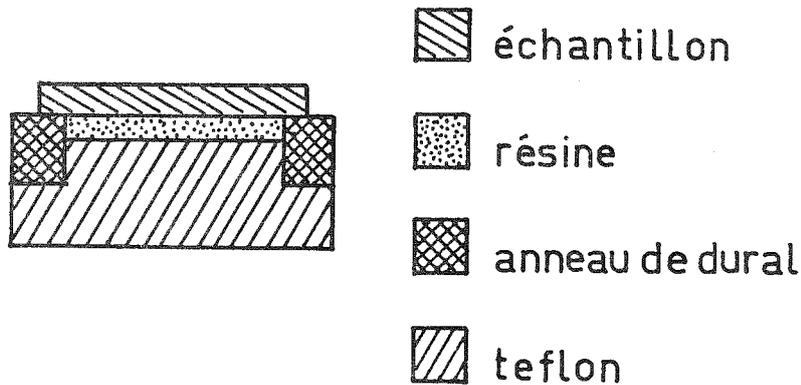


Fig. 3 : Coupe du dispositif permettant le maintien et l'amincissement de l'échantillon monocristallin à étudier par effet Mössbauer.

Lorsque la résine a durci le bouchon de téflon (fig. 2) est retiré et la couche de résine de 0.5 mm qui demeure assure la tenue mécanique de l'échantillon pendant et après son amincissage.

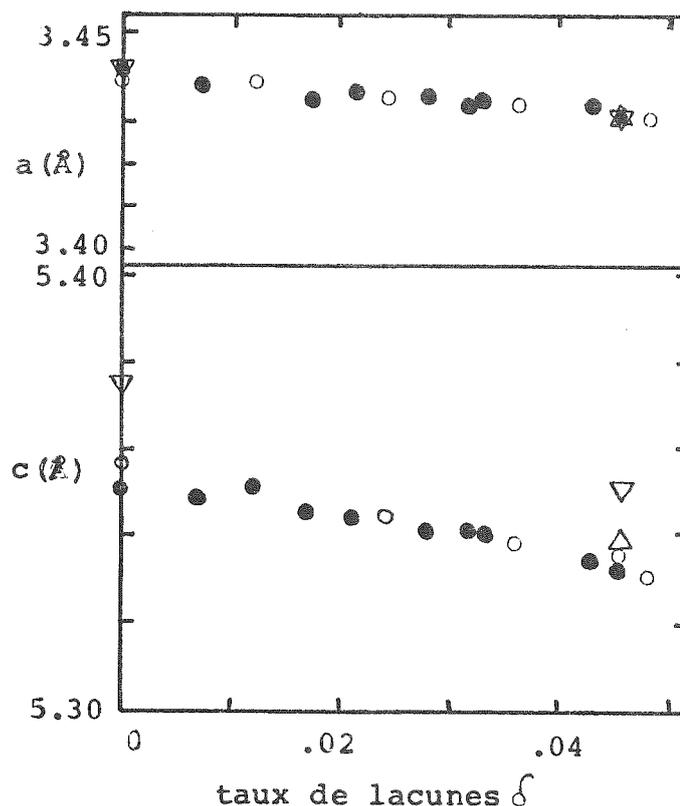
C. Les effets communs aux deux types de matrice

a) Paramètres de réseau à l'ambiante

Nous étudions les effets des lacunes (figure 4) et des impuretés de fer.

Fig. 4 : Variation des paramètres du réseau avec le taux de lacunes δ pour diverses valeurs de la concentration de fer x :

- $x = 0$
- $x = .01$
- △ $x = .02$
- ▽ $x = .05$



De ces deux figures, on déduit les variations de c et a avec x et δ :

$$c = 5.35 - 0.4 \delta + 0.4 x \text{ \AA}$$

$$a = 3.439 - 0.2 \delta \text{ \AA}$$

x n'a pas d'influence sur "a" et a un effet opposé à δ sur c . En conséquence, pour un taux de lacunes donné, les impuretés de fer stabilisent la phase ma-

gnétique (p. 102 et 103) et pourront même la faire apparaître pour des taux de lacunes où elle était inexistante dans NiS.

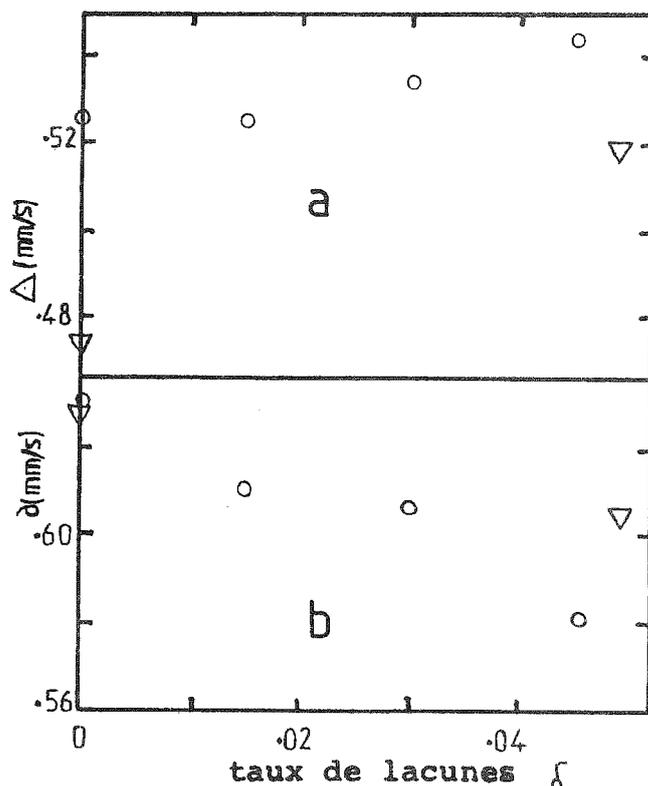
b) Paramètres Mössbauer du Fe⁵⁷ à l'ambiante (figure 5)

Les déplacements chimiques (figure 5b) vont de 0.57 mm/s à 0.63 mm/s par rapport au fer métallique. Ils sont tous caractéristiques d'un ion ferreux haut spin placé dans un octaèdre de soufre.

Le dédoublement quadrupolaire (figure 5a) est une fonction croissante du taux de lacunes δ et décroissante de la concentration de fer x . Ces deux comportements opposés sont cohérents avec le fait que le gradient de champ électrique dans un modèle de charges ponctuelles est décroissant en fonction de $\frac{c}{a}$.

Fig. 5 : Paramètres Mössbauer.

- a) Dédoublement quadrupolaire
- b) Déplacement chimique pour deux valeurs de la concentration en fer $x = .01$ (\circ) et $x = .05$ (∇) en fonction du taux de lacunes.



D. Impuretés de fer dans une matrice présentant une transition du même type que le sulfure de Nickel

Les phases hautes et basses températures du Nickel dans NiS ont fait au laboratoire l'objet de la thèse de R. Brusetti (3). Dans ce paragraphe, nous caractériserons le fer et, pour le Nickel, nous comparerons nos résultats à ceux de R. Brusetti.

a) Résultats expérimentaux

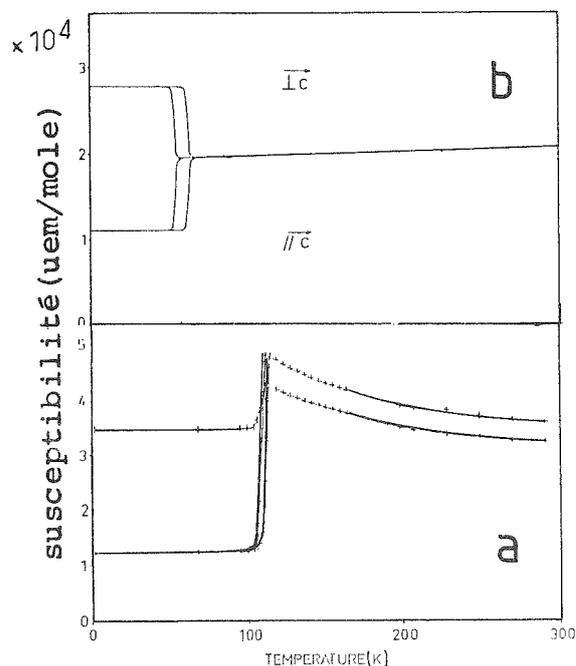
i) Susceptibilité

Les mesures ont été effectuées sur monocristaux entre 4.2 K et 300 K. Sur la courbe de la figure 6, on distingue deux régions d'aspect très différent séparées par une transition située entre 104 et 112 K dont l'hystérésis est de l'ordre de 3°K. En outre, nous avons constaté que l'échantillon se brisait en passant la transition comme dans le cas du sulfure de nickel.

Fig. 6 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température.

a) de $(\text{Fe}_{.05}\text{Ni}_{.95})_{.962}\text{S}$

b) de $\text{Ni}_{.968}\text{S}$.



1° Phase basse température

Au-dessous de la transition, la susceptibilité (figure 6a) est anisotrope, remarquablement stable dans les deux directions puisqu'elle ne varie que de 1 % de sa valeur entre 4.2 et 90°K. Ces deux comportements ressemblent à ceux de NiS. Dans notre cas cependant, la valeur de la susceptibilité est plus forte ; pour un échantillon de sulfure de Nickel transitant à 100°K, R. Brusetti avait trouvé 1.1210^{-4} uem/mole de Nickel pour $X_{//}$ et 2.8710^{-4} uem/mole pour X_{\perp} .

Pour l'échantillon dopé au fer, nous avons respectivement trouvé 1.2010^{-4} et 3.3810^{-4} uem/mole d'alliage.

2° Phase haute température

Au-dessus de la transition, alors que pour le sulfure de Nickel, la susceptibilité est pratiquement constante et isotrope (figure 6b), celle de l'alliage est anisotrope et présente une forte dépendance en température (fig. 6a). Cette variation peut s'écrire avec des paramètres différents dans les deux directions sous la forme :

$$X = X_0 + \frac{N_x P_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3k (T-\theta)}$$

Sur la figure 7, on a porté $\frac{1}{X-X_0}$ en fonction de T. La valeur de X_0 retenue est celle qui donne le meilleur alignement des points expérimentaux. Ensuite, la pente de la droite nous fournit P_{eff} et l'abscisse à l'origine θ .

En émettant l'hypothèse, confirmée par la suite, que le fer seul portait un moment localisé, nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} X_{0//} &= 2.710^{-4} \text{ uem/mole}; P_{\text{eff}//} = 2.01; \theta_{//} = -3 \pm 20 \text{ K.} \\ X_{0\perp} &= 2.310^{-4} \text{ uem/mole}; P_{\text{eff}\perp} = 1.86; \theta_{\perp} = -30 \pm 20 \text{ K.} \end{aligned}$$

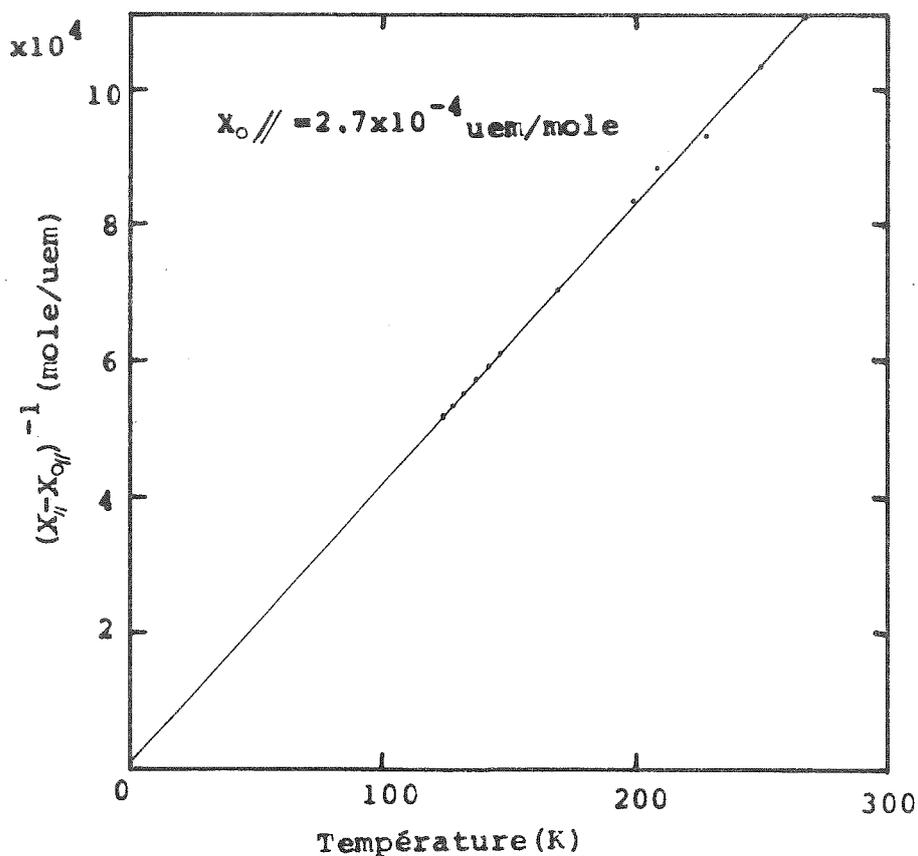


Fig. 7 : Susceptibilité réciproque parallèle dans l'état paramagnétique en fonction de la température pour $(Fe_{.05} Ni_{.95})_{.962}S$.

Il faut remarquer que les valeurs de $\theta_{||}$ et θ_{\perp} sont très imprécises car elles sont extrapolées d'une température assez élevée (100°K) et donc, très sensibles à la valeur de X_0 ; nous retiendrons simplement que θ_{\perp} a bien des chances d'être plus petit que $\theta_{||}$.

Les valeurs de X_0 sont déduites à 5 % près et celles de P_{eff} à 2.5 %.

Notons l'importante réduction de P_{eff} par rapport à la valeur ionique ($S=2, P_{eff}=4.9$).

ii) Effet Mössbauer

Nous avons utilisé une tranche monocristalline de .07 mm d'épaisseur et de 1 cm de diamètre découpée perpendiculairement à l'axe \vec{c} .

Pendant le relevé du spectre, le rayonnement γ est donc parallèle à l'axe \vec{c} du cristal.

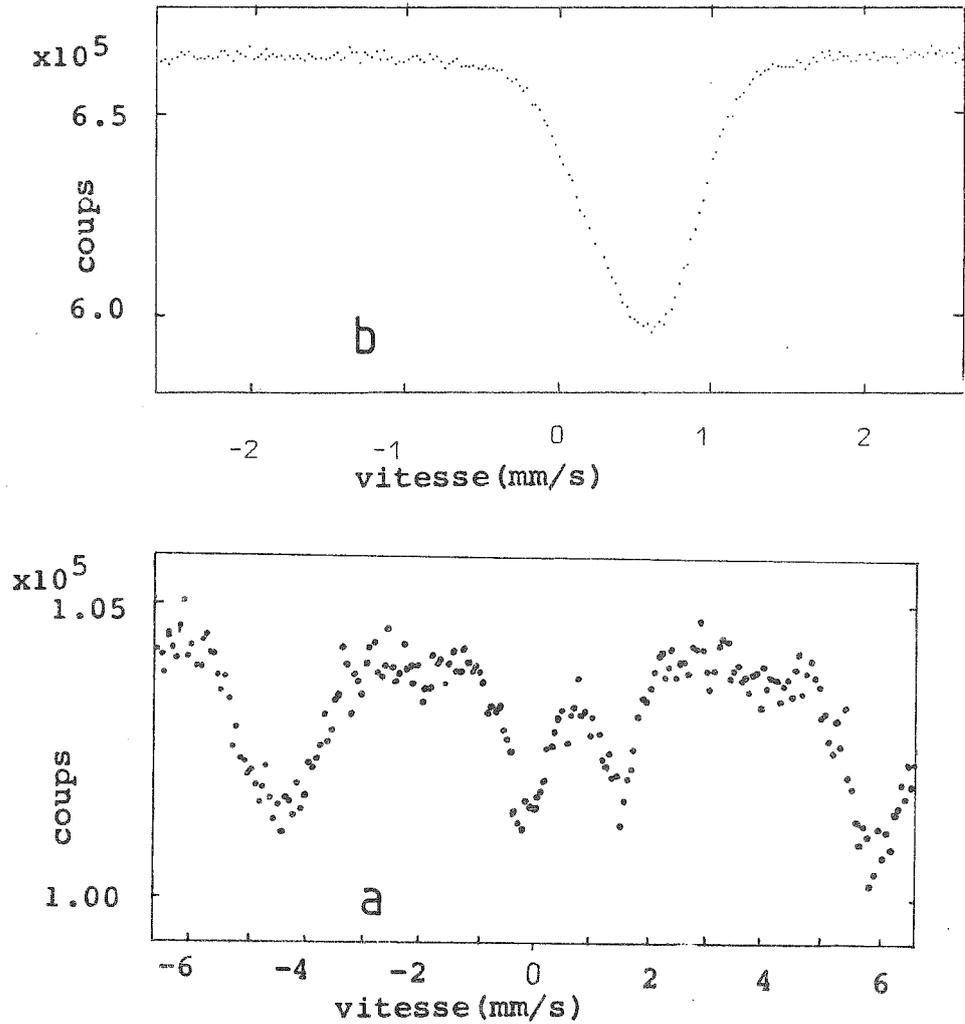


Fig. 8 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe dans $(\text{Fe}.05 \text{ Ni}.95).962\text{S}$
a) à 4.2 K ; b) à 300 K. Ces mesures sont faites sur
monocristal ($\vec{\gamma} // \vec{c}$).

1° Basse température

Sur le spectre (figure 8a) obtenu, nous remarquons que les raies 2 et 5 sont absentes ; ceci montre que les moments sont dirigés selon \vec{c} . Les paramètres hyperfins sont les suivants :

champ hyperfin = 311 KOe

déplacement chimique = +. 69 mm/s

déplacement quadrupolaire = +. 124 mm/s $(\frac{e^2}{4} \frac{q}{Q})$.

2° Haute température

Le noyau de fer 57 ne voit plus le champ hyperfin. Le spectre (figure 8 b) est caractéristique d'un doublet quadrupolaire. Etant donné que les rayons γ sont parallèles à l'axe du gradient de champ électrique, nous pouvons tirer de l'écart d'intensité des raies du doublet le signe du gradient de champ électrique ; ceci n'aurait pas été possible sur un échantillon polycristallin (Cf. chapitre Mössbauer).

Les caractéristiques hyperfines de ce spectre sont :

- déplacement chimique .522 mm/s
- dédoublement quadrupolaire +.425 mm/s (positif)

Les intensités des raies représentent chacune 38 % et 62 % du spectre.

D'autre part, nous avons étudié des poudres provenant de 20 échantillons qui différaient légèrement par le taux de lacunes et contenaient 1 % de ^{57}Fe . Les valeurs moyennes obtenues sont pour le déplacement chimique : $\delta = .63$ mm/s et pour le splitting quadrupolaire : $\Delta = 0.52$ mm/s.

3° Etude sur poudre du champ hyperfin en fonction de la température

Les premières études effectuées sur poudre avaient surtout pour but de nous renseigner indirectement sur l'état magnétique de la matrice de nickel en mesurant les caractéristiques Mössbauer du fer en faible concentration (1 %).

Pour certains échantillons un spectre paramagnétique restait superposé au spectre à six raies, même à 4.2 K. Le splitting quadrupolaire est de l'ordre de 0.5 mm/s. Le déplacement isomérique est de .75 mm/s à 4°K et de .65 mm/s à 296°K. La figure 9 représente la variation du champ hyperfin sur le fer en fonction de la température ; à partir de la figure 10 où nous avons porté le champ hyperfin en fonction du carré de la température, nous en déduisons la relation suivante :

$$\frac{H(T) - H(0)}{H_0} = 1.510^{-6} T^2$$

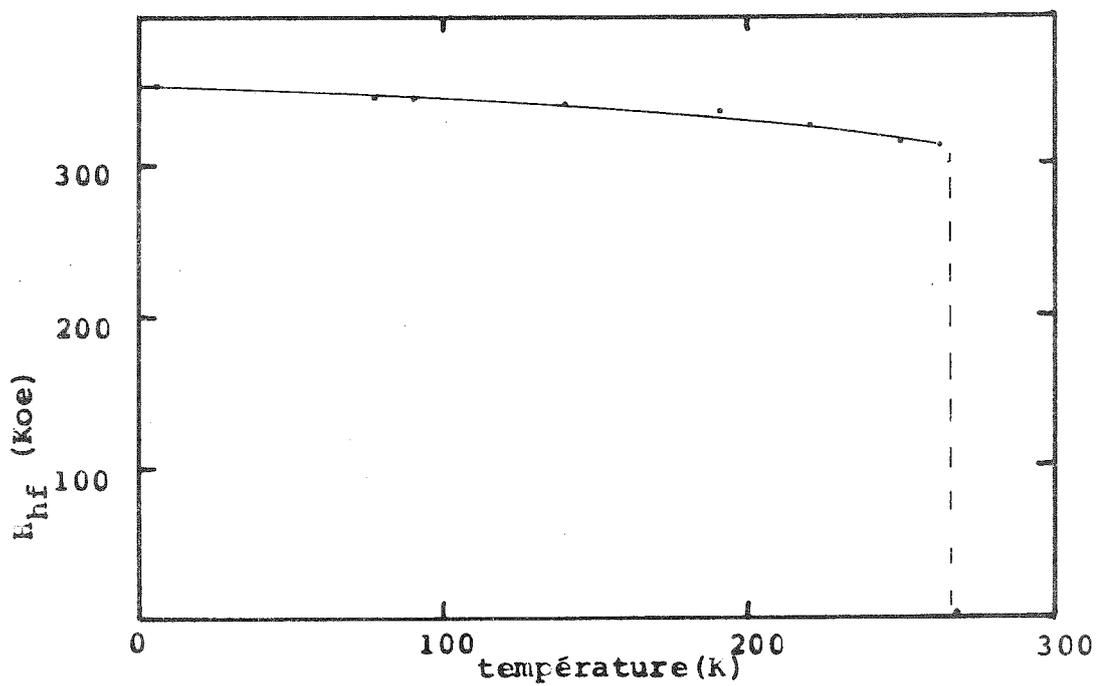


Fig. 9 : Champ hyperfin mesuré par effet Mössbauer sur ^{57}Fe pour l'échantillon $(\text{Fe}_{.01}\text{Ni}_{.99})\text{S}$ en fonction de la température.

