

T0021  
1565/DS

1965.6  
(043) DE

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Jacques VEYSSIE

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude  
des propriétés électroniques et magnétiques  
des nitrures de terres rares

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 octobre 1965 devant la Commission d'examen

MM. L. NÉEL

*Président*

L. WEIL

J. FRIEDEL

B. DREYFUS

} *Examineurs*

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

## Doyens Honoraires

M. FORTRAT P.

M. MORET L.

Doyen

M. WEIL L.

## Professeurs Titulaires

MM. NEEL L.  
HEILMANN R.  
KRAVTSCHENKO J.  
CHABAUTY C.  
PARDE M.  
BENOIT J.  
CHENE M.  
BESSON J.  
WEIL L.  
FELICI N.  
KUNTZMANN J.  
BARBIER R.  
SANTON L.  
OZENDA P.  
FALLOT M.  
GALVANI O.  
MOUSSA A.  
TRAYNARD P.  
SOUTIF M.  
CRAYA A.  
RELOS R.  
AYANT Y.  
GALLISSOT F.

Magnétisme et physique du solide  
Chimie organique  
Mécanique rationnelle  
Calcul différentiel et intégral  
Potamologie  
Radioélectricité  
Chimie papetière  
Electrochimie  
Thermodynamique  
Electrostatique  
Mathématiques appliquées  
Géologie Appliquée  
Mécanique des fluides  
Botanique  
Physique industrielle  
Mathématiques  
Chimie Nucléaire  
Chimie  
Physique  
Hydrodynamique  
Théorie des champs  
Physique approfondie  
Mathématiques appliquées

MM. LUTZ E.  
BLAMBERT M.  
BOUCHEZ R.  
LLIBOUTRY  
MICHEL R.  
BONNIER E.  
DESSAUX G.  
PILLET E.  
DEBELMAS J.  
GERBER R.  
PAUTHENET R.  
VAUQUOIS B.  
BUYLE-BODIN M.  
KOSZUL J.L.  
SILBER R.  
DREYFUS B.  
VALLANT F.  
MOUSSIEGT J.  
BARBIER J.C.  
KLEIN J.  
BARON R.  
SENGEL P.  
ARNAUD P.  
BARNOUD F.

Mathématiques  
Mathématiques  
Physique nucléaire  
Géophysique  
Géologie et Minéralogie  
Electrochimie  
Physiologie animale  
Electrotechnique  
Géologie  
Mathématiques  
Electrotechnique  
Mathématiques appliquées  
Electronique  
Mathématiques  
Mécanique des fluides  
Thermodynamique  
Zoologie  
Electronique  
Physique  
Mathématiques  
Physique nucléaire  
Zoologie  
Chimie  
Biosynthèse de la cellulose

## Professeurs sans Chaire

Mme KOFLER L.  
MM. GIRAUD P.  
GIDON P.  
PERRET R.  
Mme BARBIER M.J.  
SOUTIF J.  
M. BRISSONNEAU P.  
COHEN J.  
DEPASSEL R.  
GASTINEL A.  
LACAZE A.

Botanique  
Géologie  
Géologie et minéralogie  
Servomécanismes  
Electrochimie  
Physique  
Physique  
Electrotechnique  
Mécanique  
Mathématiques appliquées  
Thermodynamique

MM. GLENAT R.  
DUCROS P.  
ANGLES D'AURIAC P.  
DEGRANGE  
BARRA  
COUMES  
GAGNAIRE  
PERRIAUX  
RASSAT  
ROBERT  
PEBAY-PEROULA

Chimie  
Minéralogie et cristallographie  
Mécanique des fluides  
Zoologie  
Mathématiques Appliquées  
Electronique  
Chimie Papetière  
Géologie  
Chimie Systématique  
Chimie Papetière  
Physique

## Professeurs Associés

M. WAGNER

Botanique

M. NAPP-ZINN Klaus

Botanique

## Maîtres de Conférences

MM. BIAREZ  
DODU  
HACQUES  
LANCIA  
Mme KAHANE  
MM. POLOUJADOFF  
DEPOMMIER  
DEPORTES  
Mme BOUCHE  
MM. DOLAQUE  
SARROT-REYNAULD

Mécanique Physique  
Mécanique des Fluides  
Calcul Numérique  
Physique Automatique  
Physique  
Electrotechnique  
Physique Nucléaire  
Chimie  
Mathématiques  
Electronique  
Géologie