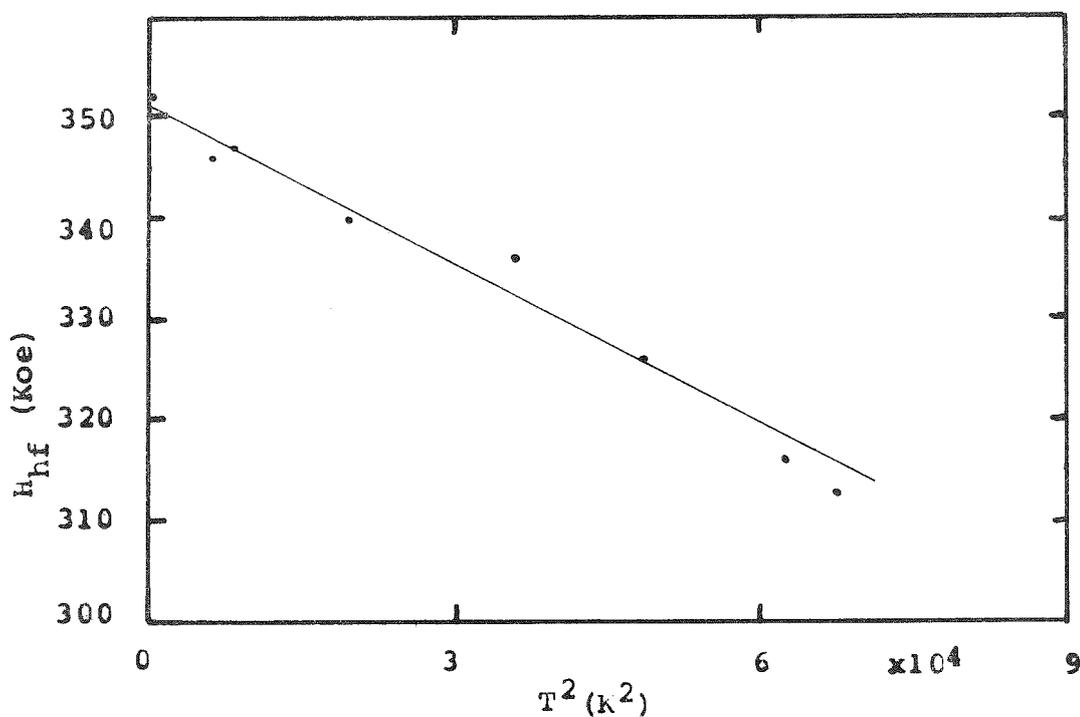


Fig. 10 : Champ hyperfin de la figure 9 en fonction du carré de la température.

b) Discussion

Nous analyserons les résultats expérimentaux en essayant de voir si l'image que nous avons donnée du magnétisme dans les solutions solides de FeNiS est encore valable dans le cas des faibles concentrations de Fer. Nous allons donc nous demander si le fer garde son moment localisé dans les deux phases et accessoirement, nous montrerons que les moments du Nickel sont délocalisés, ce qui est évident puisque c'était déjà vrai dans le cas des fortes concentrations de fer. La phase haute température que nous rencontrerons ultérieurement sera analysée en détail plus tard.

Dans la phase basse température, la valeur absolue du champ hyperfin sur le fer ($H_{hf} = 350$ KOe) montre que le spin sur le fer est voisin de celui de FeS ($H_{hf} = 330$ KOe) où les mesures des neutrons nous donnent $S = 2$ (5).

Le fer est donc dans un état magnétique et son spin est voisin de celui de l'ion Fe^{++} pour lequel $S = 2$. L'absence des raies 2 et 5 montre que ce spin est parallèle au rayonnement γ qui lui-même est parallèle à l'axe \vec{c} .

C'est aussi la direction de l'aimantation du Nickel. Le signe du dédoublement quadrupolaire nous indique que l'état de base du fer est construit à partir d'un doublet orbital, ce qui tend à orienter le spin selon l'axe \vec{c} . C'est donc le champ cristallin qui détermine la direction de facile aimantation.

Comme aux pages 150 et 151, le gce sur le ^{61}Ni est de $10^{16}V/cm^2$ alors que sur le fer, nous trouvons $11 \times 10^{16}V/cm^2$; la contribution ionique sur le fer est donc prépondérante. Le déplacement chimique est tout à fait comparable à la valeur extrapolée de la figure 4a du chapitre IV. Les électrons sont donc toujours localisés sur le fer.

La dépendance thermique du champ hyperfin sur le fer suit la même loi quadratique que le moment sur le Nickel qui a été mesuré directement aux neutrons par Sparks et Komoto (6) ou indirectement par effet Mössbauer sur Ni^{61} par Fink et al (7).

Cette dernière caractéristique est typique d'électrons magnétiques itinérants. On pourrait y voir une contradiction avec les valeurs du déplacement chimique et du spin qui plaident en faveur d'un magnétisme localisé sur le fer.

Ceci provient du fait que la dépendance thermique de l'aimantation sur un site dépend de l'environnement auquel il est soumis ; il n'y a donc pas incompatibilité entre ces conclusions.

Les caractéristiques Mössbauer sur le Ni^{61} montrent par ailleurs que le nickel garde bien les mêmes propriétés que dans la phase basse température de NiS.

Nous allons maintenant montrer que la susceptibilité basse température s'interprète dans le cadre des conclusions précédentes, c'est à dire que la susceptibilité de l'alliage est la somme des susceptibilités de chacun des constituants puisque nous avons conclu de l'effet Mössbauer que le fer et le nickel gardaient, indépendamment, leurs propriétés.

A partir des valeurs des susceptibilités de FeS ⁽⁸⁾ et de NiS ⁽³⁾, on en déduit que les susceptibilités parallèles et perpendiculaires que doit avoir l'alliage (tableau 1).

	$\text{Ni}_{.965}\text{S}$	FeS	$(\text{Ni}_{.95}\text{Fe}_{.05})_{.962}\text{S}$ calculé	$(\text{Ni}_{.95}\text{Fe}_{.05})_{.962}\text{S}$ mesuré
X//	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$4.18 \cdot 10^{-4}$	1.22	$1.26 \cdot 10^{-4}$
X	$2.79 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	3.4	$3.39 \cdot 10^{-4}$

Tableau 1 : Susceptibilités à 4.2°K en uem/mole.

La faible variation thermique est par ailleurs compatible avec celle que nous pouvons déduire de la variation de celle de FeS entre 0 et 100 K ⁽⁹⁾. Cet argument est cependant discutable car l'effet Mössbauer nous a montré que

le fer suivait plutôt les excitations de son environnement de Nickel. La dépendance thermique doit donc être plus faible que prévu et se rapprocher de celle du magnétisme de bandes de NiS.

La phase basse température de l'alliage se présente donc de la manière suivante :

Le moment magnétique du fer est localisé parallèle à l'axe c, sa valeur est très proche de celle qu'il a dans le sulfure de fer et participe comme tel à la susceptibilité magnétique.

Le nickel a les mêmes propriétés que dans la phase basse température de NiS et la variation thermique du champ hyperfin sur le fer en est l'image.

Dans la phase haute température, la situation du fer est plus complexe :

En effet, la variation thermique de la susceptibilité et le déplacement chimique montrent clairement la présence de moments localisés sur le fer. Cependant, ce moment est fortement réduit ($P_{\text{eff}} \approx 2 \mu_B$) par rapport à ce qu'il est dans FeS au-dessus de T_N où l'on mesure $P_{\text{eff}} \approx 5.2 \mu_B$ ⁽¹⁰⁾ valeur compatible avec $S = 2$, augmentée d'une légère contribution orbitale.

Cette réduction du moment s'explique qualitativement par le modèle qu'Anderson ⁽¹¹⁾ avait proposé pour étudier le magnétisme d'impuretés d dans une matrice d'électrons libres.

Nous allons décrire schématiquement ce modèle : Sur l'impureté, la répulsion coulombienne intra-atomique U découple le niveau E_d en deux: $E_{d\uparrow} = E$ pour les spins plus et $E_{d\downarrow} = E + U$ pour les spins moins (figure 11).

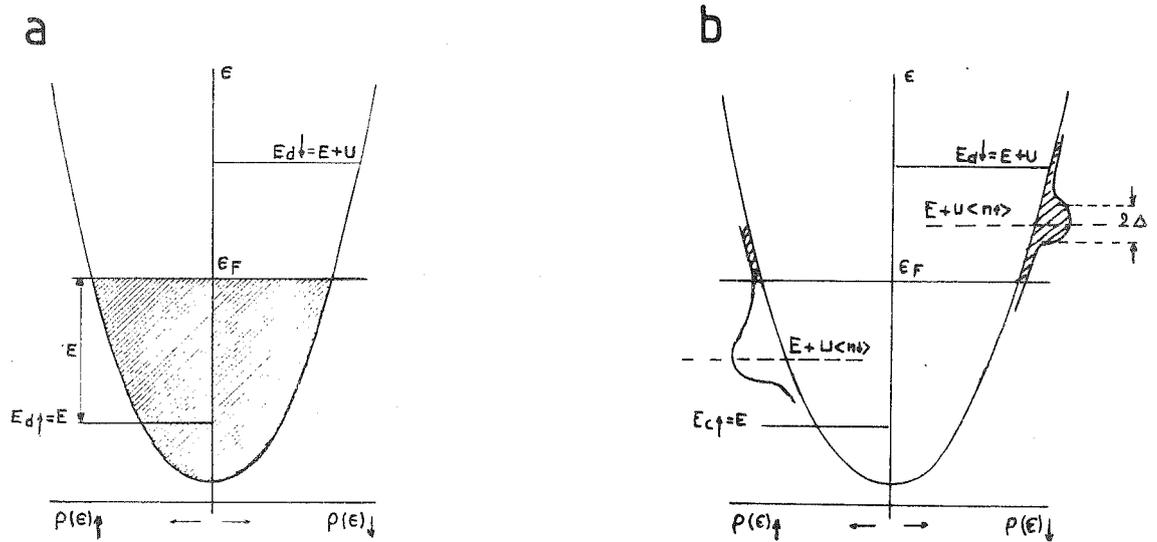


Fig. 11 : Impureté "d" dans une mer d'électrons d'après Anderson
 a) sans interaction sd (la zone hachurée est occupée par des électrons)
 b) avec interaction sd (la zone hachurée représente les électrons de l'impureté qui ont rejoint la mer de Fermi).

Si $E_{d\uparrow}$ est au-dessous de E_F , le niveau de Fermi, et $E_{d\downarrow}$ au-dessus, l'impureté est magnétique et elle a le même moment que lorsqu'elle est isolée si $E_{d\uparrow}$ et $E_{d\downarrow}$ sont tous deux sous le niveau de Fermi, alors l'impureté est non magnétique. En fait, les électrons libres interagissent avec les électrons d et élargissent ainsi le niveau atomique (figure 11b).

Les deux niveaux s'étalent au-dessus et au-dessous de la mer de Fermi. Il y aura donc peuplement pour les spins moins et dépeuplement pour les spins plus. Le niveau de spin plus qui était plein s'est vidé un peu et contient $n\uparrow$ électrons ($n\uparrow = 1$ correspond au niveau plein). Le niveau de spin moins qui était vide s'est partiellement rempli et contient $n\downarrow$ électrons.

Cette modification des populations entraîne une modification de la répulsion coulombienne entre les niveaux plus et moins.

Leur énergie devient :

$$E_{d\uparrow} = E + n\downarrow U \text{ et } E_{d\downarrow} = E + n\uparrow U$$

Ce processus conduit à une réduction du moment, voire à sa suppression. On peut très grossièrement calculer les valeurs de $n\downarrow$ et $n\uparrow$. Sur la figure 11b, on voit que la partie des états moins qui descend au-dessous du niveau de Fermi croît avec Δ la largeur de la distribution des états d et qu'elle décroît avec la distance de cet état au niveau de Fermi : $E + n\uparrow U - E_F$. Si nous approximations ces variations par des proportionnalités, on en tire :

$$n\downarrow = \alpha \frac{\Delta}{E + n\uparrow U - E_F}, \quad \alpha = \text{cte de proportionnalité.}$$

de même :

$$n\uparrow = 1 - \frac{\alpha \Delta}{E_F - E - n\downarrow U}$$

Anderson a fait le calcul exactement en déterminant les densités des états d et il a trouvé :

$$\frac{1}{\text{tg } \pi n\uparrow} = y (n\downarrow - x)$$

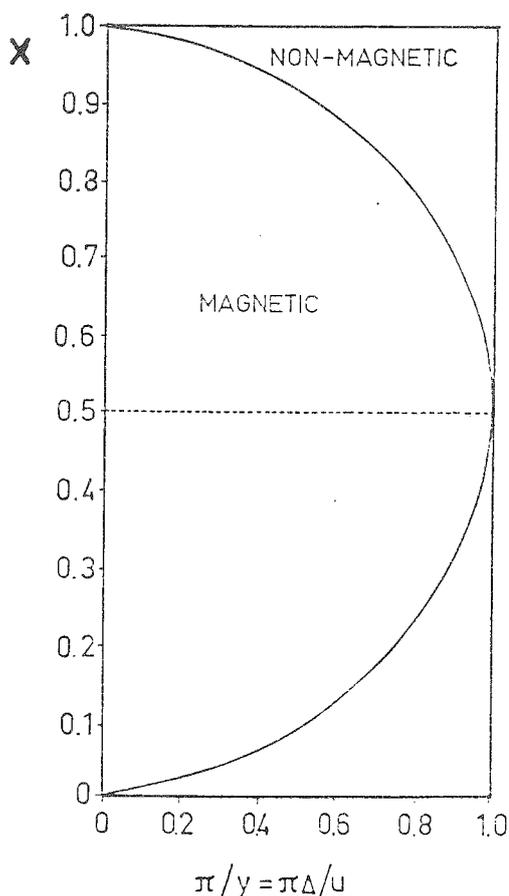
$$\frac{1}{\text{tg } \pi n\downarrow} = y (n\uparrow - x)$$

$$\text{avec } x = \frac{E_F - E}{U} \quad y = \frac{U}{\Delta}$$

Les résultats que nous avons trouvés pour $n\uparrow$ et $n\downarrow$ correspondent au développement limité de ceux d'Anderson pour $n\uparrow \approx 1$ et $n\downarrow \approx 0$ avec $\alpha = \pi$.

L'étude des équations précédentes donne le domaine de la phase magnétique ($n\uparrow \neq n\downarrow$) en fonction de x et y (figure 12 page suivante).

Fig. 12 : Diagramme de phase magnétique d'après Anderson, pour une impureté "d" diluée dans une matrice "s". Les grandeurs x et y sont définies dans le texte.



Pour des valeurs de x et y données, on peut calculer $n\uparrow - n\downarrow$, ce qui nous fournit le moment sur l'impureté, il peut être considérablement réduit par rapport à sa valeur ionique.

La phase haute température de FeNiS se présente donc de la façon suivante : le niveau des spins plus est au-dessous du niveau de Fermi des électrons de la matrice et celui des spins moins est au-dessus. Et en raison des interactions entre les électrons de conduction et ceux de l'impureté, il y a réduction du moment porté par l'impureté. Cette réduction est cependant considérable $S = 0.65$ au lieu de $S = 2$, alors que dans le cas classique du fer dans l'or ou le cuivre, la réduction n'est que de 20 %. Cette différence n'est pas étonnante en soi puisque les électrons de conduction k dans NiS sont d'origine d et non s comme dans le cas des matrices classiques. Le couplage V_{dk} sera ainsi plus fort et le niveau d plus élargi. la largeur $\Delta = \pi \langle V_{dk}^2 \rangle_{\text{moy}} \rho(\epsilon)$.

L'originalité de ce système est donc de tolérer une forte réduction du spin sur l'impureté sans pour autant en faire disparaître le magnétisme.

A la transition, lorsque la matrice devient semimétallique, le niveau de Fermi s'abaisse, la densité d'électrons libres diminue d'un ordre de grandeur⁽³⁾ et l'impureté retrouve donc son moment de spin ionique.

Une autre caractéristique intéressante de la phase haute température est l'anisotropie des paramètres de la susceptibilité, son interprétation sera faite en détail au paragraphe 3 de ce chapitre. Disons simplement que l'excès de susceptibilité indépendante de T par rapport à NiS s'explique par le paramagnétisme de Van Vleck du fer et que les anisotropies mesurées sont expliquées qualitativement dans un modèle ionique du fer où le fondamental est un doublet orbital comme le montre le signe positif du gradient de champ électrique mesuré par effet Mössbauer sur le fer.

c) Conclusion

Nous concluerons ce paragraphe sur les alliages de NiS présentant une transition semi-métal - métal en dégagant les traits principaux du fer dans ces deux phases.

A basse température, le fer est ordonné magnétiquement. La faible densité d'électrons libres dans la phase basse température fait que le fer garde un spin voisin de sa valeur ionique, son moment magnétique reste parallèle à l'axe c, conformément à l'axe facile qui se déduit de l'état de doublet orbital d'où son état fondamental est issu.

A haute température, le fer est paramagnétique de Curie-Weiss, mais son spin a été fortement réduit par l'augmentation de la densité d'électrons libres de la matrice comme le prévoit qualitativement le modèle d'Anderson.

L'état fondamental reste issu d'un doublet orbital et l'anisotropie de la susceptibilité qui s'en déduit est en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Cette analyse sera développée ultérieurement.

Il ressort de ces résultats que la phase basse température de cet alliage ne présente pas un grand intérêt puisque le fer n'y interagit que peu avec la matrice. En revanche la phase haute température doit nous permettre d'étudier ces interactions, c'est pourquoi nous allons étudier maintenant des alliages où la phase haute température est stable jusqu'à 0°K.

E. Faible concentration de fer dans une matrice métallique. Effet Kondo

Le fer gardant un moment dans la matrice métallique, nous recherchons si aux faibles concentrations, il n'y a pas apparition d'un effet Kondo.

Dans ce paragraphe, nous ne parlerons que de concentrations de fer inférieures à 2 % ; cette limite sera justifiée par les résultats expérimentaux.

L'étude se fait sur de faibles concentrations de fer pour minimiser l'influence des interactions fer-fer. Cependant, pour obtenir des effets mesurables, nous n'avons pas pu abaisser la concentration de fer au-dessous de 1‰.

a) Résultats expérimentaux

Nous caractérisons l'état magnétique des impuretés par les mesures suivantes :

- i) Susceptibilité
- ii) Résistivité
- iii) Effet Mössbauer.

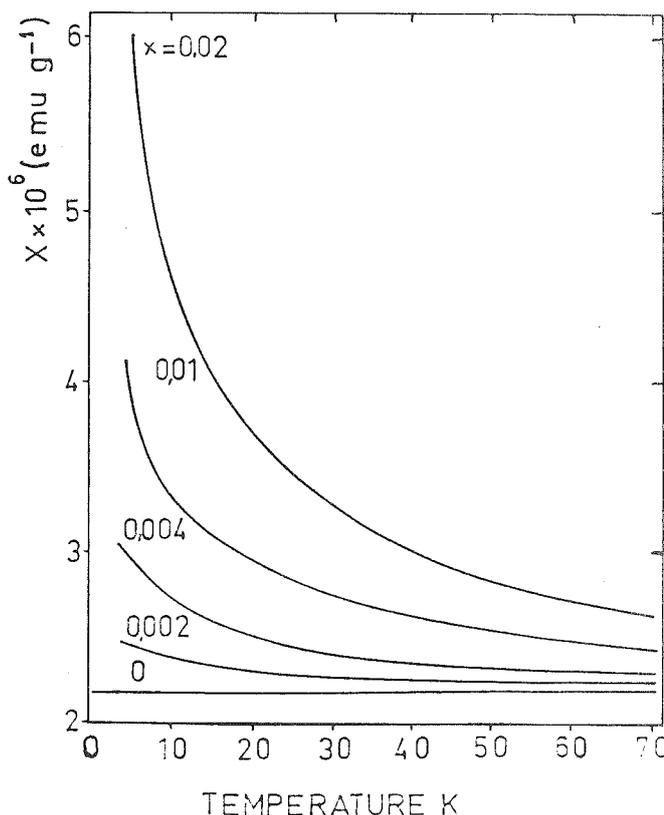
i) Susceptibilité

Les mesures ont été effectuées sur des poudres où δ , la teneur en lacunes de la matrice, était de 5 % pour des concentrations x en fer de 0, 1‰, 2‰, 4‰, 1 %, 2 %.

Les variations thermiques de la susceptibilité sont représentées sur la figure 13. On peut les ajuster par une loi de la forme :

$$X = X_0 + \frac{x N P_{\text{eff}}^2}{3k (T-\theta)} \mu_B^2$$

Fig. 13 : Dépendance thermique de la susceptibilité magnétique pour une poudre de $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{.95}\text{S}$ avec $0 < x < 0.2$.



La dépendance en x se vérifie bien figure 14 et la valeur extrapolée pour $x = 0$ coïncide avec la susceptibilité de l'échantillon $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$.

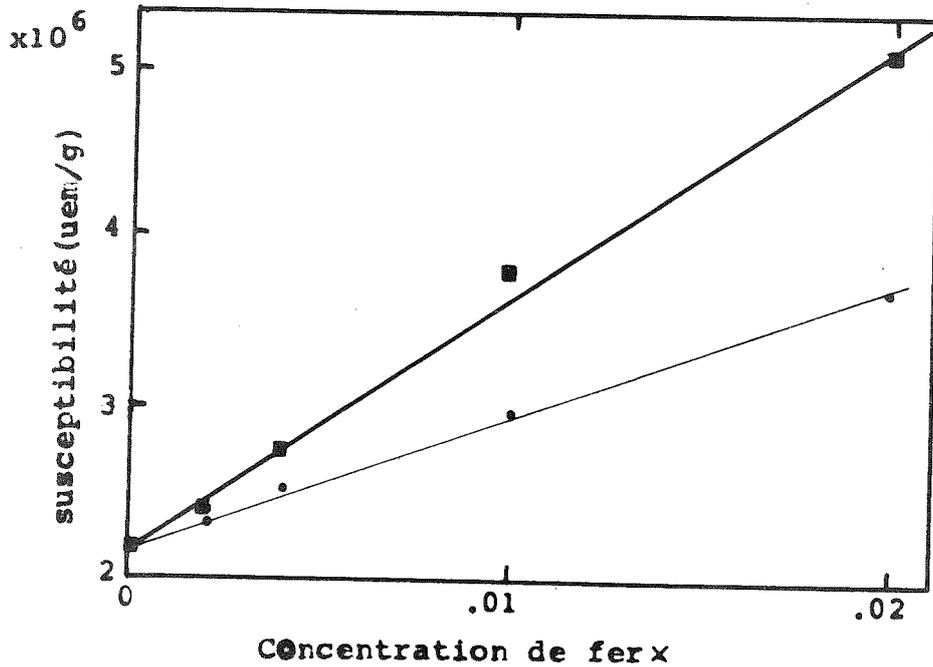


Fig. 14 : Susceptibilité magnétique à 10°K (■) et 20°K (●) en fonction de la concentration de fer x pour $(Fe_x Ni_{1-x})_{.95S}$.

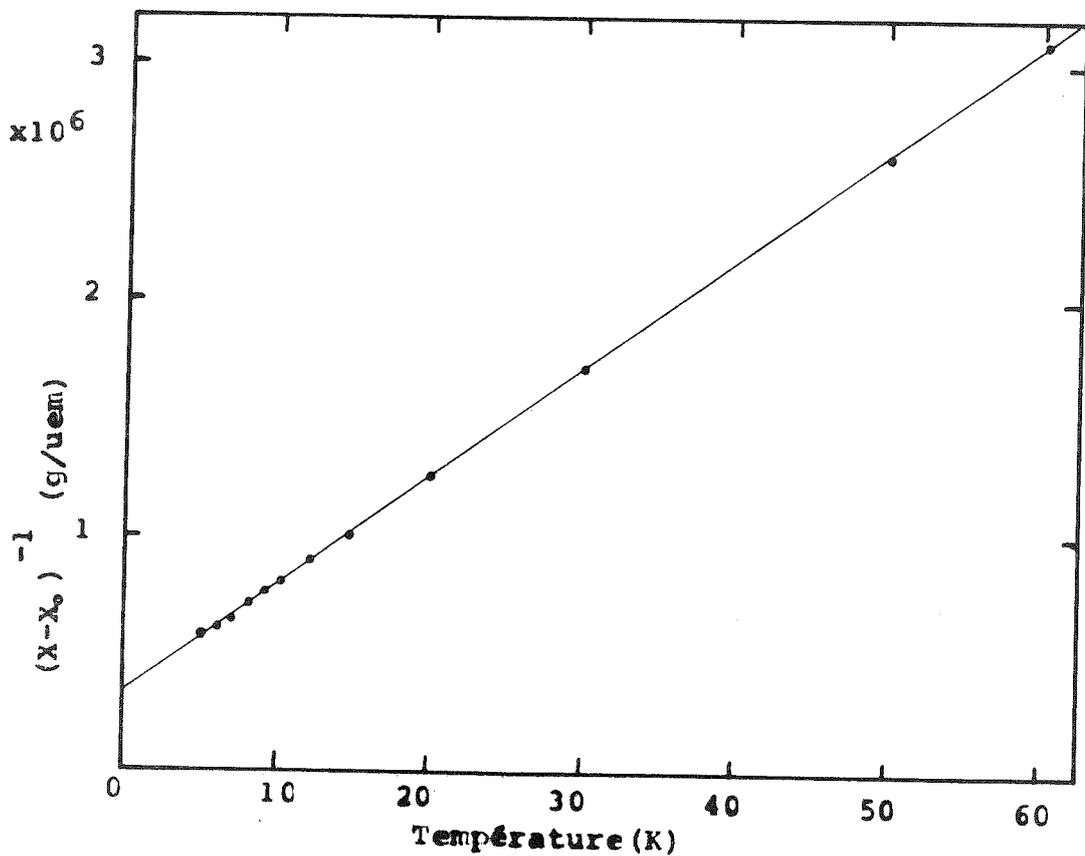


Fig. 15 : Susceptibilité réciproque de $(Fe_{.01} Ni_{.99})_{.95S}$ en fonction de la température pour $\chi_0 = 2.07 \cdot 10^{-6}$ uem/g.

La figure 15 permet de mesurer les paramètres P_{eff} et θ qui caractérisent la dépendance de type Curie-Weiss dans la susceptibilité. La valeur de χ_0 retenue est celle qui donne la meilleure linéarité à la courbe de la figure 15. Les paramètres tirés de ces ajustements sont regroupés dans le tableau 2.

x	0	.002	.004	.01	.02
P_{eff} magnéton de Bohr/Fe	0	1.24	1.24	1.26	1.16
θ (°K)	-	-10	-6.5	-7	-5
$\chi_0 \times 10^{-6}$ (uem/g)	2.18	2.18	2.17	2.07	1.84

Tableau 2 : Paramètres tirés d'ajustements semblables à celui de de la figure 15.

ii) Résistivité

Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux provenant des mêmes échantillons que ceux qui ont été utilisés dans les mesures de susceptibilité. L'appareillage utilisé est celui de P. Haen ⁽¹²⁾ au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, qui permet d'effectuer les mesures sur les six échantillons simultanément entre 1.2 K et 300 K par une méthode à quatre points. La valeur de la résistance est obtenue avec sept chiffres significatifs.

Ces mesures sont particulièrement délicates car pour séparer l'effet Kondo des caractéristiques propres de la matrice, il faut être sûr de la résistivité de la matrice. Or comme Brusetti l'a montré dans sa thèse, la résistivité de NiS, même dans sa phase métallique est très difficile à contrôler à partir des caractéristiques de fabrication.

Aussi avons-nous préparé simultanément nos cinq échantillons dans un même four. La cristallisation a été obtenue par un simple refroidissement lent de l'ensemble du four.

Dans ces conditions, il a été possible de comparer les mesures de résistivité obtenues pour chacun des échantillons au comportement de la matrice non dopée, ceci dans la direction perpendiculaire à l'axe \vec{c} . L'existence de plans de clivages perpendiculaires à l'axe \vec{c} ont rendu impossibles des mesures précises de la résistivité parallèle à l'axe \vec{c} .

La figure 16 met clairement en évidence l'existence de minima dans la résistivité à basse température.

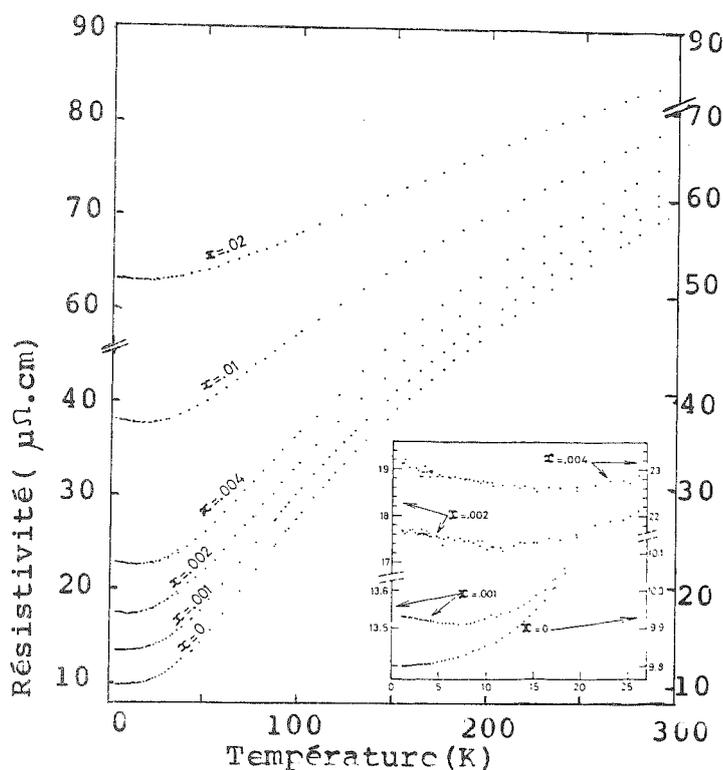


Fig. 16 : Résistivité de $(Fe_x Ni_{1-x})_{.95}S$ pour diverses valeurs de x en fonction de la température. L'encart montre le détail des courbes au voisinage du minimum de résistivité.

La résistivité de l'échantillon non dopé s'ajuste avec une fonction de la forme :

$$\rho = \rho_0 + aT^2 + bT^3$$

au-dessous de 40°K.

La figure 17a met en évidence la variation, avec la concentration de fer, de la température du minimum de résistivité. On a donc approximativement $T_{\min} \propto x^{1/2}$ pour $x \leq 4 \text{ ‰}$.

Fig. 17a : Carré de la température du minimum de résistivité en fonction de la concentration de fer pour $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{.95}\text{S}$.

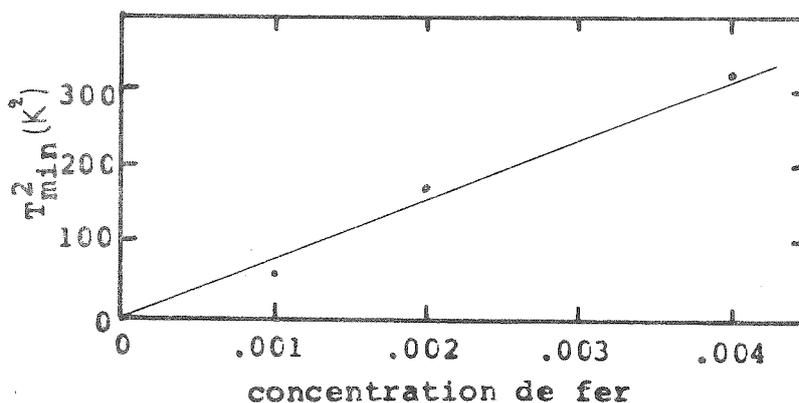
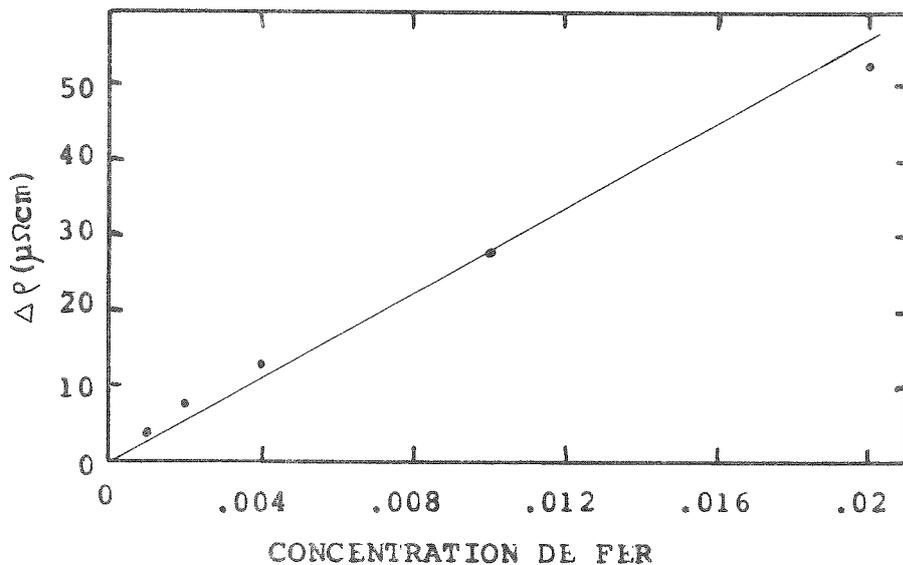


Fig. 17b : Excès de résistivité dû aux impuretés à 1.8°K en fonction de la concentration de fer.



Sur la figure 17b, nous avons cherché à caractériser l'influence des impuretés en enlevant à la résistivité mesurée la contribution de la matrice et en divisant cette valeur par la concentration d'impuretés.

Sur la figure 18, nous voyons que la résistivité d'impuretés se sature vers les basses températures à partir d'environ 60°K. La variation logarithmique n'apparaît qu'à partir de 100°K environ.

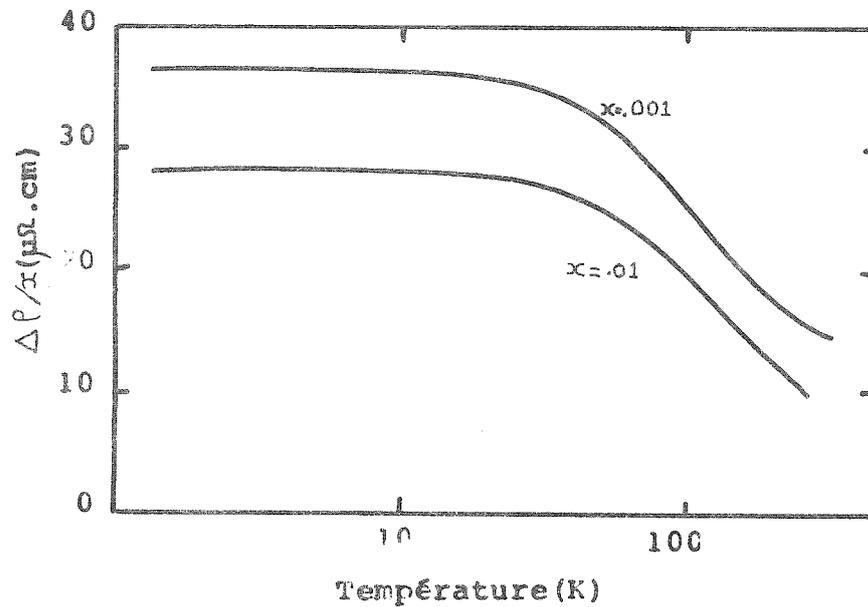


Fig. 18 : Résistivité additionnelle d'impuretés divisée par leur concentration en fonction de la température en échelle logarithmique.

iii) Effet Mössbauer

Cette étude a été faite à l'Université Libre de Berlin par P. Steiner sur un échantillon contenant 1 % de fer 57 entre 4°K et 40 mK.

En champ nul, le spectre ne change pas dans cette gamme de température, c'est un doublet quadrupolaire de splitting .53 mm/s.

A 40 mK, sous un champ de 60 KOe, il n'y a toujours pas apparition d'un ordre magnétique ni champ hyperfin supplémentaire attribuable à un moment.

b) Discussion

La matrice Ni_{0.95}S dans laquelle ont été dissoutes les impuretés de fer est un métal "d" où les électrons sont faiblement corrélés ⁽³⁾. Nos mesures sur cette matrice mettent en évidence une dépendance thermique de la résistivité en T^2 caractéristique des interactions électrons-électrons jusqu'à 10°K seulement, ce qui confirme la faiblesse des corrélations.

Lorsque l'on introduit des impuretés isolées magnétiques dans une telle matrice, on peut s'attendre à l'apparition d'un effet Kondo.

La dépendance linéaire en concentration pour la susceptibilité et la résistivité à basse température ainsi que l'amplitude du minimum qui est proportionnelle à x , montrent l'absence d'effet de paires et confirme l'isolement des impuretés dans cette gamme de concentrations. Un calcul statistique à l'ordre zéro (on ne tient pas compte des énergies d'interactions entre impuretés) montre d'autre part que pour une concentration de 2 % en impuretés, 85 % des atomes de fer n'ont pas de proches voisins de même espèce et 66 % n'ont ni premiers ni seconds voisins.

Ceci nous amène à conclure que soit les interactions magnétiques entre impuretés sont plus faibles que le couplage Kondo.

Expérimentalement, un fait est certain, les atomes d'impuretés sont isolés. L'effet Kondo peut donc se manifester. La résistivité présente bien le minimum attendu qui se déplace conformément à une loi en $x^{1/2}$ (figure 17a). Ceci résulte de la loi de variation en T^2 pour la résistivité de la matrice et en logarithme pour la résistivité additionnelle d'impuretés (figure 18).

Ce comportement est classique des systèmes d'impuretés magnétiques dilués ⁽¹³⁾ et la dépendance logarithmique s'explique dans le modèle dû à Kondo ⁽¹⁴⁾, qui présente l'inconvénient d'entraîner des divergences non physiques de la résistivité mais en prévoit la remontée aux basses températures.

Nous allons décrire rapidement ce modèle en indiquant ses limites et en le situant par rapport au modèle d'Anderson ⁽¹¹⁾, compte-tenu des calculs de Schrieffer et Wolf.

En analysant les données expérimentales Kondo on a déduit que le minimum de résistivité ne pouvait pas provenir d'interactions entre impuretés, était indépendant de la matrice et nécessitait des impuretés magnétiques.

La matrice est alors décrite par un hamiltonien d'électrons libres, le couplage entre les impuretés et la matrice par un terme de la forme $J \vec{S} \cdot \vec{s}$ traité en perturbation où \vec{S} et \vec{s} sont respectivement les spins de l'impureté et de la matrice. Dans ces conditions, on obtient au premier ordre $\rho_{\text{spin}} = x\rho_M(1 + \frac{3zJ}{E_F} \ln T)$. Le calcul de la résistivité montre que son comportement original logarithmique provient de la possibilité de renversement du spin de l'impureté par interaction avec les électrons de conduction. Il est donc nécessaire que l'impureté soit paramagnétique pour induire un tel comportement en résistivité. En outre, il faut que J soit négatif pour obtenir un minimum dans la résistivité. Ce modèle présente un comportement non physique de la résistivité à $T = 0$. Abrikosov ⁽¹⁵⁾ a cherché à améliorer ce résultat en poussant le calcul de perturbations à tout ordre en ne tenant compte que des termes les plus divergents. La résistivité s'écrit alors :

$$\rho_{\text{spin}} = c\rho_m (1 - J \rho_S(E_F) \ln \frac{kT}{D})^{-2}$$

D étant la largeur de bande des électrons de conduction. ρ_{spin} diverge pour $T = T_K$ température de Kondo, telle que $kT_K = D \exp \frac{1}{J \rho(E_F)}$.

Le modèle de Kondo n'est donc pas correct aux basses températures, disons qu'il n'est utilisable que lorsque $T \gg T_K$.

Ceci s'explique de la façon suivante ⁽¹⁶⁾ : l'échange entre les électrons de conduction et ceux de la matrice introduit une interaction dont la valeur dépend de l'état de spin de l'impureté et de l'électron de conduction. Ainsi l'impureté, selon que ses fluctuations sont rapides (température élevée)

ou lentes (basse température), gardera-t'elle plus ou moins longtemps la mémoire de l'état de spin de l'électron avec lequel elle vient d'interagir. La perturbation qu'elle apportera à l'électron suivant dépendra donc de l'électron précédent, ce qui fait qu'à basse température, les électrons de conduction interagissent entre eux par le biais de l'impureté, ce qui est contraire à l'hypothèse d'électrons libres d'où est parti le calcul de Kondo.

Le problème qui se pose est donc de savoir ce que devient l'impureté à basses températures.

Yosida ⁽¹⁷⁾ a montré qu'un état singulet mettant en jeu un nombre élevé d'électrons de conduction s'établissait sur l'impureté. L'énergie de liaison de ce singulet étant $E = -D \exp \frac{1}{J \rho(E_F)}$ pour $|J|$ petit, ce qui correspond à l'énergie de Kondo définie précédemment. Ce résultat n'est vrai que si J est négatif, dans le cas contraire, ni un triplet ni un singulet ne sont stables. L'hamiltonien d'échange utilisé dans tous les travaux précédents est évidemment moins général que celui utilisé par Anderson ⁽¹¹⁾ à 0°K pour étudier le magnétisme d'impuretés magnétiques dans une matrice métallique. Aussi Schrieffer et Wolf ⁽¹⁸⁾ ont-ils cherché à rapprocher ces deux points de vue. Ils ont montré que ces deux descriptions étaient équivalentes dans le cas où le mélange entre les électrons de conduction et ceux de l'impureté était faible, c'est à dire que le moment magnétique de l'impureté est proche de sa valeur ionique. On a alors :

$$J = J_1 + J_2$$

avec J_2 terme d'échange direct qui est positif et :

$$J_1 = -2 \langle V \rangle^2 \frac{U}{|E| |E + U|}$$

qui est négatif. $\langle V \rangle$ étant la valeur moyenne des termes de mélange, U la répulsion coulombienne interatomique et E l'énergie du niveau virtuel.