MM. CAUQUES  
BONNET  
Mme BONNIER  
MM. KAHANE  
COLOBERT  
PAYAN  
BRIERE  
LAJZEROWICZ  
DESRE  
BONNETAIN

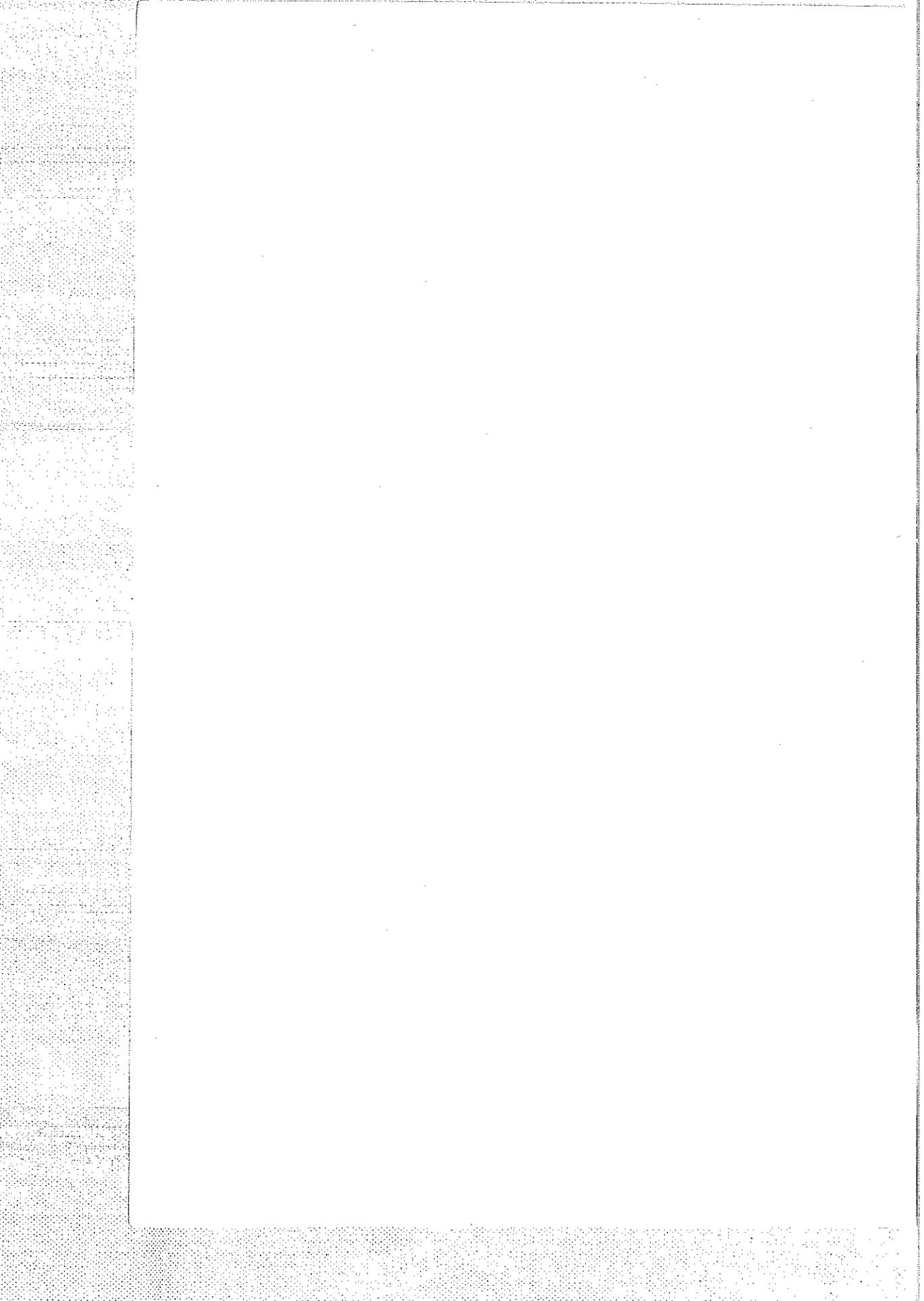
Chimie Générale  
Physique Expérimentale  
Chimie  
Physique Générale  
Physiologie Animale  
Mathématiques  
Physique Générale  
Physique Générale  
Métallurgie  
Chimie Générale

## Maître de Conférence Associé

M. RADELLI

Géologie

A mes Parents.