Pour les cinq échantillons étudiés, la valeur de P_{eff} est d'environ $1.2 \mu_B$ au lieu de 5.2 dans FeS. Cette très forte réduction du moment montre que nous sommes loin des conditions où l'hamiltonien d'échange sd est appli-

cable. Il n'est donc pas étonnant que les valeurs de T_K issues des mesures de susceptibilité et de résistivité ne concordent pas, puisqu'elles font références à un modèle (échange sd) qui n'est pas applicable à cet alliage.

A notre connaissance, aucune étude théorique n'a été conduite dans le cas d'un couplage fort.

Il est d'autant plus remarquable de voir que l'on retrouve qualitativement tous les effets attachés aux systèmes Kondo et notamment l'absence de saturation de l'aimantation de l'impureté sous 60 koe à 40 mK qui n'est explicable qu'en admettant, comme l'a montré Yosida, que l'impureté à basse température est dans un état non magnétique.

c) Conclusion

L'étude de ce système a montré que l'effet Kondo existe même dans le cas d'un couplage fort entre l'impureté et les électrons de conduction, c'est à dire même lorsque l'hamiltonien Kondo n'est plus valable, ce qui n'était pas évident a priori.

F. Les propriétés verres de spin de $(\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x})_{1-\delta}\text{S}$

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que l'alliage FeNiS aux faibles concentrations de fer avait un comportement typiquement Kondo bien qu'il ne puisse pas raisonnablement se représenter par un hamiltonien Kondo. Par analogie avec les systèmes tels que Au Fe et Cu Mn qui, pour de très faibles concentrations de fer, présentent l'effet Kondo, puis à plus fortes concentrations ont un comportement de verre de spin, nous avons voulu étudier l'alliage FeNiS à des concentrations de fer supérieures à 2 % et montrer que ce système avait lui aussi des propriétés de verres de spin. Ceci non pour fabriquer un verre de spin de plus mais parce que nous espérions que l'anisotropie uniaxiale du site octaédrique où se trouve le fer confèrerait à ce verre de spin des propriétés proches du système Ising fréquemment étudié théoriquement (19 à 21) mais qui n'avait pas été réalisé expérimentalement.

a) Résultats expérimentaux

L'étude expérimentale a été faite sur des échantillons préparés comme nous l'avons indiqué au paragraphe B de ce chapitre. Nous avons effectué des mesures de cette susceptibilité, d'aimantation en champ fort, d'aimantation rémanente, de résistivité, de chaleur spécifique, d'effet Mössbauer et un essai de mesure par diffraction neutronique du moment sur l'impureté. Bien que nous nous intéressions ici aux compositions pour lesquelles x est supérieur à 2 %, nous avons en général indiqué les résultats obtenus pour les plus faibles valeurs de x, ceci à titre de comparaison.

i) Mesures magnétiques

Ces données concernent des échantillons pour lesquels $0.001 < x < 0.05$ et $0.04 < \delta < 0.05$.

1° Susceptibilité

La figure 19 montre la dépendance thermique de la susceptibilité pour trois échantillons caractéristiques ; les mesures sont faites dans un champ de l'ordre de 1 koe.

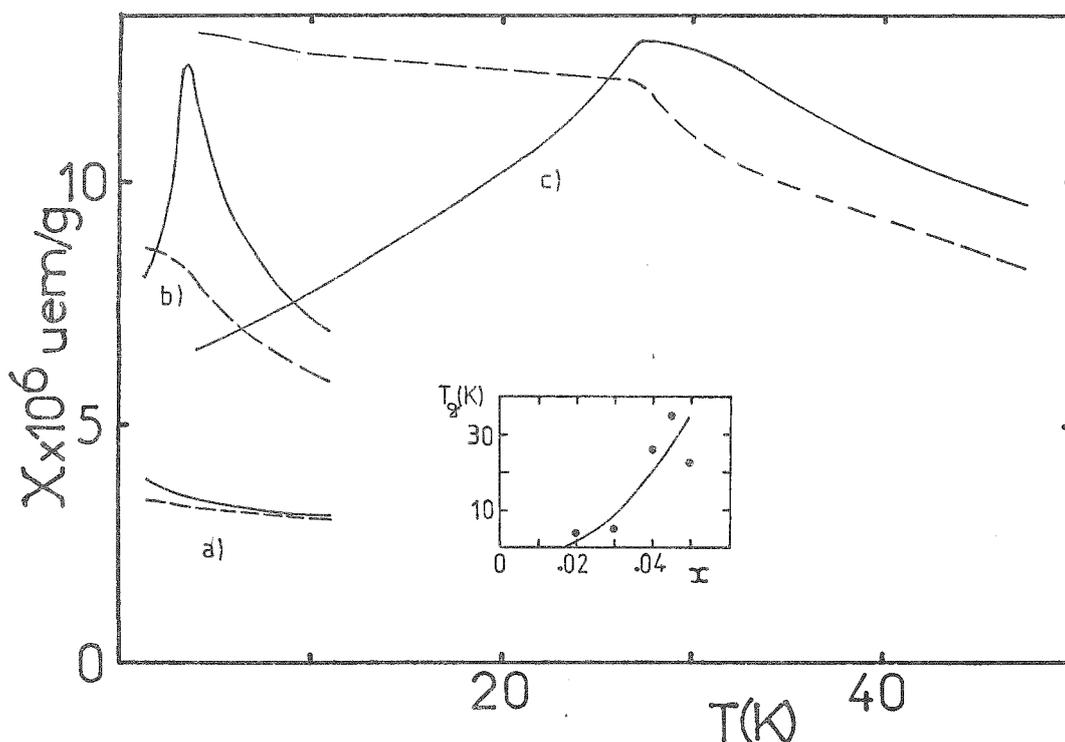
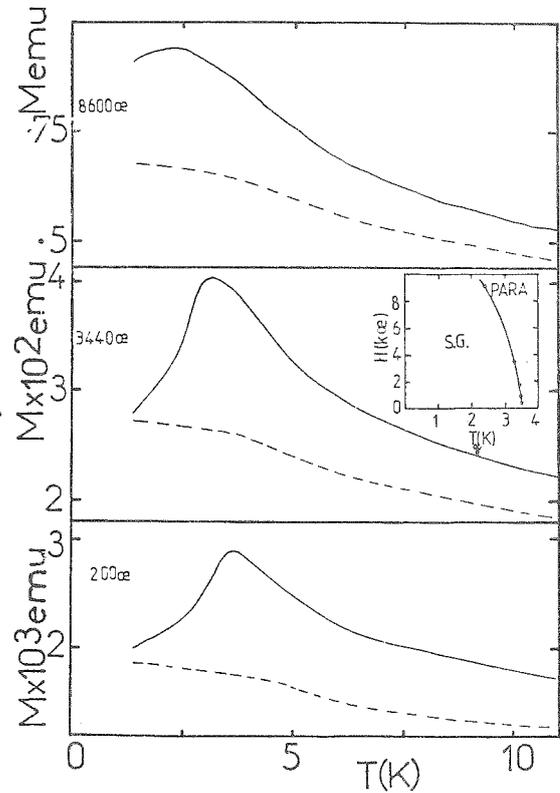


Fig. 19 : Susceptibilité magnétique parallèle (—) et perpendiculaire (--) à \vec{c} . a) $x = .005$; b) $x = .02$; c) $x = .036$. L'encart montre la position du maximum de susceptibilité en fonction de la concentration en fer.

Les échantillons dont la concentration en fer est supérieure à 2 % montrent dans la direction parallèle à \vec{c} un maximum de susceptibilité bien défini à la température T_g ; la position en température de ce pic croît rapidement avec la concentration de fer comme le montre l'encart de la figure 19, cette position

dépend aussi du taux de lacunes. Lorsque la concentration en fer est nettement plus élevée que 2 % (figure 19c), les courbes de susceptibilité ressemblent fortement à celles que donnerait un antiferromagnétique dont l'aimantation serait parallèle à c ; la forme de ces courbes est indépendante du champ de mesure. En revanche, comme le montre la figure 20 pour $x = 2$ %, la forme du pic dépend du champ appliqué, le pic s'émoissant au fur et à mesure que croît le champ et disparaissant pour $H = 10$ koe.

Fig. 20 : Aimantation de $(Fe_{.02}Ni_{.98})_{.96}S$ en fonction de la température pour diverses valeurs du champ H (— $H//\vec{c}$, -- $H\perp\vec{c}$). L'encart montre la dépendance de la position en température du maximum de susceptibilité en fonction du champ appliqué.



On remarquera dans l'encart de la figure 20 le déplacement vers les basses températures de la position du maximum de susceptibilité lorsque le champ appliqué croît.

Lorsque la température est supérieure à T_g , on peut ajuster les courbes expérimentales de la susceptibilité à une relation de la forme :

$$\chi = \chi_0 + \frac{N \mu_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3 k(T-\theta)}$$

L'exemple d'un tel ajustement est montré figure 21. La valeur de χ_0 retenue est celle qui donne le meilleur alignement des points expérimentaux, les autres paramètres sont alors définis par la droite qui passe par ces points.

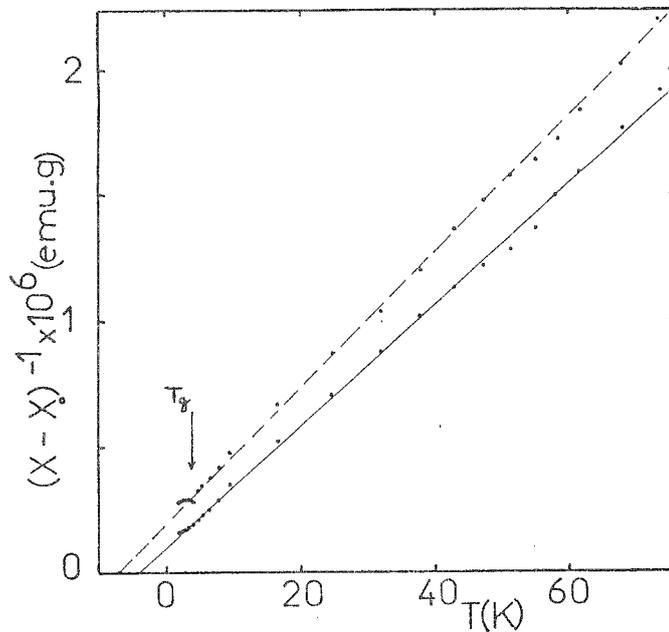
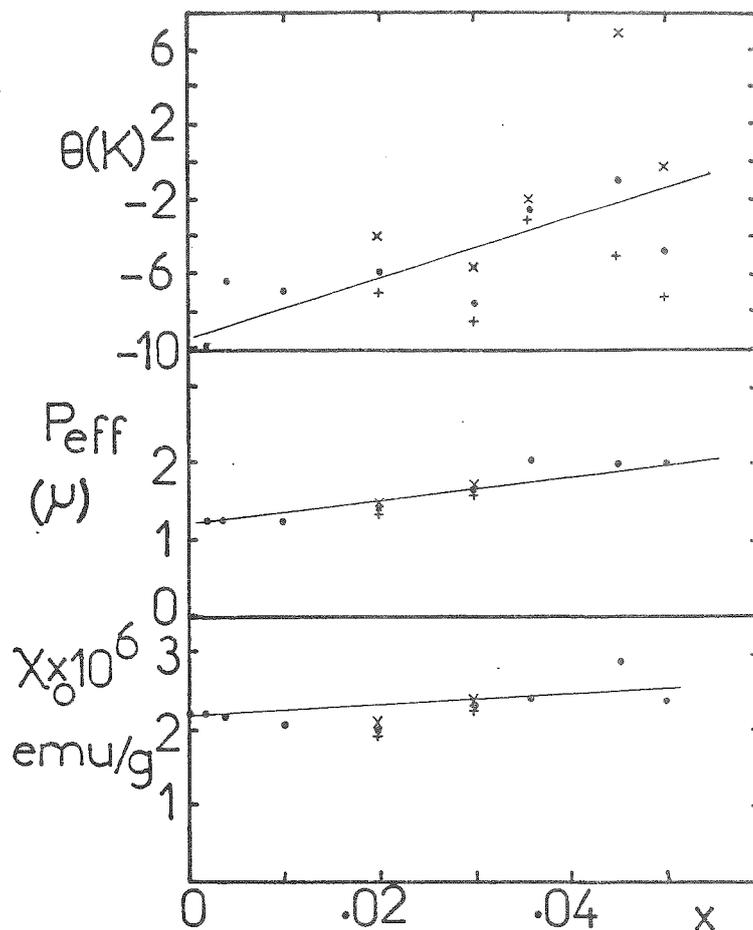


Fig. 21 : Inverse de la susceptibilité pour $(\text{Ni}_{.98} \text{Fe}_{.02})_{.96}\text{S}$ en fonction de la température (— champ // \vec{c} , -- champ $\perp \vec{c}$).

Les valeurs de $\chi_0, \chi, P_{\text{eff}}$ obtenues sur divers échantillons de concentrations en fer différentes sont présentées sur la figure 22 (page suivante). La valeur moyenne de θ est négative pour les faibles concentrations et se rapproche du zéro pour les échantillons à plus forte teneur en fer. L'anisotropie de la susceptibilité dans les échantillons monocristallins conduit à des valeurs de $\theta_{//} - \theta_{\perp}$ comprises entre 1 et 12 K.

Fig. 22 : Paramètres de la susceptibilité au-dessus de T_g (+ champ $\perp \vec{c}$, x champ $\parallel \vec{c}$, \circ valeurs moyennes).



χ_0 croît légèrement avec la concentration en fer à partir de sa valeur dans $Ni_{.95}S$ de même que P_{eff} qui part de 1.2 pour les échantillons les plus dilués et atteint 2.1 pour les plus concentrés.

Pour ces deux derniers paramètres (P_{eff} et θ), l'anisotropie est faible mais significative.

2° Aimantation en champs forts

Ces mesures ont été effectuées au-dessous de T_g sur deux échantillons ($T_g = 3.5$ K et 35 K) parallèlement et perpendiculairement à \vec{c} (figure 23). Elles mettent en évidence l'existence d'un champ critique H_c pour lequel l'aimantation mesurée parallèlement à \vec{c} dépasse rapidement celle mesurée perpendiculairement à \vec{c} . $H_c = 5$ KOe pour l'échantillon où $T_g = 3.5$ K et 75 KOe pour celui où T_g vaut 35 K.

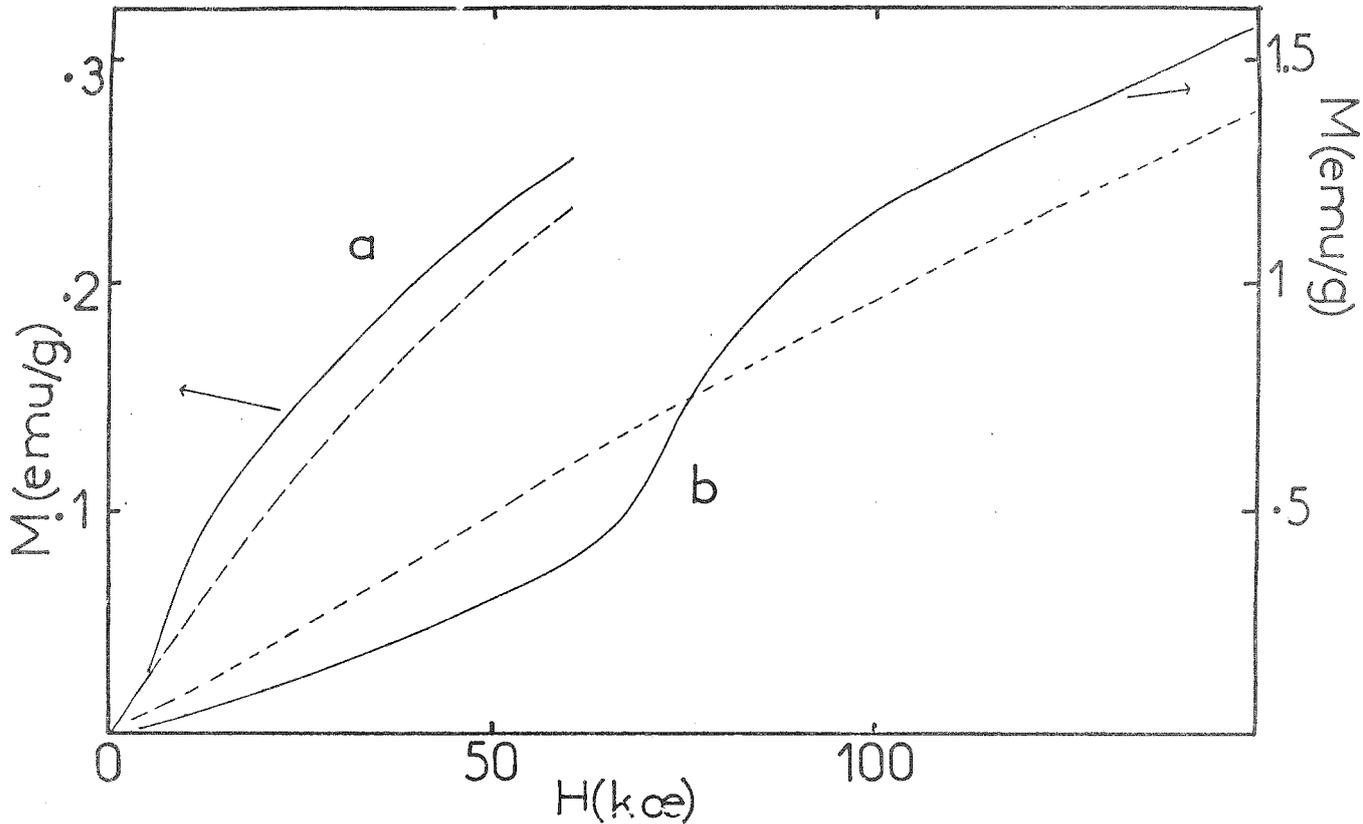
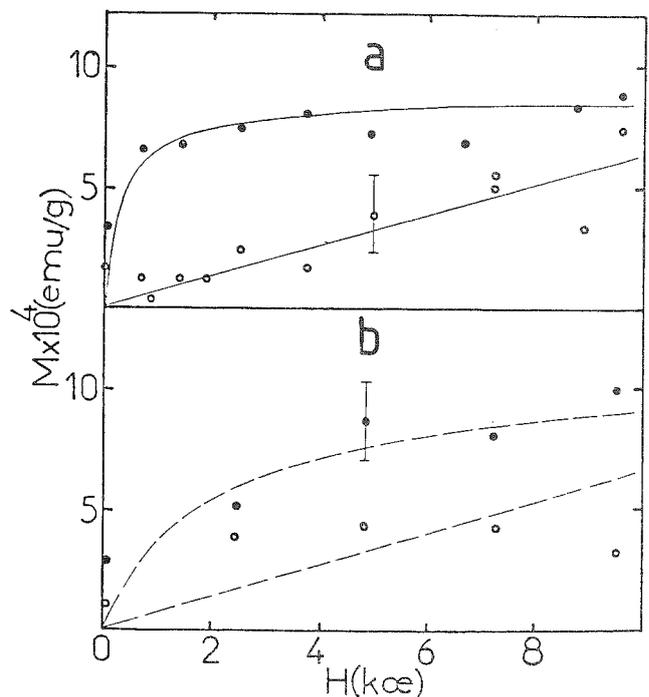


Fig. 23 : Courbes d'aimantation en fonction du champ H pour : a) $(Ni_{.98}Fe_{.02})_{.96}S$ à $1.6^\circ K$; b) $(Ni_{.955}Fe_{.045})_{.951}S$ à $4.2^\circ K$ (— $H // \vec{c}$, -- $H \perp \vec{c}$).

3° Aimantation rémanente

Les aimantations rémanentes mesurées au-dessous de T_g sont extrêmement faibles, soit environ 10^{-4} fois l'aimantation à saturation.

Fig. 24 : Variation des aimantations thermorémanentes (\bullet) et rémanentes isothermes (\circ) en fonction du champ H dans les deux directions. a) $\vec{H} // \vec{c}$; b) $\vec{H} \perp \vec{c}$. Les mesures sont faites à $T_0 = 1.6^\circ K$ sur l'échantillon $(Ni_{.98}Fe_{.02})_{.96}S$.



La figure 24 montre, pour l'échantillon avec $T_g = 3.5$ K, la variation de l'aimantation thermorémanente en fonction du champ à $T_0 = 1.6$ K (on refroidit l'échantillon dans un champ H à partir d'une température supérieure à T_g jusqu'à T_0 inférieure à T_g , puis le champ est supprimé et on mesure alors l'aimantation) et la variation de la rémanente isotherme (on refroidit en champ nul d'une température supérieure à T_g jusqu'à T_0 inférieure à T_g , on applique un champ H, puis on le supprime et on mesure l'aimantation).

L'aimantation thermorémanente se sature à environ 2 koe dans la direction parallèle à \vec{c} et la rémanente isotherme à 13 koe. Nous avons fait un essai de mesure de la dépendance temporelle de ces aimantations, elles semblent décroître de moins de 10 % en cinq minutes, puis demeurer stables par la suite.

ii) Spectroscopie Mössbauer

Cette étude nous donne deux sortes de renseignements :

- Lorsque T est supérieur à T_g , nous obtenons des précisions sur l'état électronique du fer.
- Lorsque T est inférieur à T_g , nous en tirons des indications sur l'amplitude et la direction des moments magnétiques portés par le fer.

1° $T > T_g$

Les spectres relevés à l'ambiante sur l'échantillon $(Ni_{.955} Fe_{.045})_{.951} S$ (figure 25) avec les rayons γ parallèles et perpendiculaires à l'axe \vec{c} présentent une dissymétrie remarquable.

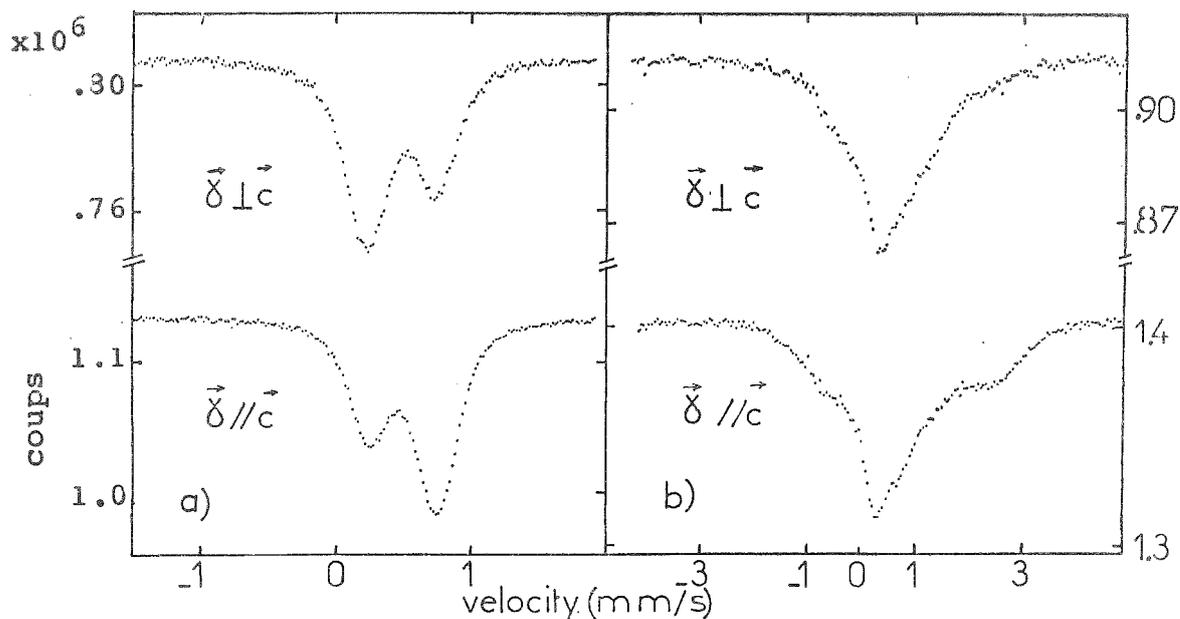


Fig. 25 : Spectres Mössbauer de cristaux orientés pour la composition $(Ni_{.955}Fe_{.045})_{.951}S$: a) à l'ambiante ; b) à $4.2^\circ K$ les rayons γ étant parallèles ou perpendiculaires à l'axe \vec{c} .

Le rapport des intensités des raies du doublet moyenné sur six spectres mesurés entre 40 K et l'ambiante est de 36/64 pour les γ parallèles à \vec{c} et 61/38 pour les γ perpendiculaires à \vec{c} . Si nous supposons que la symétrie du site occupé par le fer est purement trigonale, alors le paramètre d'assymétrie du tenseur gradient de champ électrique $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ est nul. Dans ce cas pour $V_{zz} > 0$, le rapport théorique de l'intensité de la raie de forte énergie à celle de faible énergie est de 25/75 ou 62/38 selon que les γ sont parallèles ou perpendiculaires à l'axe Oz. L'écart entre les valeurs théoriques et mesurées des rapports des intensités est dû aux effets d'épaisseur de l'absorbeur. Il ressort des mesures que le splitting quadrupolaire Δ vaut .53 mm/s et, d'après la dissymétrie des raies, V_{zz} est positif.

Le fondamental du fer 57 est un état $I = 1/2$, son moment quadrupolaire Q_f est donc nul. Dans l'état excité $I = 3/2$ Q_e est différent de zéro. Dans ces conditions, le splitting quadrupolaire Δ peut s'écrire $|\Delta| = \frac{1}{2} |e V_{zz} Q_e|$ avec $Q_e = 0.2$ barns (22).

En outre pour convertir les mm/s en énergie, on a la relation $\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta v}{c}$ (conséquence de l'effet Doppler) avec pour le ^{57}Fe , $E = 14.4 \text{ keV}$.

On peut donc en déduire V_{zz} qui vaut $+ 12.7 \times 10^{16} \text{ V/cm}^2$ sur le fer 57 .

G. Czjzek ⁽²³⁾ a mesuré le splitting quadrupolaire sur le nickel dans le même échantillon et a trouvé $|\Delta| = 9 \pm 10 \mu\text{s}$, en prenant $Q_e = 0$ et $Q_g = 0.16 \text{ b}$ pour le ^{61}Ni . Par la même démarche que pour le fer on trouve $V_{zz} = 1.2 \times 10^{16} \text{ V/cm}^2$.

Malgré l'incertitude importante sur le moment quadrupolaire du Ni, il est clair que la composante principale du gce est bien plus faible sur le Nickel que sur le fer puisque l'on n'attend pas de contribution ionique sur le Ni, il apparaît que le gce est en grande partie dû à l'ion Fe^{2+} .

$$2^\circ \quad T \ll T_g$$

L'échantillon précédent présente un maximum de susceptibilité pour $T = T_g = 35 \text{ K}$. Les spectres de la figure 25b ont été relevés sur ce même échantillon à 4.2 K avec les γ parallèles et perpendiculaires à \vec{c} ; un spectre relevé à 1.6 K avec les γ parallèles à \vec{c} est identique au précédent. On peut donc admettre que les spectres à 4.2 K représentent bien la distribution de champ hyperfin à $T \approx 0$.

- La forme mal définie de ces spectres nous amène à conclure qu'il y a une distribution des champs hyperfins sur les sites de fer.

- Environ $60 \pm 10 \%$ de ces sites ont un champ hyperfin inférieur à 15 koe (pic central) on peut les considérer comme non magnétiques. Le reste voit un champ hyperfin distribué jusqu'à 130 koe , la valeur moyenne de ce champ se situant vers $95 \pm 10 \text{ koe}$. A titre de comparaison, rappelons que le champ hyperfin du fer dilué dans NiS stoechiométrique est de 352 koe (24).

- Si nous comparons les spectres à 4.2°K (figure 25b) pour les deux directions des γ , nous voyons que la partie externe du spectre aux environs de -1.1 et +2.3 mm/s est plus intense lorsque les γ sont parallèles à \vec{c} , ce qui montre que les spins ont tendance à s'aligner le long de l'axe \vec{c} .

G. Czjzek a obtenu sur ce même échantillon à 4.2°K des spectres Mössbauer du ^{61}Ni et n'a trouvé aucun champ hyperfin, ce qui est normal dans le cas du NiS métallique paramagnétique de Pauli.

iii) Chaleur spécifique à basse température

Ces mesures ont été effectuées au laboratoire Thomas J. Watson de I.B.M. par J.M.D. Coey sur un échantillon de composition $(\text{Ni}_{.97}\text{Fe}_{.03})_{.957}\text{S}$ dont la température de blocage était de 5°K et la masse 14.2 mg.

Le calorimètre utilisé, basé sur le principe de la relaxation thermique est du type décrit par Backman et ses collaborateurs ⁽²⁵⁾. La figure 26 nous montre les résultats expérimentaux jusqu'à 15°K après correction du porte-échantillon qui représente 30 % de la mesure à 10°K et moins au-dessous.

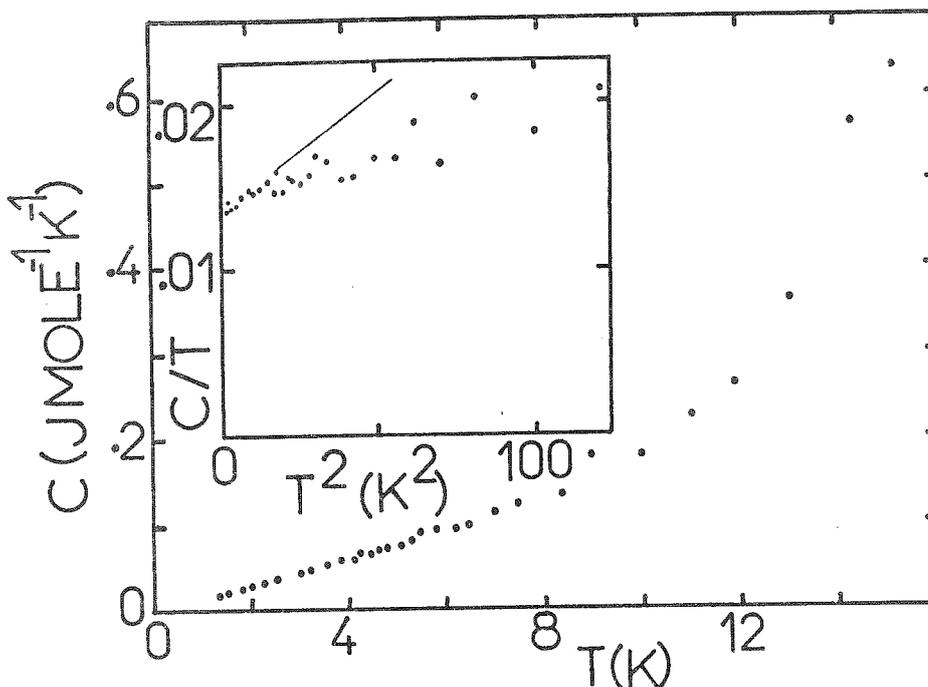


Fig. 26 : Chaleur spécifique de l'échantillon $(\text{Ni}_{.97}\text{Fe}_{.03})_{.957}\text{S}$ à basse température. L'encart permet la détermination du terme linéaire de la chaleur spécifique.

La chaleur spécifique croît proportionnellement à T jusqu'à environ 6°K . L'encart où nous avons porté C/T en fonction de T^2 nous donne la pente du terme linéaire qui vaut 14 mJ/mole K^2 .

Dans le cas de l'échantillon non dopé $\text{Ni}_{.96}\text{S}$, cette même pente valait 6 mJ/mole K^2 . On peut donc attribuer 8 mJ/mole K^2 à la présence du fer. Si nous supposons que la chaleur spécifique totale est égale à la somme des parties électronique, de réseau et magnétique, la contribution magnétique peut alors être déduite de la connaissance des deux autres.

Comme la susceptibilité indépendante de la température (figure 22) d'une part dépend faiblement de la concentration en fer, d'autre part est peu renforcée par rapport aux échantillons non dopés, nous en déduisons que la densité d'états au niveau de Fermi est peu modifiée par la présence du fer. Il est donc légitime de considérer que la contribution électronique est de 6 mJ/mole K^2 comme dans $\text{Ni}_{.96}\text{S}$.

Si nous analysons la contribution du réseau aux termes d'un modèle de Debye, nous trouvons $\theta_D \approx 300 \text{ K}$ (pour des valeurs plus faibles de θ_D , la chaleur spécifique calculée excèderait celle mesurée au-delà de 12°K). Avec $\theta_D = 300 \text{ K}$ et une contribution électronique dont la pente γ_{e1} vaut 6 mJ/mole K^2 , la contribution magnétique montre la dépendance thermique représentée sur la figure 27 (page suivante).

Nous y voyons un large maximum vers 5°K qui est la température T_g de blocage mais pas de trace d'une anomalie plus aigue.

Des valeurs supérieures de θ_D déplaceraient le maximum vers les hautes températures mais laisseraient la contribution magnétique au-dessous de 4°K pratiquement inchangée car la participation en T^3 du réseau est alors très faible.

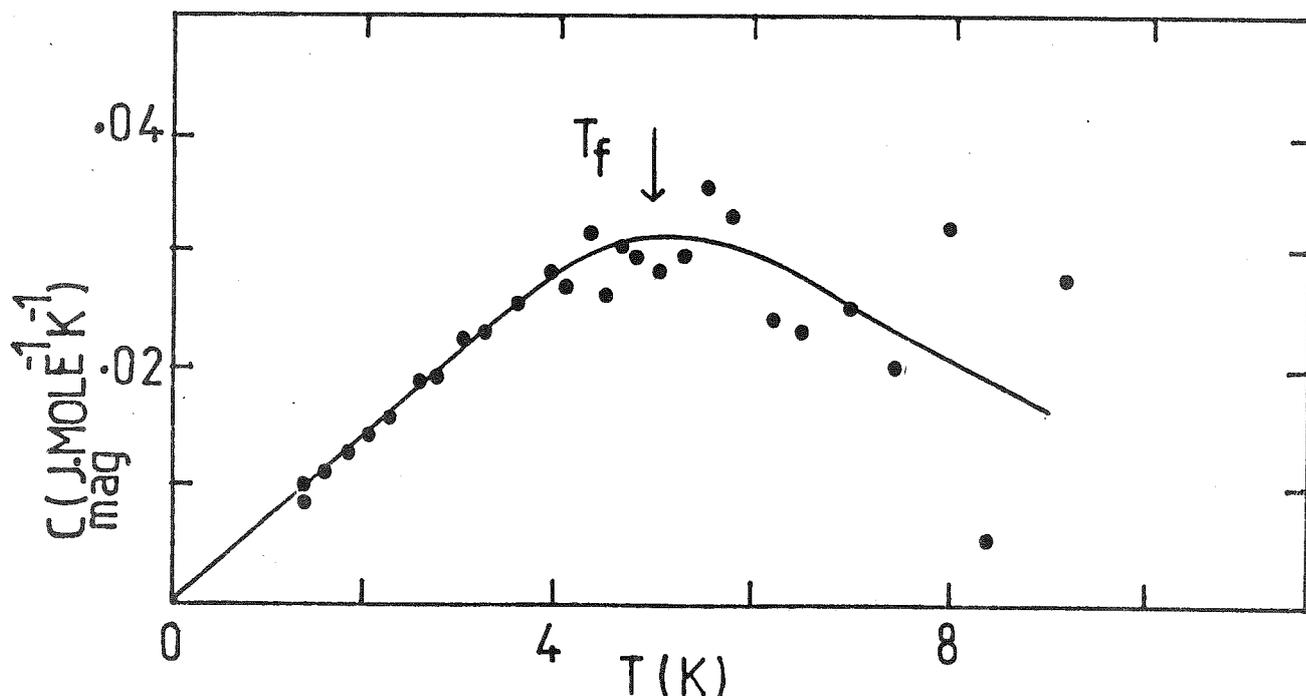


Fig. 27 : Dépendance thermique de la chaleur spécifique magnétique en supposant $\Theta_D = 300^\circ\text{K}$ et que la contribution purement électronique a une pente de $6 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

L'entropie jusqu'à T_g est de $1.6 \pm 0.4 \text{ J/mole K}$ de fer (l'incertitude provient de Θ_D qui est comprise entre 300 et 350 K ⁽³⁾). Même en admettant qu'une partie du fer est non magnétique (Cf. étude Mössbauer) l'entropie magnétique à T_g reste bien inférieure à $R \ln 2$.

iv) Résistivité électrique

Les mesures sur des concentrations inférieures à 2 % ont déjà été présentées au chapitre précédent ⁽²⁶⁾.

La figure 28 (page suivante) montre la dépendance thermique obtenue dans les deux directions pour des échantillons contenant respectivement 5 % et 5‰ de fer.

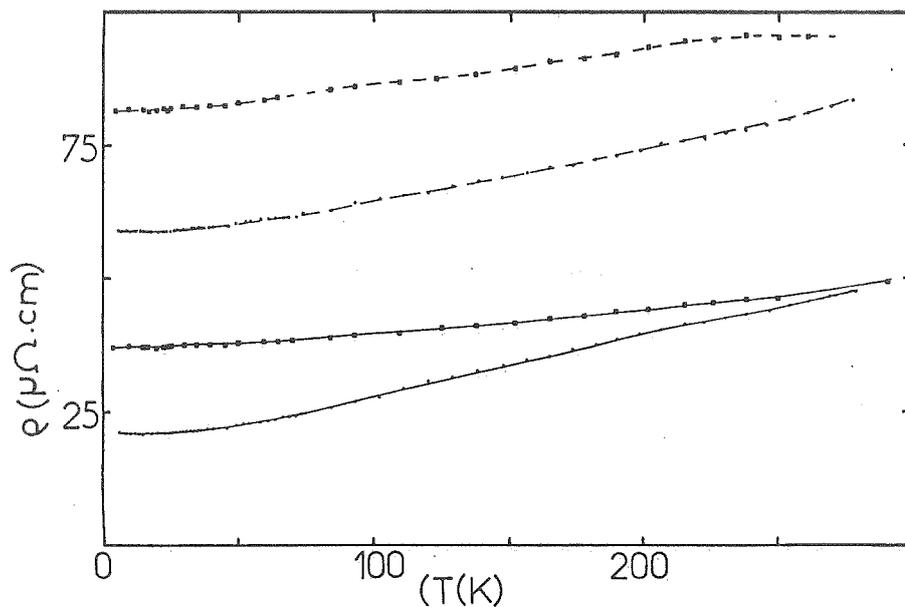


Fig. 28 : Résistivité de deux échantillons contenant 5 % (--) et 5‰ (—) de fer dans les directions parallèles (●) et perpendiculaires (■) à \vec{c} .

Pour l'échantillon à 5 % de fer, il ne se passe rien de bien marquant au voisinage de $T_g = 22$ K si ce n'est peut-être l'apparition à basse température pour $\rho // \vec{c}$, d'un léger minimum qu'on ne peut pas de toute façon corréler sûrement à T_g étant donné la sensibilité de notre appareillage.

b) Discussion

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une transition à basse température (entre 3 et 30 K pour les échantillons étudiés) qui sépare deux phases nettement différentes par leurs propriétés magnétiques ; à haute température le système est en gros paramagnétique de Curie-Weiss et à basse température, l'apparition d'un champ hyperfin sur le fer montre que ce dernier s'est ordonné. Dans ces deux phases le nickel n'est pas ordonné : son champ hyperfin est nul, il est dans la phase haute température décrite par Brusetti dans sa thèse ⁽³⁾. Ici, nous nous intéresserons plus spécialement au fer. Nous

allons dans cette discussion décrire ces deux phases magnétiques telles que les résultats expérimentaux nous les suggèrent et confronter les conséquences de cette image aux données expérimentales.

i) Phase haute température $T > T_g$

Cette phase a été caractérisée expérimentalement par les mesures de susceptibilité magnétique et de spectroscopie Mössbauer. Deux résultats importants sont à justifier :

- 1° l'anisotropie mise en évidence par ces deux types de mesures
- 2° la réduction du moment paramagnétique par rapport à sa valeur ionique.

1° Etude de l'anisotropie

Avant d'aborder cette étude, nous devons souligner que cette anisotropie, en ce qui concerne la susceptibilité, est due au fer puisque sans ce dernier, aucune anisotropie n'est mesurable dans la phase haute température de NiS (3). Pour cette raison, nous avons pensé que l'anisotropie à un ion du fer ferreux peut expliquer qualitativement l'anisotropie mise en évidence dans la susceptibilité. Cette anisotropie favorise l'axe \vec{c} et implique alors que le doublet orbital est fondamental.

D'après Varret (27), on peut décrire schématiquement l'ion ferreux dans un champ trigonal par l'hamiltonien :

$$H_0 = \delta^t l_z^2 - \lambda \vec{l} \cdot \vec{s}$$

Sous cette forme, seule est prise en compte l'anisotropie due au couplage spin orbite et au champ trigonal. La forte valeur du champ cristallin cubique permet de ne prendre en compte que le triplet fondamental $T_{2g} \Gamma_5$ provenant de la décomposition du niveau 5D de l'ion libre dans le champ cubique.

L'écriture du splitting trigonal est justifiée si l'on remarque que l'opérateur orbital \vec{L} se comporte dans Γ_5 comme un opérateur orbital $-\vec{l}$ de module 1 (il ne faudrait pas en déduire qu'un quelconque opérateur formé avec \vec{L} se transpose immédiatement en remplaçant \vec{L} par $-\vec{l}$). δ^t et λ représentent respectivement l'amplitude du splitting trigonal et la constante du couplage spin orbite.

En présence d'un champ magnétique extérieur faible, il s'ajoute dans l'hypothèse du champ moléculaire un hamiltonien de perturbation :

$$H_p = - J \langle S_\alpha \rangle S_\alpha - \mu H (2 S_\alpha - 1_\alpha).$$

α représentant la direction du champ appliqué, nous étudierons le cas où H est parallèle à \vec{C} , c'est à dire $\alpha = z$ et le cas où il lui est perpendiculaire, c'est à dire $\alpha = x$, J étant la valeur de l'échange, μ le magnéton de Bohr, et H le champ extérieur.

Nous avons préféré utiliser une méthode de perturbation, parfaitement justifiée dans le cas d'un calcul de susceptibilité paramagnétique, car cette technique nous permet d'obtenir des résultats analytiques en fonction des coefficients des fonctions d'onde de H_0 . Les résultats sont ainsi plus faciles à discuter.