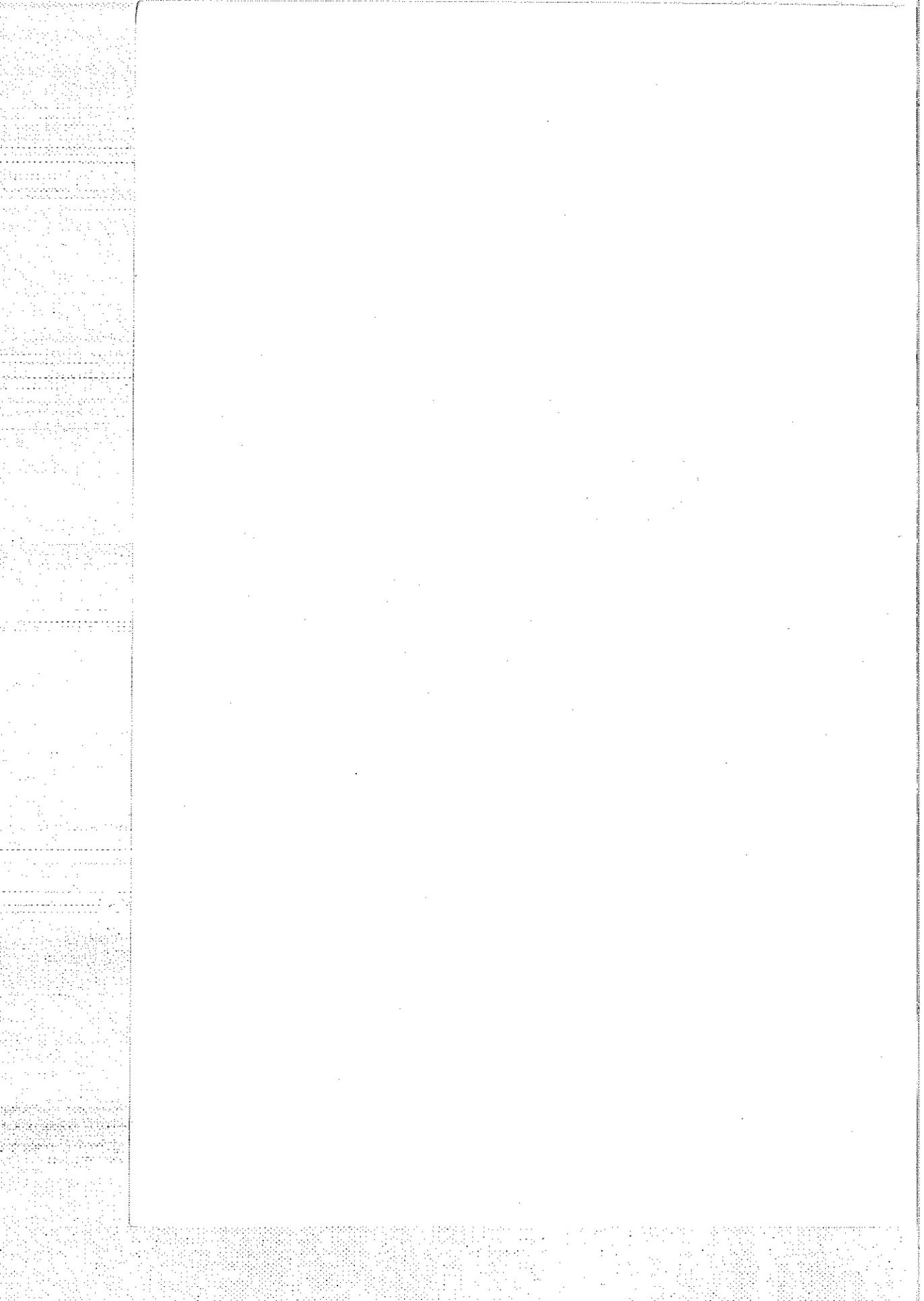
Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur NEEL, membre de l'Institut, qui a toujours accordé un intérêt bienveillant à mes travaux et qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de cette commission d'examen.

Cette étude a été effectuée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures à Grenoble, sous la direction de Monsieur le Doyen WEIL qui m'a toujours prodigué conseils et encouragements ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je ne saurais dire le prix de l'aide aussi efficace qu'amicale que j'ai constamment trouvée auprès de Monsieur le Professeur DREYFUS ; je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude. Je suis également reconnaissant à Messieurs GOODMAN, Directeur de Recherches, LACAZE et PAUTHENET, Professeurs, du soutien qu'ils m'ont chaleureusement apporté.

Je suis heureux de remercier Messieurs Les Professeurs FRIEDEL et de GENNES des entretiens qu'ils ont bien voulu m'accorder, de l'intérêt constant qu'ils ont porté à cette étude qui doit beaucoup à leurs fructueuses suggestions.