Tout d'abord, nous recherchons les valeurs propres et les fonctions propres de H_0 dans la base $|\frac{1}{2} S_z \rangle$. Ce calcul a été fait à la machine pour diverses valeurs du paramètre δ^t avec $\lambda = -100 \text{ cm}^{-1}$ qui est la valeur habituellement retenue pour la constante de couplage spin orbite de l'ion ferreux (28).

Le schéma de niveaux obtenu est donné par la figure 29 (page suivante). La figure 30 montre la variation de l'énergie de ces niveaux en fonction de δ^t .

Fig. 29 : Schéma d'énergie des niveaux issus de Γ_5 dans un champ cristallin trigonal < 0 en présence de couplage spin-orbite. Les nombres donnent la valeur de $J_z = l_z + S_z$; ceux-ci associés aux lettres permettent de repérer les états.

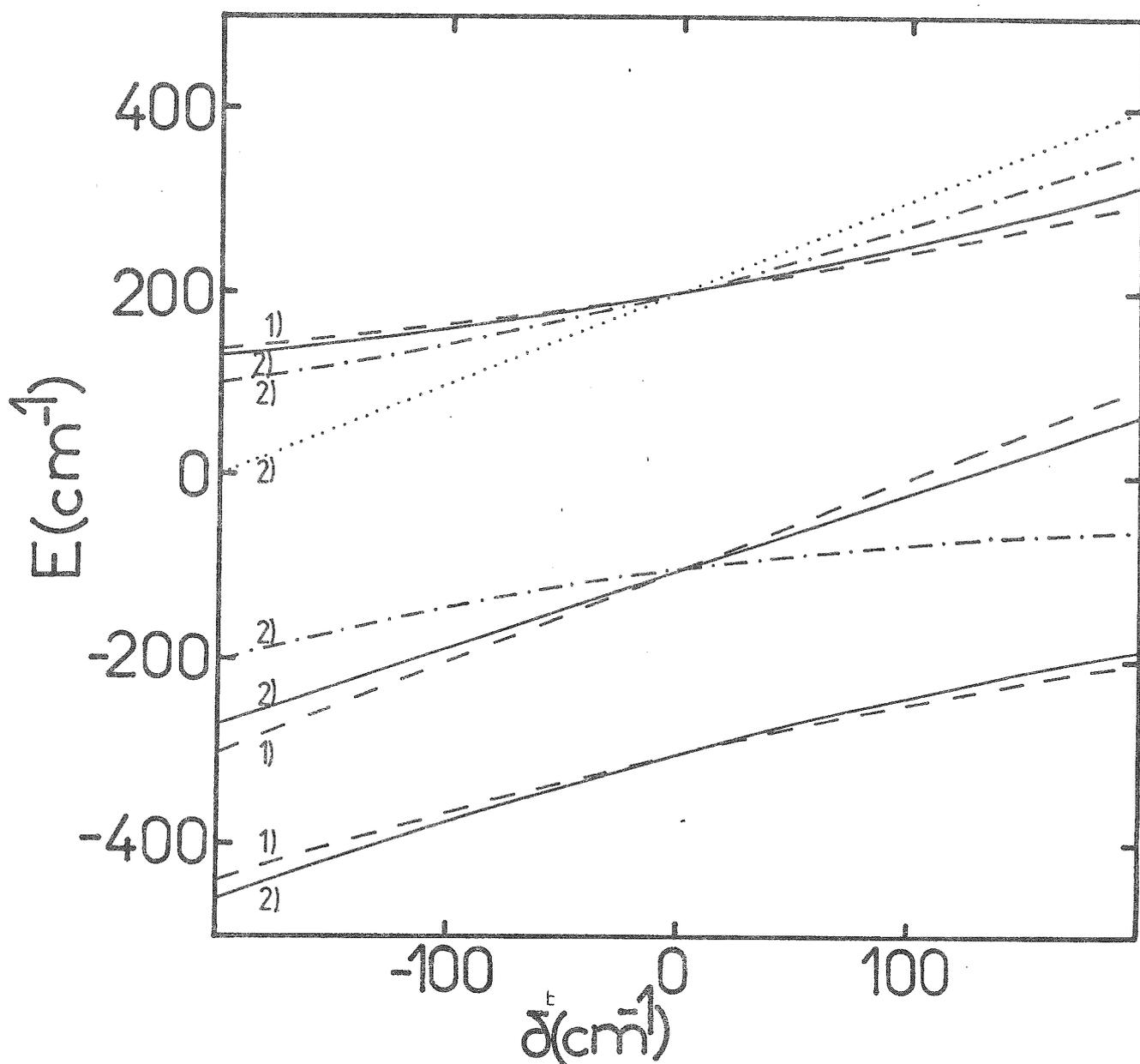
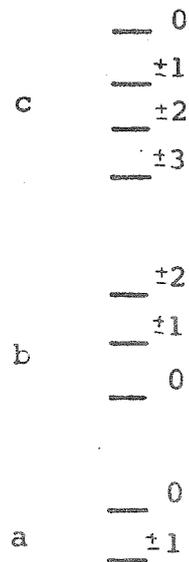


Fig. 30 : Evolution des niveaux d'énergie issus de Γ_5 en fonction du splitting trigonal δ^t pour un couplage spin-orbite de -100 cm^{-1} .

- Les chiffres sur les courbes donnent la dégénérescence du niveau considéré.
- Les valeurs de J_z sont repérées de la façon suivante : -- $J_z = 0$, — $J_z = \pm 1$, -.- $J_z = \pm 2$, ... $J_z = \pm 3$.

Les fonctions d'onde ψ sont repérées d'après la figure 11 et ont la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 \psi_0^a &= k|-1.1\rangle + l|0.0\rangle + k|1.-1\rangle \\
 \psi_0^b &= m|-1.1\rangle - m|1.-1\rangle \\
 \psi_0^c &= p|-1.1\rangle + q|0.0\rangle + p|1.-1\rangle \\
 \psi_1^a &= a|0.1\rangle + b|-1.2\rangle + c|1.0\rangle \\
 \psi_1^b &= d|0.1\rangle + e|-1.2\rangle + f|1.0\rangle \\
 \psi_1^c &= g|0.1\rangle + h|-1.2\rangle + i|1.0\rangle \\
 \psi_2^b &= v|0.2\rangle - s|1.1\rangle \\
 \psi_2^c &= s|0.2\rangle + v|1.1\rangle \\
 \psi_3^c &= |1.2\rangle
 \end{aligned}
 \quad
 \left.
 \begin{aligned}
 & \psi_2^b = v|0.2\rangle + s|1.1\rangle \\
 & \psi_2^c = s|0.2\rangle - v|1.1\rangle
 \end{aligned}
 \right\}
 \begin{aligned}
 & |\delta^t| < |\lambda| \\
 & |\delta^t| > |\lambda|
 \end{aligned}$$

Les fonctions d'onde relatives aux valeurs négatives de $J_z = l_z + S_z$ ont les mêmes composantes, mais sur les vecteurs $|-l_z, -S_z\rangle$. Les états J_z et $-J_z$ ont par ailleurs la même énergie.

La figure 12 montre que, pour $\delta^t > 0$, ψ_0^a est fondamental et $\psi_{\pm 1}^a$ le premier excité ; dans le cas contraire pour $\delta^t < 0$, l'ordre de ces deux niveaux est inversé.

Le calcul de perturbation peut donc être mené dans l'un ou l'autre de ces deux cas. Il est facile, heureusement, à partir des données expérimentales d'éliminer le cas $\delta^t > 0$ car alors, l'opérateur gradient de champ électrique $3(3l_z^2 - l(l+1))$ n'a pas sur le fondamental le signe positif attendu expérimentalement (Cf. tableau 3 page suivante). En outre, si $\delta^t > 0$, le plan et non l'axe \vec{c} sera la position de facile aimantation.

δ^t (cm ⁻¹)	< -73	-73 < 0	0 < 28	+28 < 28	> 28
fondamental	doublet $\psi_{\pm 1}^a$	doublet	singulet ψ_0^a		singulet
signe du GCE sur le doublet	+	+	+		-
signe du GCE sur le singulet	+	-	-		-

Tableau 3 : Signe du gradient de champ électrique en fonction de δ^t pour $\lambda = -100$ cm⁻¹.

Soulignons que cette argumentation est légitime parce que, comme nous l'avons montré expérimentalement, l'origine du gradient de champ électrique est essentiellement ionique.

Nous avons donc, par une méthode de perturbation au premier ordre, calculé la susceptibilité magnétique en tenant compte, pour la détermination des fonctions d'onde perturbées, de tous les niveaux et en supposant que seuls les états ψ_0^a et $\psi_{\pm 1}^a$ sont peuplés pour le calcul des moyennes thermiques : cette approximation reste raisonnable tant que les mesures sont effectuées à $T < 60^\circ\text{K}$ puisque les niveaux les plus proches sont environ 200°K (figure 30) au-dessus de ceux que nous avons pris en compte.

Tous calculs faits, nous obtenons :

$$X_{//} = X_{0//} + \frac{P_{\text{eff} //}^2 \mu_B^2}{3k(T-\theta_{//})} \quad \underline{1.}$$

$$X_{\perp} = X_{0\perp} + \frac{P_{\text{eff} \perp}^2 \mu_B^2}{3k(T-\theta_{\perp})} \quad \underline{2.}$$

$$\text{avec } X_{0//} = 12 \left(\frac{(cf-eb)^2}{E_1^b - E_1^a} + \frac{(ic-hb)^2}{E_1^c - E_1^a} + \frac{2m^2 k^2}{E_0^b - E_0^a} \right) \mu^2$$

$$P_{\text{eff}//}^2 = 2(3x-1)^2, \quad \theta_{//} = \frac{2 x^2 J + \Delta}{3}$$

$$\text{où } x = a^2 + 2 b^2 \text{ et } \Delta = E_0^a - E_1^a.$$

J est la valeur de l'échange défini précédemment dans H_p , les énergies sont exprimées en Kelvin, $X_{0\perp}$, s'écrit sous une forme semblable à $X_{0//}$, mais les numérateurs étant assez compliqués, nous n'avons pas jugé utile de les reproduire ici.

$$\text{En outre, } \theta_{\perp} = - \frac{\Delta - 8J \alpha^2}{6} \text{ et } P_{\text{eff}\perp}^2 = 4(2\alpha - t)^2$$

$$\text{avec, } \alpha = kb + la \frac{\sqrt{6}}{2} + kc \frac{\sqrt{6}}{2}$$

$$t = (ka + lc) \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Les variations des paramètres apparaissant dans les relations 1 et 2 sont portées en fonction de δ^t sur la figure 31 (page suivante) pour $\lambda = -100 \text{ cm}^{-1}$ et $J = -5^\circ\text{K}$. En fait, au lieu de porter $\theta_{//}$ et θ_{\perp} , nous avons tracé leur différence qui permet d'accéder dans notre modèle à δ^t .

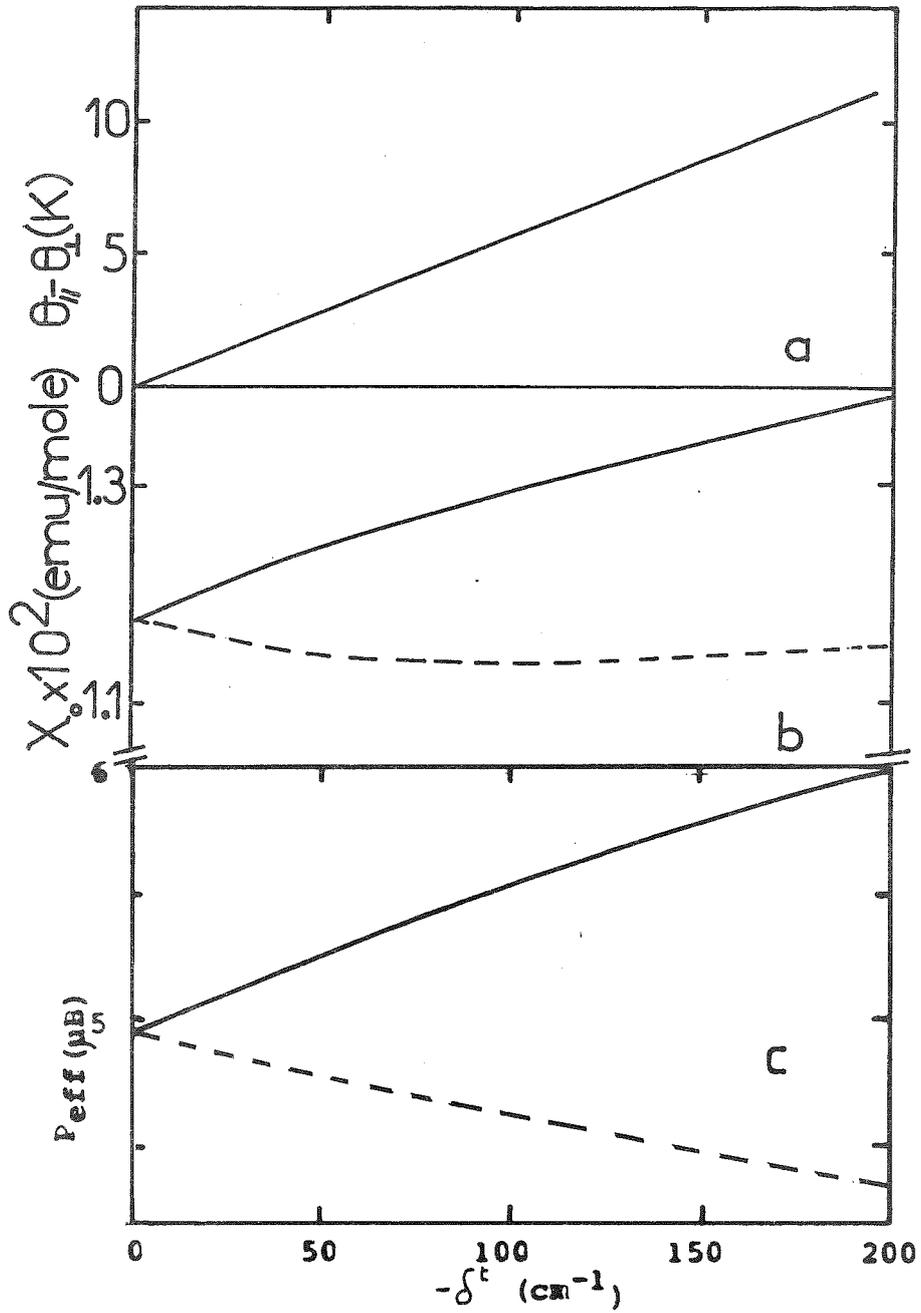


Fig. 31 : Variations théoriques dans un modèle ionique de paramètres définissant les susceptibilités paramagnétiques de Fe^{++} en fonction du champ trigonal δ^t pour un couplage spin-orbite de -100 cm^{-1} et un échange de -5°K (— $\vec{H} \parallel \vec{c}$, --- $\vec{H} \perp \vec{c}$).

- a) Différence des températures de Curie paramagnétique dans les directions \parallel et \perp à \vec{c} .
- b) Susceptibilité de Van Vleck.
- c) Moment paramagnétique.

Si l'on compare les résultats de ce modèle aux résultats expérimentaux de la figure 22, on remarque que toutes les anisotropies sont justifiées qualitativement. Ceci en accord avec le signe du gradient de champ électrique. L'anisotropie de la susceptibilité, indépendante de la température a donc son origine dans le terme de Van Vleck du fer qui est anisotrope. Cependant, l'accord quantitatif est très mauvais parce que le fer dans une matrice métallique ne peut pas être considéré comme ionique.

Intéressons-nous maintenant à la différence $\theta_{//} - \theta_{\perp}$. Nous avons :

$$\theta_{//} - \theta_{\perp} = \frac{\Delta}{2} + \left(\frac{2}{3} x^2 - \frac{4}{3} \alpha^2 \right) J \quad \underline{3.}$$

et à la valeur moyenne :

$$\bar{\theta} = \frac{\theta_{//} + 2\theta_{\perp}}{3} = \frac{(2 x^2 + 8 \alpha^2) J}{9} \quad \underline{4.}$$

Le coefficient de J dans 3. est positif tant que $\delta^t < 0$ (et nous sommes bien dans ce cas conformément au signe du GCE). En confrontant 3. et 4., nous en déduisons que $\theta_{//} - \theta_{\perp}$ croît quand $\bar{\theta}$ croît. Bien que les mesures de θ soient délicates, comme nous l'avons déjà souligné, c'est la tendance que l'on observe expérimentalement (figure 6). La relation 3. doit nous permettre d'évaluer Δ , puis la figure 12 le splitting trigonal δ^t . Il faut cependant être très prudent dans cette démarche car le modèle proposé n'est que qualitatif. Cependant, on peut éliminer l'influence des coefficients x et α en se plaçant vers $J \approx 0$, c'est à dire $\bar{\theta} \approx 0$. On a alors $\theta_{//} - \theta_{\perp} \approx \frac{\Delta}{2}$. Ce qui nous donne (figure 22) $\Delta \approx 20^\circ\text{K}$, soit $\delta^t \approx -170 \text{ cm}^{-1}$, d'après la figure 30.

L'anisotropie relative de P_{eff} mesurée expérimentalement est d'environ 20 %. Si l'on admet une même anisotropie relative pour le modèle ionique, on trouve $\delta^t \approx -130 \text{ cm}^{-1}$.

Voyons maintenant quelles sont les conséquences de cette valeur du splitting trigonal sur le splitting quadrupolaire. La figure 32 montre la variation de ce dernier sur le fondamental en fonction de δ^t .

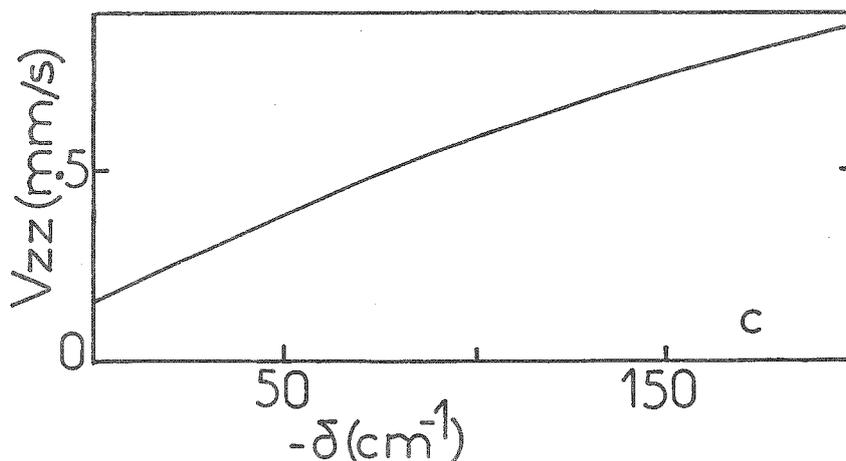


Fig. 32 : Variation à 0 Kelvin du gradient de champ électrique en fonction du splitting trigonal en supposant (27) que $V_{zz} = 1.5$ mm/s quand $\delta \gg \lambda$.

Le splitting quadrupolaire à 40°K vaut : +.49 mm/s. En assimilant cette valeur à celle à 0 Kelvin, nous trouvons d'après la figure 32 $\delta^t = - 100^\circ\text{K}$. Cette approximation n'est pas mauvaise. La figure 33 montre l'ajustement des dépendances thermiques, théoriques et expérimentales pour $\delta^t = - 120^\circ\text{K}$. La dépendance est très faible, sauf à basse température ($T < 30^\circ\text{K}$), parce que le doublet et le singulet contribuent très différemment au gradient de champ électrique. Ensuite, les effets des différents niveaux se compensent, ce qui se traduit par une certaine stabilité du gce. L'accord quantitatif du modèle ionique avec l'expérience surprend en regard de la situation observée pour la susceptibilité.

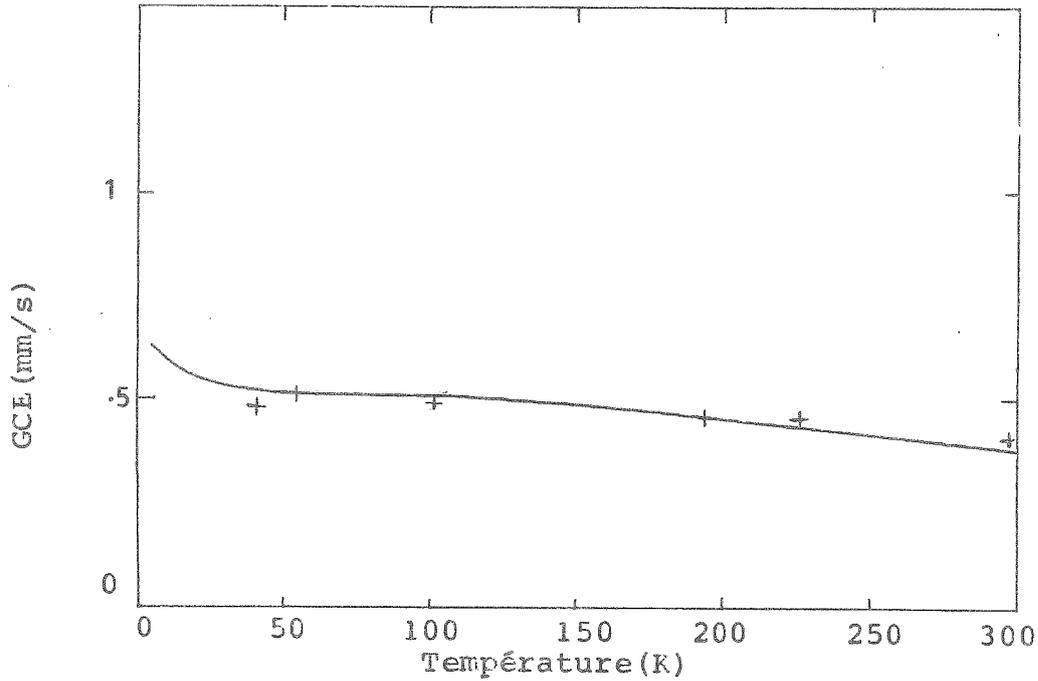


Fig. 33 : Ajustement de la variation thermique du gradient de champ électrique pour $\delta^{\ddagger} = -130^{\circ}\text{K}$ avec l'expérience (+).