Enfin, je ne puis oublier que, sans la précieuse collaboration de Monsieur ANSELIN du C.E.N. de Fontenay-aux-Roses et de l'ensemble de mes camarades, chercheurs et techniciens du Laboratoire -je citerai plus particulièrement Messieurs CHAUSSY et BERTON, et Monsieur FAURE-BRAC, chef d'atelier- ce travail n'aurait pu être réalisé. Qu'ils en soient tous très sincèrement remerciés.



## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I - GENERALITES SUR LES NITRURES DE TERRES RARES .....	11
1/ Historique - Propriétés chimiques.....	11
2/ Structure et paramètres cristallins .....	11
3/ Propriétés électriques connues .....	13
4/ Propriétés magnétiques connues .....	14
5/ Discussion .....	15
CHAPITRE II - PREPARATION DES NITRURES DE TERRES RARES ..	17
Contrôle des échantillons .....	18
CHAPITRE III - DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	21
1/ Chaleur spécifique.....	21
A. Calorimètre adiabatique .....	22
B. Mesure de $\Delta W$ .....	22
C. Mesure de $\Delta T$ .....	22
1/ mesure de $R_{\theta}$ .....	25
2/ étalonnage de $R_{\theta}$ .....	25
3/ thermomètre à gaz.....	28
4/ équation du thermomètre à gaz .....	29
D. Calcul de la chaleur spécifique.....	30
2/ Résistivité et mesures annexes.....	31
3/ La boîte à gants.....	32

	Pages
CHAPITRE IV - ETUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE "NON MAGNETIQUE" LE NITRURE DE LANTHANE ...	35
1/ Chaleur spécifique.....	35
2/ Susceptibilité en faible champ alternatif.....	39
3/ Cycle d'aimantation.....	40
4/ Supraconductivité des monocarbures et mononitrures des métaux de transition.....	42
CHAPITRE V - LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES NITRURES DE TERRES RARES NGd et NNd.....	45
1/ Mesures d'aimantation .....	45
2/ Chaleur spécifique.....	47
3/ Le champ cristallin dans NNd.....	50
4/ Conclusion .....	52
CHAPITRE VI - LES PROPRIETES DE TRANSPORT DE NGd et NNd.....	53
1/ Résistivité .....	53
2/ Pouvoir thermoélectrique.....	59
3/ Conductivité thermique.....	61
4/ Conclusion .....	63
CHAPITRE VII - BILAN ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTE- NUS.....	65
1/ Bilan .....	65
2/ Discussion .....	66
3/ Conclusion .....	73
APPENDICE I - LES COMPOSES "INTERSTITIELS".....	75
APPENDICE II - VALEURS NUMERIQUES DES CHALEURS SPECI- FIQUES DE NLa et NNd.....	81

## INTRODUCTION

On a largement étudié le comportement magnétique des métaux de terres rares, de leurs sels, et de leurs alliages, soit par les méthodes classiques de mesure de susceptibilité, aimantation et chaleur spécifique, soit, plus récemment par les techniques de diffraction neutronique. Les susceptibilités paramagnétiques à haute température ont montré que les terres rares se comportaient sensiblement comme des ions libres  $R^{3+}$ , de configuration  $4f^n 5s^2 5p^6$ . Dans la couche 4f incomplète, l'interaction spin orbite est du type Russel Saunders, elle obéit à la règle de Hund. Les fonctions d'ondes de ces électrons 4f ont une faible extension spatiale, elles ne sont pas fondamentalement perturbées par les ions environnants. Le plus souvent, le rôle de cet environnement se réduit à créer, à leur niveau, un champ électrostatique que l'on traite comme une perturbation sur les états propres de l'ion libre. A cause du faible rayon de la couche 4f, l'ordre magnétique n'apparaît dans les isolants qu'à très basse température. Dans les métaux et leurs alliages, la présence d'électrons libres crée une situation nouvelle. Les spins de ces électrons (5d et 6s) sont polarisés par les ions magnétiques, il en résulte un couplage d'échange indirecte entre ces ions. Ces interactions sont considérablement plus fortes que celles que l'on observe dans les isolants : pour le gadolinium métallique le point d'ordre est à 294°K, il est à 2,2°K pour le chlorure  $Cl_3Gd$ . Elles sont de caractère oscillant et elles ont une longue portée spatiale. On peut ainsi expliquer l'existence d'une grande variété de configuration de spins, allant du ferromagnétisme pur à l'antiferromagnétisme pur, en passant par des structures plus complexes, type "héli-coïdal" ou "sinusoïdal" par exemple. La configuration de spins que l'on observe dans un composé métallique dépendra, de sa structure cristalline sans doute, mais aussi de la valeur de  $k_F$ , nombre d'onde au niveau de Fermi, donc du nombre d'électrons de conduction.