Il faut cependant remarquer que le GCE ne met en jeu que des grandeurs orbitales alors que la susceptibilité fait aussi participer le spin ; on peut donc en conclure que les orbitales sont restées proches de leur symétrie ionique, alors que le spin a été fortement modifié par son interaction avec les électrons de conduction. C'est ce que nous allons étudier maintenant.

2° Justification de la réduction du moment paramagnétique

Lorsque le taux de lacunes est supérieur à 4.5 %, la matrice de NiS est dans le même état métallique que celui qui caractérise la phase haute température des échantillons de NiS présentant la transition semimétal-métal (3).

Les phases haute température de ces deux types d'échantillon sont donc identiques : le nickel est paramagnétique de Pauli métallique, le fer paramagnétique de Curie-Weiss.

L'explication de la réduction du moment paramagnétique, que nous avons développée au §III.B de ce chapitre, s'applique donc ici. Aussi n'en reprendrons-nous que les grandes lignes.

L'interaction entre électrons de l'impureté et ceux de conduction de la matrice crée un état lié virtuel sur l'impureté dont le moment, par rapport à sa valeur ionique, peut être considérablement réduit comme l'a montré Anderson (11).

3° Conclusion concernant la phase haute température

Nous nous intéressons à l'état du fer dans la matrice de nickel métallique. Ces conclusions concernent donc aussi bien le fer paramagnétique dans une matrice qui est toujours métallique que le fer dans une matrice présentant la transition métal-semimétal à une température où la matrice est métallique.

- Le fer est paramagnétique de Curie-Weiss
- L'anisotropie de la susceptibilité est qualitativement en accord avec celle de l'ion fer-ferreux en champ trigonal lorsque le doublet orbital est fondamental ($\delta^t < 0$).

- Le moment ionique est fortement réduit par interaction des électrons d du fer avec ceux de la matrice comme le prévoit le modèle de Friedel-Anderson.

Il est intéressant de noter que malgré l'écart à la situation ionique, les propriétés d'anisotropie du fer sont encore gouvernées qualitativement par celles de l'ion Fe^{++} .

ii) Phase basse température

Elle diffère fondamentalement de la phase basse température des échantillons présentant la transition métal-semimétal puisque le champ hyperfin sur le nickel est nul et qu'il est réparti sur le fer entre 0 et 130 koe.

En outre, à la transition, ni la susceptibilité ni la résistivité ne marquent de discontinuité comme dans le cas de la transition métal-semimétal de NiS.

La phase basse température est donc caractérisée :

- 1) par le nickel dont l'état ne présente pas de différences mesurables avec la phase haute température, il est resté métallique paramagnétique de Pauli ;
- 2) par le fer qui s'est ordonné au-moins en partie, c'est cet ordre que nous allons essayer de préciser.

Notre démarche sera la suivante : l'effet Mössbauer nous permettra de construire un modèle grossier de cet ordre, puis nous le confronterons et l'affinerons avec les autres résultats expérimentaux.

La similitude des spectres à 1.6 K et 4.2 K montre que les champs hyperfins n'évoluent plus entre ces deux températures ce qui signifie que les moments magnétiques sur leurs sites respectifs ont atteint leur valeur à 0°K, la distribution des champs hyperfins traduit donc une distribution du moment. Bien entendu pour les sites à champ hyperfin très faible, il n'est pas possible de dire maintenant si l'échange ou le moment est nul. Cependant l'étude des concentrations inférieures à 2 % de fer, nous a montré qu'à basse température, le moment était nul (état Kondo).

Il est donc raisonnable de penser que les impuretés isolées dans cette matrice sont dans un état Kondo à basse température et ont une température Kondo supérieure à T_0 , tandis que ceux ayant au-moins un voisin de fer, portent un moment.

Enfin, la comparaison (Fig. 25b) des spectres pour les directions des rayons γ parallèle et perpendiculaire à \vec{c} montre que la zone externe des spectres est intense lorsque les γ sont parallèles à \vec{c} . Ceci est une preuve directe que l'orientation des moments magnétiques se fait préférentiellement selon \vec{c} puisque dans ce cas, les raies externes du spectre hyperfin sont deux fois plus intenses que pour la direction perpendiculaire.

Sans affirmer que nous avons affaire à un verre de spin habituel (1 à 4), nous devons remarquer que la distribution de moments et d'échanges sur les sites de la phase ordonnée conduit à une distribution des excitations magnétiques qui rappelle fortement la situation des verres de spin (29).

Examinons quelles sont les conséquences d'une distribution des excitations que, pour simplifier, nous prendrons constante entre 0 et E_0 , et nulle ailleurs. On en déduit :

$$C_{\text{mag}} = N_{\text{K}} k \times \int_0^1 \frac{x'^2 dx'}{T^{*2} \text{ch}^2(x'/T^*)}$$

où $T^* = kT/E_0$.

Cette fonction est représentée figure 34 et a bien l'allure de la courbe expérimentale de la figure 27.

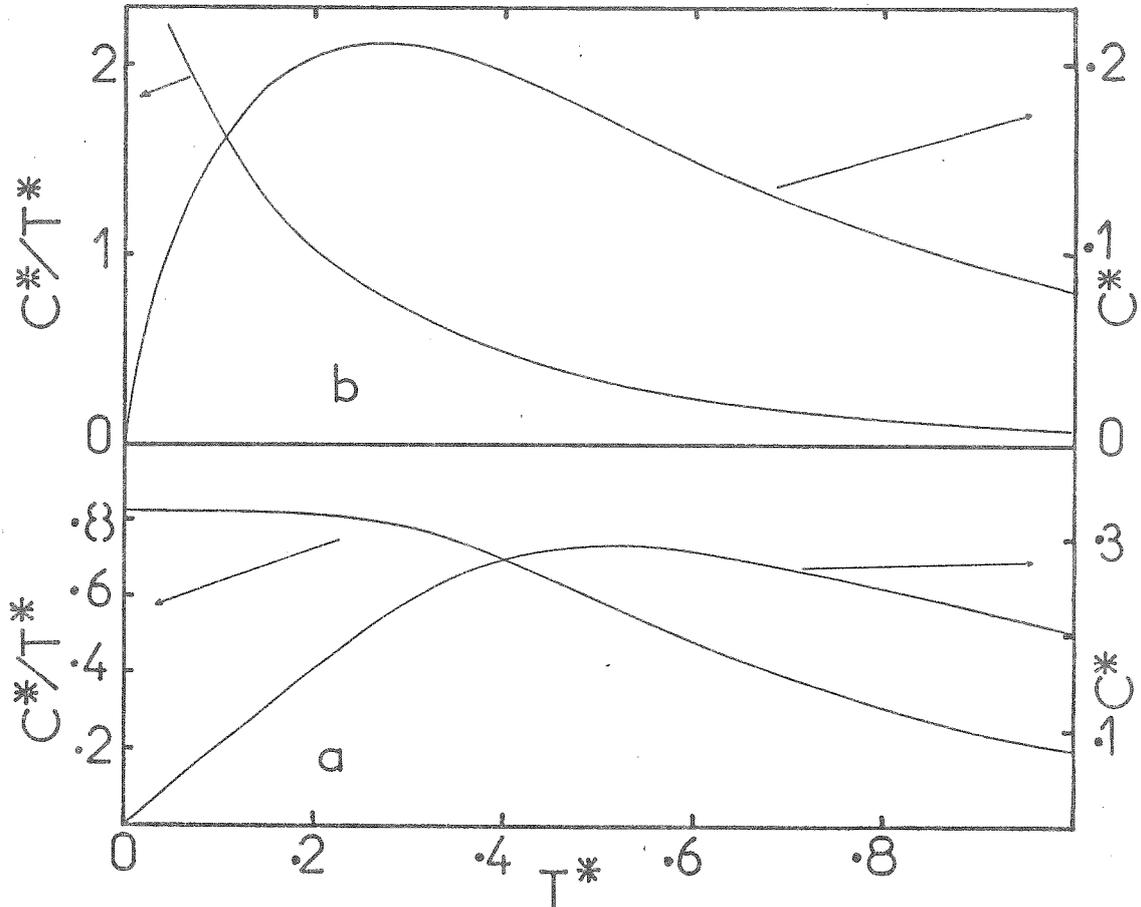


Fig. 34 : Chaleur spécifique théorique réduite $C^* = \frac{C}{Nk\alpha}$ en fonction de la température réduite $T^* = kT/E$.

- a) Avec une densité d'excitation constante entre 0 et 6°
- b) Avec des densités de champ et de moments constantes et non corrélées.

Si l'on prend $kT_g \approx \sqrt{\langle E^2 \rangle}$ et que l'on se place à $T \ll T_g$, on trouve alors :

$$\frac{C_{\text{mag}}}{T} = \frac{Nk\pi^2}{12\sqrt{3}T_g} \quad \underline{5.}$$

avec $\alpha = 0.03$, $T_g = 5 \text{ K}$, la relation précédente nous donne :

$$\frac{C_{\text{mag}}}{T} = 24 \text{ mJ/mole K}^2.$$

Cette valeur est trop forte parce que tous les atomes de fer ne sont pas magnétiques. En se basant sur le résultat obtenu pour $x = 4.5 \%$ où 40% du fer est magnétique, on en déduit en linéarisant, que pour $x = 3 \%$, $27 \pm 7 \%$ du fer est magnétique, d'où :

$$\frac{C_{\text{mag}}}{T} = 7 \text{ mJ/mole K}^2$$

ce qui, compte-tenu des incertitudes (7%) et des approximations faites, est en bon accord avec l'expérience (8 mJ/mole K^2). Par ailleurs, un calcul statistique à l'ordre zéro, pour $x = 3 \%$, montre que 21% des atomes de fer ont un voisin ou plus de leur espèce. Cette relative concordance avec la proportion de fer magnétique conforte l'hypothèse du magnétisme des seuls atomes non isolés.

L'excès de chaleur spécifique linéaire à basse température s'interprète donc à partir d'une densité constante d'excitations magnétiques résultant de la distribution de champs et de moments (notons que la forme de cette densité, dans la limite où elle ne s'écarte pas trop de sa valeur moyenne influe peu sur la courbe de chaleur spécifique).

Nous allons maintenant chercher à préciser l'origine de cette distribution. Elle peut être due soit à une distribution de moments ou de champs, soit les deux simultanément. Les résultats sur l'effet Mössbauer qui montrent une distribution de moment, éliminent la possibilité d'une répartition de champ seule.

Intéressons-nous à la dernière hypothèse avec des distributions de champ et de moment uniformes entre 0 et une valeur limite, et nulles ailleurs. Si, de plus, ces variables sont indépendantes, on obtient pour une densité d'énergie $g(E) = \frac{1}{E_0} \ln \frac{E_0}{E}$ entre 0 et E_0 et nulle ailleurs, avec $E_0 = \mu_0 H_0 \cdot \mu_0$ et H_0 étant les bornes supérieures des distributions de moment et de champ.

La chaleur spécifique magnétique vaut alors :

$$C_{\text{mag}} = N x k \int_0^1 - \frac{(x'/T^*)^2 \ln x' dx'}{ch^2 (x'/T^*)}$$

Cette fonction est représentée sur la figure 34b, elle ne correspond pas à l'expérience ; ceci est essentiellement dû à la divergence de $g(E)$ aux faibles énergies.

On peut éliminer cette divergence par l'introduction d'une corrélation telle que les forts moments voient surtout de faibles champs d'échange. Cette hypothèse est peu réaliste. En effet, si le champ est faible, l'impureté aura plutôt tendance à se trouver dans un état Kondo et donc à ne pas avoir du tout de moment. En outre, elle est en contradiction avec les mesures de susceptibilité. En effet, en admettant une densité d'énergie constante, dans les mêmes hypothèses que pour l'établissement de la relation 5. et en supposant que l'on a dans la direction parallèle à c des spins Ising, on trouve :

$$\chi_{// \text{ mole}} = \frac{N_X \mu^2}{\sqrt{3} kT_g}$$

μ étant le moment porté par atome de fer, or les atomes de fer participant le plus à la susceptibilité sont ceux qui sont en faible champ, si la corrélation supposée est juste, ils ont donc un grand moment.

On peut tenter d'évaluer le moment maximum sur le fer à partir de P_{eff}^2 tiré de la susceptibilité, c'est une valeur moyenne qui nous est donnée. En supposant une densité uniforme des valeurs du spin jusqu'à S_0 , avec $P_{\text{eff}} = 2$, on en tire $S_0 \approx 1.1$ en prenant $P_{\text{eff}}^2 = g^2 S(S+1)$, d'où :

$$\mu = g S_0 \mu_B.$$

En fait, vu la forme choisie de la distribution, S_0 peut être considéré comme une borne inférieure des grandes valeurs de S .

On en tire alors $X_{//} \approx 6.2 \cdot 10^{-3}$ uem/mole alors que la valeur mesurée est de $6.4 \cdot 10^{-4}$ uem/mole après soustraction de la contribution de la matrice.

Cet écart d'un ordre de grandeur confirme la fausseté de l'hypothèse de départ qui tend à renforcer la susceptibilité bien que le modèle d'Ising la sous-estime.

En résumé, l'hypothèse des forts moments corrélés aux faibles champs n'est pas crédible pour deux raisons :

1) en l'absence de voisins magnétiques (pas d'échange), l'ion se trouve dans la situation des alliages Kondo, donc sans moment propre ;

2) le renforcement attendu de la susceptibilité à basse température n'est pas observé.

La divergence de $g(E)$ peut cependant être levée en admettant, comme Binder ⁽²⁹⁾ l'a montré, que la densité de sites en champ nul est nulle pour un système Heisenberg ; ou encore Anderson ⁽³⁰⁾ qui prévoit que cette densité tend linéairement vers zéro même pour un système Ising et qu'elle est nulle sur un intervalle fini près de zéro pour un système de spins vectoriels.

On peut alors schématiser à l'extrême la situation de la façon suivante pour NiFeS. Les moments du fer sont distribués en valeurs et placés dans un champ constant en amplitude. Ceci, pour toutes les raisons précédemment énoncées, est sûrement plus près de la réalité que l'image habituelle d'un moment constant placé dans une distribution de champ allant jusqu'à zéro.

Intéressons-nous maintenant aux effets dus à l'anisotropie. Ils sont de plusieurs sortes, tout d'abord comme nous l'avons déjà dit, les spectres Mössbauer traduisent une direction préférentielle des spins selon l'axe \vec{c} en accord avec l'anisotropie mise en évidence dans la phase haute température, ensuite les dépendances thermiques des susceptibilités parallèle et perpen-

diculaire à \vec{c} rappellent au-moins dans le cas des alliages les plus concentrés les susceptibilités parallèle et perpendiculaire d'un antiferromagnétique. Enfin, les courbes d'aimantation en champ fort (figure 5) traduisent elles aussi une anisotropie, il en est de même pour les aimantations thermorémanentes.

On doit distinguer deux types d'échantillons : les plus concentrés en fer (~5 %) où la dépendance thermique de la susceptibilité (figure 19c) et les courbes en champ fort (figure 23b) rappellent le comportement d'un antiferromagnétique et ceux (2 à 3 % de fer) dont la susceptibilité parallèle à c se rapproche de celle des verres de spin (figure 20).

- Echantillons les plus concentrés

Dans ce cas cependant, la susceptibilité parallèle à \vec{c} à zéro K vaut le tiers de celle perpendiculaire à \vec{c} (après soustraction des contributions constantes tirées des courbes de la phase paramagnétique). Cet écart par rapport à un antiferromagnétique classique pourrait s'interpréter par une dispersion de la direction des spins autour de l'axe c , mais alors la susceptibilité perpendiculaire à \vec{c} devrait elle aussi décroître avec la température, or nous observons le contraire. Nous proposons de mettre ce comportement sur le compte des impuretés isolées qui ne se bloquent pas et se mettent dans un état Kondo à basse température.

En supposant que ces impuretés se comportent comme celles de la figure 19a(5 ‰ de fer) et qu'elles représentent environ 60 % du total des impuretés comme le suggèrent les spectres Mössbauer, on explique alors bien la remontée de X_{\perp} qui est de l'ordre de 10^{-6} uem/g (figure 19c) mais mal l'excès de X_{\parallel} qui est de $4.5 \cdot 10^{-6}$ uem/g alors que les impuretés non bloquées ne peuvent fournir que $2.2 \cdot 10^{-6}$ uem/g dans la direction parallèle à \vec{c} .

Ce calcul est évidemment entâché de grosses incertitudes absolues, notamment en raison de l'utilisation des concentrations et de la comparaison des susceptibilités d'échantillons différents. Cependant, il n'y a aucune raison pour que les erreurs dépendent de la direction.

Aussi revenons à l'idée d'une dispersion de la direction de facile aimantation.

Etant donné la concentration de fer, il est évident que dans la plupart des cas, un atome de fer interagissant avec d'autres, n'aura pas un environnement respectant la symétrie axiale du réseau. Dans ces conditions, il y aura une dispersion de l'anisotropie en amplitude et en direction qui donnera lieu à une dispersion de la direction des spins. La susceptibilité parallèle sera alors renforcée et la perpendiculaire diminuée.

Avec une dispersion moyenne de 14° , les erreurs relatives sont les mêmes dans les deux directions. Il manque dans les deux cas 66 % de la contribution des sites qui ne se bloquent pas.

Si l'on admet 20 % d'incertitude sur les concentrations, 10 % sur les susceptibilités et 10 % sur la proportion de sites non bloqués, on arrive à 60 %. Il est cependant peu probable que pour chacune de ces opérations, nous soyons dans le cas le plus défavorable.

Il est plus raisonnable de penser que la contribution des sites non bloqués est plus forte dans l'échantillon de la figure 19c que dans celui de la figure 19a. Nous n'en avons cependant pas la justification.

Nous avons appliqué la même analyse à un échantillon contenant 4.5 % de fer et transitant à 35°K , l'accord est meilleur et la dispersion moyenne des spins plus faible, ce qui est satisfaisant puisque la concentration de fer a augmenté.

Les courbes d'aimantation en champ intense de la figure 23b montrent elles aussi une anisotropie du comportement. Mais, faute d'un modèle de verre de spin anisotrope utilisable en fort champ, c'est à dire n'admettant pas la rigidité des champs d'échange, il est difficile d'interpréter ces courbes.

Tout d'abord, nous allons essayer d'en tirer l'énergie d'anisotropie, celle-ci étant égale à la différence des aires sous les deux courbes jusqu'à la saturation. Cette dernière n'étant pas atteinte à 150 koe, nous extrapolons linéairement ces courbes jusqu'à la saturation ($M_S = 6.3$ uem/g en prenant $S = 1$) après avoir enlevé la contribution de la matrice supposée elle aussi linéaire. L'anisotropie ainsi mesurée est de 3.5 K par atome de fer, ce qui est faible par rapport aux 20°K que donnaient les mesures dans la phase haute température. Il est évident que les hypothèses qui ont permis le calcul de l'énergie d'anisotropie sont grossières dans les deux cas et les résultats obtenus ne donnent donc qu'un ordre de grandeur. Enfin, cette énergie peut changer avec la température. L'existence autour de 75 koe d'une zone où l'aimantation parallèle à \vec{c} varie rapidement, peut s'interpréter par une transition de type métamagnétique ou spin flop concernant les sites bloqués. Dans le premier cas, on s'attend à ce que la susceptibilité différentielle (dérivée de l'aimantation par rapport au champ) soit la même avant et après la transition et demeure plus faible que la susceptibilité différentielle perpendiculaire. Dans le deuxième cas, la susceptibilité différentielle parallèle sera plus faible avant qu'après la transition où elle deviendra supérieure à la susceptibilité perpendiculaire et presque égale dans le cas où l'échange est nettement supérieur à l'anisotropie. Pour séparer avec certitude ces deux cas, il faudrait connaître le comportement des impuretés de type Kondo en champ fort afin de la soustraire de courbes d'aimantation globales. Enfin, si nous comparons la température d'ordre qui est de 35°K pour cet échantillon à l'énergie d'anisotropie $K_A = 3.5^\circ\text{K}$, nous penchons pour une transition du type spin flop. En prenant $g S \mu_B H_e \approx k T_g$ et $g S \mu_B H_a = 2 K_A$, on

en tire le champ de spin flop $H_{sf} = \left((2 H_e - H_A) H_a \right)^{\frac{1}{2}} \approx 100$ koe. L'ordre de grandeur est correct, cependant cet accord est trompeur : il est toujours difficile de relier précisément la température d'ordre au champ d'échange ; l'énergie d'anisotropie qui conduit au champ d'anisotropie est déduite d'extrapolations, qui rendent sa valeur incertaine et même si ce n'était pas le cas, rien ne prouve que les sites responsables du spin flop subissent une anisotropie égale à sa valeur moyenne.

Enfin, dans un champ de 10 koe, l'aimantation thermorémanente parallèle à c est très faible ($3 \cdot 10^{-4}$ uem/g). Dans la direction perpendiculaire, elle est non mesurable. Ce résultat confirme le fait que l'ordre dans ce type d'échantillon est voisin de l'antiferromagnétisme.

- Echantillons les moins concentrés (2 % de fer)

L'anisotropie des aimantations à 1.6 Kelvin est faible aux champs inférieurs à 5 koe et une analyse telle que celle que nous avons faite précédemment ne peut expliquer ces courbes essentiellement parce que le sens de la dépendance thermique de l'aimantation perpendiculaire à \vec{c} ne peut plus être expliquée. Les aimantations thermorémanentes et isothermes sont mesurables bien que faibles ($\sim 10^{-3}$ uem/g à 10 koe, figure 24). Elles conduisent dans le modèle de grain fin de Néel à des "grains" contenant $3 \cdot 10^6$ atomes, ce qui est mille fois supérieur au cas Au Fe. Ceci s'explique bien qualitativement car l'anisotropie d'axe \vec{c} commune à tous les atomes favorise des grains plus grands que ne pouvait le faire une anisotropie locale.

Enfin, le pic de susceptibilité dans la direction parallèle à c diminue quand le champ de mesure croît. Tous ces résultats sont loin d'un comportement antiferromagnétique classique, aussi avons-nous essayé de décrire ce système comme un verre de spin anisotrope. Ghatak et Sherrington (31), en

reprenant le travail d'Anderson, ont montré que dans le cas de spin Ising, en tenant compte de l'anisotropie, on pouvait aboutir à l'absence de pic de susceptibilité dans la direction perpendiculaire à c l'anisotropie de susceptibilité aux faibles champs à basse température, dépendant du rapport de l'anisotropie à la largeur de la distribution d'échange. Ce modèle, bien que très schématique conduit qualitativement aux résultats observés.

D'un autre côté Aharony (32) a montré qu'un verre de spin anisotrope devait présenter une transition de spin flop que nous pouvons assimiler au point d'inflexion sur la courbe d'aimantation parallèle. Le diagramme de phase qu'il obtient théoriquement est en bon accord avec le nôtre (figure 35).

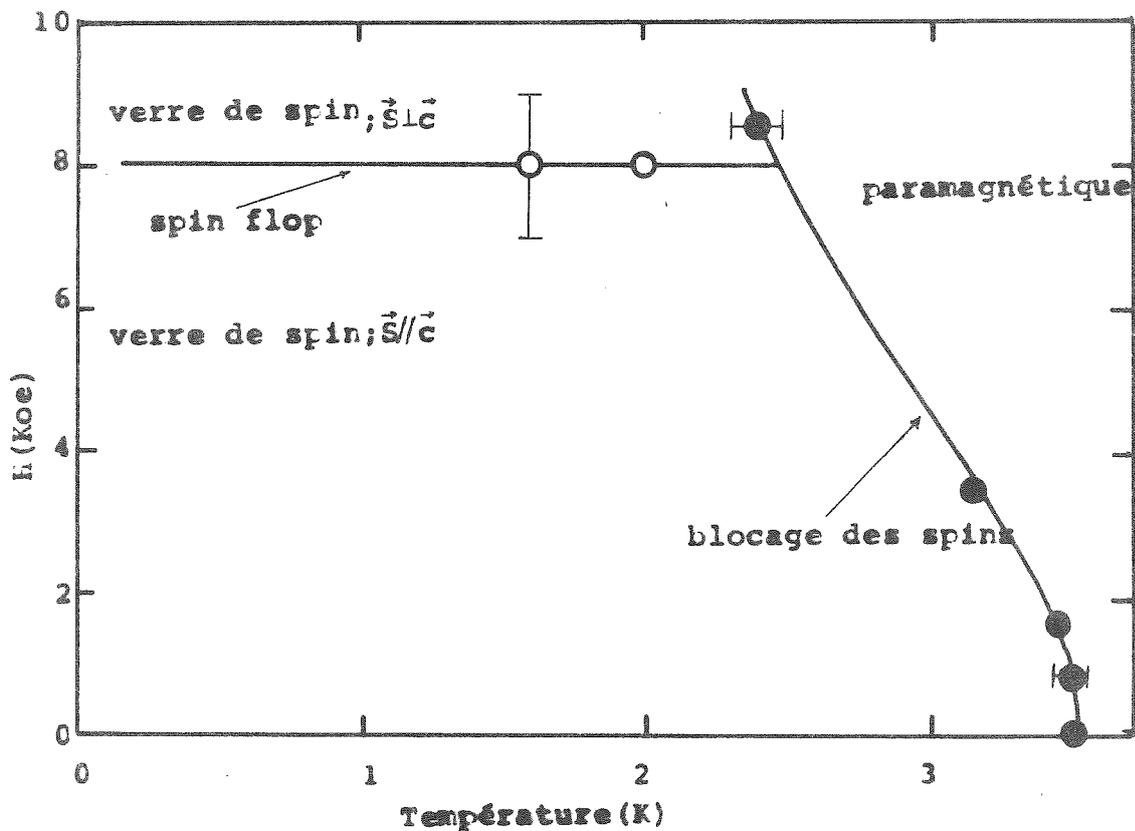


Fig. 35 : Diagramme de phase d'un verre de spin à anisotropie axiale
 $(\text{Fe}_{.03} \text{Ni}_{.97})_{.95} \text{S}$

Pour finir, nous allons déterminer l'énergie d'anisotropie moyenne d'un ion de la même façon que dans les échantillons les plus concentrés, et en déduire de la même façon le champ de spin flop (figure 23).

L'énergie d'anisotropie ainsi déterminée vaut 0.12 K par ion alors que d'après la phase haute température, on avait $\theta_{//} - \theta_{\perp} = 3 \cdot K$. La température d'ordre est de $3.5^{\circ}K$. On en déduit le champ de spin flop $H_{sf} = 9.5 \text{ KOe}$ alors que nous mesurons 8 koe.

Il est remarquable qu'une analyse aussi grossière donne le bon ordre de grandeur pour les champs de spin flop aussi bien pour les échantillons presque antiferromagnétiques que pour ceux qui se rapprochent des verres de spin.

c) Conclusion concernant la phase basse température (matrices métalliques)

Nos résultats expérimentaux laissent l'image suivante de la phase basse température :

- 1) Les atomes de nickel ne sont pas magnétiques (pas de champ hyperfin)
- 2) Une partie des atomes de fer n'est pas magnétique par analogie avec les faibles concentrations, nous avons attribué ce comportement aux atomes isolés qui sont dans un état Kondo.
- 3) L'autre partie des atomes de fer est magnétique. Elle s'ordonne et donne lieu à une distribution de la valeur des moments magnétiques sur les sites et probablement à une distribution d'échange bien que nous ne l'ayons pas montré directement. Ceci a pour conséquence une distribution des excitations magnétiques qui se traduisent par un terme linéaire supplémentaire dans la chaleur spécifique.

L'anisotropie à un ion tend à orienter les moments selon l'axe \vec{c} , ce qui donne naissance pour les concentrations les plus faibles (2 %) à un verre de spin anisotrope et pour les plus fortes concentrations, à un système pratiquement antiferromagnétique. De toute façon, l'anisotropie introduit des comportements rappelant ceux d'un antiferromagnétique.

G. Synthèse du chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons étudié les impuretés de fer dans NiS pour des concentrations variant entre 1‰ et 5 %. Nous avons observé quatre comportements typiques pour le fer selon la température et la matrice métallique ou semi-métallique dans laquelle il est inclus (figure 36).

Quand la matrice est semi-métallique, le fer est ordonné antiferromagnétiquement selon l'axe \vec{c} et son spin est voisin de la valeur ionique. Quand la matrice est métallique, au-dessus d'une certaine température le fer est paramagnétique de Curie-Weiss. Son moment est réduit par interaction avec les électrons de la matrice (Friedel et Anderson). L'anisotropie de ses propriétés est qualitativement conforme à celle de l'ion ferreux.

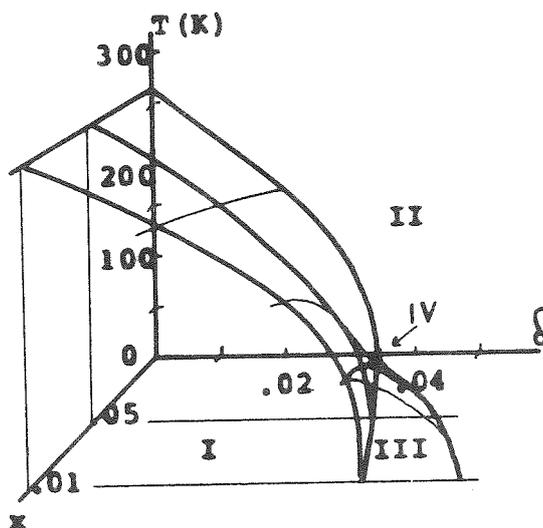


Fig. 36 : Diagramme de phase pour $(Fe_x Ni_{1-x})_{1-\delta} S$:

- I Le Fer et le Nickel ont leurs moments ordonnés antiferromagnétiquement.
- II Le Nickel est paramagnétique de Pauli et le Fer de Curie-Weiss.
- III Le Nickel est paramagnétique de Pauli mais les moments de Fer sont partiellement ordonnés.
- IV Le Nickel est métallique paramagnétique de Pauli, tout le fer est dans un état Kondo.

Aux faibles concentrations et basses températures, le fer est dans un état Kondo. A plus forte concentration, une partie de ce fer s'ordonne pour donner lieu à un ordre verre de spin anisotrope, puis antiferromagnétique dilué, dans ces deux derniers cas, les moments sont réduits et variables selon les sites.

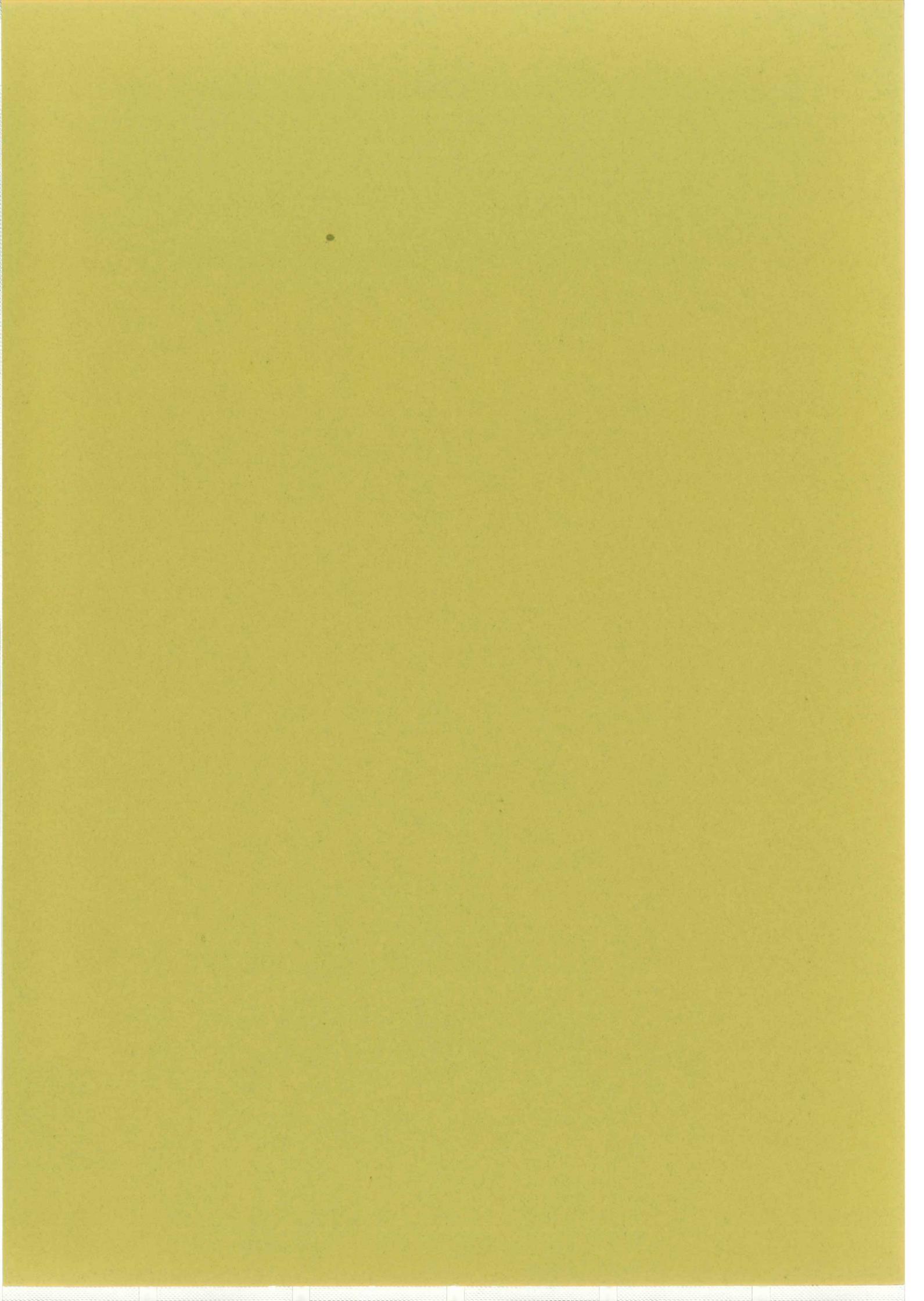
Cet alliage n'est sans doute pas le mieux adapté à l'étude des verres de spin anisotropes à cause de la dispersion des valeurs du spin et de l'existence simultanée de fer magnétique et de fer Kondo qui compliquent sérieusement l'analyse expérimentale. De tels inconvénients seraient éliminés dans le cas d'alliages de terres rares ⁽³³⁾ tels que YR ou LaR où R est une terre rare.

En revanche, ce matériau est très intéressant par la variété des situations magnétiques qu'il provoque.

REFERENCES

1. D. LUNDQVIST, Akiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 24 (1947) 22.
2. G. KULLERUD, R.A. YUND, J. Petrology 3 (1962) 126.
3. R. BRUSETTI, Transitions de phases électroniques dans le monosulfure de nickel, Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1978).
4. G. FOURCAUDOT, R. BRUSETTI, J. MERCIER, J. Cryst. Growth 35 (1976) 139.
5. A.F. ANDRESEN, P. TORBO, Acta Chemica Scandinavia 21 (1967) 2841.
6. J.T. SPARKS, T. KOMOTO, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 752.
7. J. FINK, G. CZJZEK, H. SCHIMDT, K. RUEBENBAUER, J.M.D. COEY, R. BRUSETTI, J. de Physique C6-35 (1974) 675.
8. J.M.D. COEY, H. ROUX-BUISSON, R. BRUSETTI, J. de Physique C4-1 (1976) 37.
9. Idem.
10. R. BENOIT, Annales de Physique (1954).
11. P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124.1 (1961) 41.
12. P. HAEN, J. TEIXEIRA, Rev. de Physique Appliquée 9 (1974) 879.
13. P. ALLOUL, J. BERNIER, Annales de Physique 8 (1973-74) 170.
14. J. KONDO, Prog. Theoret. Phys. 32 (1964) 37.
15. A.A. ABRIKOSOV, Physics 2 (1965) 21.
16. Cf. 13.
17. K. YOSIDA, Proc. of L.T. 12, (1971) 665.
18. J.R. SCHRIEFFER et P. WOLF, Phys. Rev. 149 (1966) 491.
19. A. BLANDIN, J. de Physique 39-C6 (1978) 1527.
20. J. SOULETIE, J. de Physique 39-C2 (1978) 3.
21. J.A. MYDOSH, J. Magn. Magn. Mat. 7 (1978) 237.
22. N.N. GREENWOOD, T.C. GIBB, Mössbauer Spectroscopy, Chapman et Hall, London (1971).
23. G. CZJZEK, Communication personnelle.

24. J.M.D. COEY, H. ROUX-BUISSON, A. CHAMBEROD, Solid State Comm. 13 (1973) 43.
voir aussi J.R. GOSSELIN, M.G. TOWNSEND, R.L. TREMBLAY, L.G. RIPLEY et
D.W. CARSON, J. Phys. C6 (1973) 1661.
 25. R. BACHMAN, F.J. DI SALVO, T.H. GEBALLE, R.L. GREENE, R.E. HOWARD, C.N. KING,
H.C. KIRSCH, K.N. LEE, R.E. SCHWALL, H.U. THOMAS, R.B. ZUBECK, Rev. Sci.
Inst. 43 (1972) 205.
 26. H. ROUX-BUISSON, J.M.D. COEY, P. HAEN, A.I.P. Conf., Proc. 24 (1975) 57.
 27. F. VARRET, F. HARTMANN, Ann. Physique 3 (1968) 157.
 28. F. VARRET, J. de Physique 37-C6 (1976) 437.
 29. K. BINDER, J. de Physique 39-C6 (1978) 1527.
 30. P.W. ANDERSON, J.A.P. 49 (3) (1978) 1599.
 31. S. GHATAK et D. SHERRINGTON, J. Phys. C10 (1977) 1.
 32. A. AHARONY, Phys. Rev. B18 (1978) 3328.
 33. F.F. BRUSS, Diplomarbeit Universität libre de Berlin (1979).
-



5

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

VI. CONCLUSIONS

Malgré les situations les plus diverses dans lesquelles nous avons étudié le fer dans les sulfures $(\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x})_{1-\delta}\text{S}$, il a toujours présenté les propriétés magnétiques d'un moment localisé, jusqu'au point de se placer dans un état simili Kondo dans le cas des faibles concentrations.

La localisation du moment magnétique du fer est la caractéristique la plus générale de son comportement dans le système FeNiS.

En entrant plus dans les détails, nous avons montré que la variation d'entropie à la transition est principalement due au réseau et au changement des interactions d'échange.

L'état électronique du fer change peu à cette transition. Nous avons présenté un modèle qualitatif où les propriétés de transport sont gouvernées par l'état électronique du soufre en présence de lacunes qui donne ainsi lieu à une bande d'impuretés.

Finalement, la transition α n'est pas une transition isolant-métal avec délocalisation des électrons d comme il était généralement admis jusqu'à présent.

L'étude thermodynamique de la transition montre que ce changement d'état se fait en passant par une zone de coexistence de phases qui ressemble à ce que l'on observe dans le cas d'un mélange de constituants

L'étude cinétique de la transition montre que même à l'équilibre demeure une hystérésis caractéristique des transitions du premier ordre.

L'analyse de la rotation de spin confirme la nécessité de supposer que le singulet orbital du fer est fondamental. Cependant, en faisant l'hypothèse

d'un modèle ionique, cette rotation ne s'explique que si l'on admet une décroissance thermique des anisotropies dipolaires et pseudo-dipolaires plus rapides que celles données par le champ moléculaire.

La localisation du moment magnétique du fer est bien illustrée par l'étude de faibles concentrations de ce dernier dans NiS.

Lorsque la concentration des impuretés de fer croît, nous mettons en évidence la séquence classique : Etat Kondo \rightarrow verre de spin \rightarrow "antiferromagnétique".

Cependant, la conduction dans la matrice étant assurée par des électrons d, leur interaction avec le moment localisé est plus forte que dans le cas des alliages métal noble-métal de transition et le moment sur l'impureté est bien plus fortement réduit. Bien que nous soyons loin des conditions où le traitement Kondo est applicable, nous obtenons des résultats expérimentaux qualitativement semblables à ceux qui sont observés dans les alliages Kondo habituels.

L'anisotropie uniaxiale du fer donne au verre de spin un comportement original ; nous avons mis notamment en évidence l'existence d'un "spin-flop".

Un point important dans la transition α reste cependant obscur : nous n'avons pas expliqué la formation des triangles de fer qui semble être la cause principale de la distorsion à moins que ce ne soit qu'une conséquence de la présence de lacunes comme le suggèrent les travaux de Putnis (1).

Ce travail nous a conduits vers deux axes de recherche fort différents que nous pensons intéressants de développer :

1) Le rôle des lacunes dans le système Fe_xS est fréquemment souligné dans la littérature et les transformations des surstructures lacunaires qui

n'ont pas été abordées dans cette thèse sont intéressantes à étudier par des méthodes thermodynamiques.

Nous avons commencé ce travail dans le cas de Fe_9S_{10} ⁽²⁾. Les mesures de chaleur spécifique, compte-tenu des surstructures proposées par les cristallographes et des mesures d'aimantation, se confrontent très utilement à un modèle thermodynamique où l'interaction des lacunes est décrite dans l'approximation de Bragg Williams ainsi que l'a proposé M. Avignon.

2) En ce qui concerne les solutions diluées, nous pensons que l'étude des verres de spins anisotropes doit être conduite sur des systèmes plus simples tels que Yttrium-terre rare ⁽³⁾ où le modèle du champ cristallin est quantitativement utilisable et où l'anisotropie est plus forte.

REFERENCES

1. A. PUTNIS, Phil. Mag. 31-3 (1975) 689.
 2. M.G. TOWNSEND, A.H. WEBSTER, J.L. HORWOOD, J. ROUX-BUISSON, J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 183.
 3. F.F. BRUSS, Diplom Arbeit Universität libre de Berlin (1979).
-