Dans ce contexte il nous est apparu intéressant d'étudier des composés à caractère métallique "hésitant" : les nitrures de terres rares. Des liaisons à caractère métallique, covalent ou ionique dominant doivent exister de manière compétitive suivant la position relative, et suivant le degré de mélange, des niveaux 2s et 2p du métalloïde d'une part, des états 5d et 6s de la terre rare d'autre part. En cela ces composés s'apparentent aux carbures et nitrures des métaux de transition. Ceux-ci ont été abondamment étudiés ces dernières années. Leur caractère métallique est actuellement reconnu. Cependant leur structure électronique est encore discutée. On peut distinguer deux approches théoriques fondamentalement différentes : l'une procédant de la théorie des bandes, l'autre de la théorie des liaisons de valence résonantes. Les données expérimentales ne permettent pas de choisir entre ces deux points de vue.

Les nitrures de terres rares n'avaient pratiquement pas été étudiés. Dans le premier chapitre de ce mémoire nous allons faire le point des quelques informations expérimentales dont nous disposons. C'est alors seulement que se dégageront nettement les problèmes que nous avons tenté de résoudre. Cependant les quelques remarques que nous venons de faire montrent clairement qu'il ne pourra s'agir que d'une étude simultanée des propriétés magnétiques et des propriétés électriques. Les corrélations que l'on pourra établir entre ces deux types de propriétés peuvent seules permettre de jeter quelque lumière sur le comportement de ces substances.

# CHAPITRE I

## GÉNÉRALITÉS

### I - HISTORIQUE - PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'histoire des nitrures de terres rares se résume bien vite. En 1937 Iandelli et Botti ont préparé les nitrures de lanthane, cérium, praséodyme et néodyme. En 1948 Endter a préparé le nitrure de gadolinium. Enfin, en 1956, Eick et Klemm ont préparé les autres nitrures et ont donné leurs paramètres cristallins.

Si l'on excepte les modes de formation qui ne présentent pas d'intérêt ici, les méthodes de préparation susceptibles de donner un produit pur et en quantité suffisante se réduisent au schéma suivant : action directe de l'azote ou de l'ammoniac sur le métal lui-même ou sur son hydrure. Nous exposerons plus loin les raisons qui ont dicté notre choix pour la préparation de nos échantillons.

Au point de vue chimique les nitrures de terres rares sont des corps réfractaires et relativement stables. Mais ils sont rapidement décomposés à l'air humide avec formation d'oxydes hydratés et dégagement d'ammoniac. La réaction peut être violente à la température ordinaire.

Au point de vue physique, il faut attendre 1962 pour que commencent à paraître quelques études sérieuses et systématiques. Cependant elles ne fournissent que des renseignements fragmentaires et il est impossible, à cette époque, de dégager les caractères dominants de ces composés.

Nous allons, dans ce chapitre, récapituler les résultats expérimentaux qui étaient connus quand nous avons entrepris cette étude. Nous y joignons, pour la clarté de l'exposé, les informations complémentaires qui ont été publiées depuis, par divers auteurs. Nous pourrions mieux ainsi dégager les problèmes qui se sont posés à nous.

### II - STRUCTURE ET PARAMÈTRE CRISTALLINS

Tous les nitrures de terres rares cristallisent avec la structure  $C1Na$  ( $B_1$ ). Nous donnons dans le tableau [1] les valeurs de leurs paramètres cristallins  $a_0$ . La figure 1 représente l'évolution de  $a_0$  en fonction du numéro atomique pour tous les composés connus des terres rares (R) et des métalloïdes de la colonne V du tableau périodique (N - P - As - Sb - Bi). Tous ces composés ont la même structure cristalline. On remarquera dans ces séries, l'effet classique de la "contraction des lanthanides". Le cas exceptionnel du nitrure de cérium est attribué en général à la présence d'ions

$Ce^{4+}$ . Il convient de souligner que, dans ces composés, les ions terres rares voient un environnement de symétrie rigoureusement cubique. C'est un cas remarquable parmi les composés de terres rares étudiés jusqu'à présent (oxydes, halogénures...) où la symétrie locale est d'ordre beaucoup moins élevé.

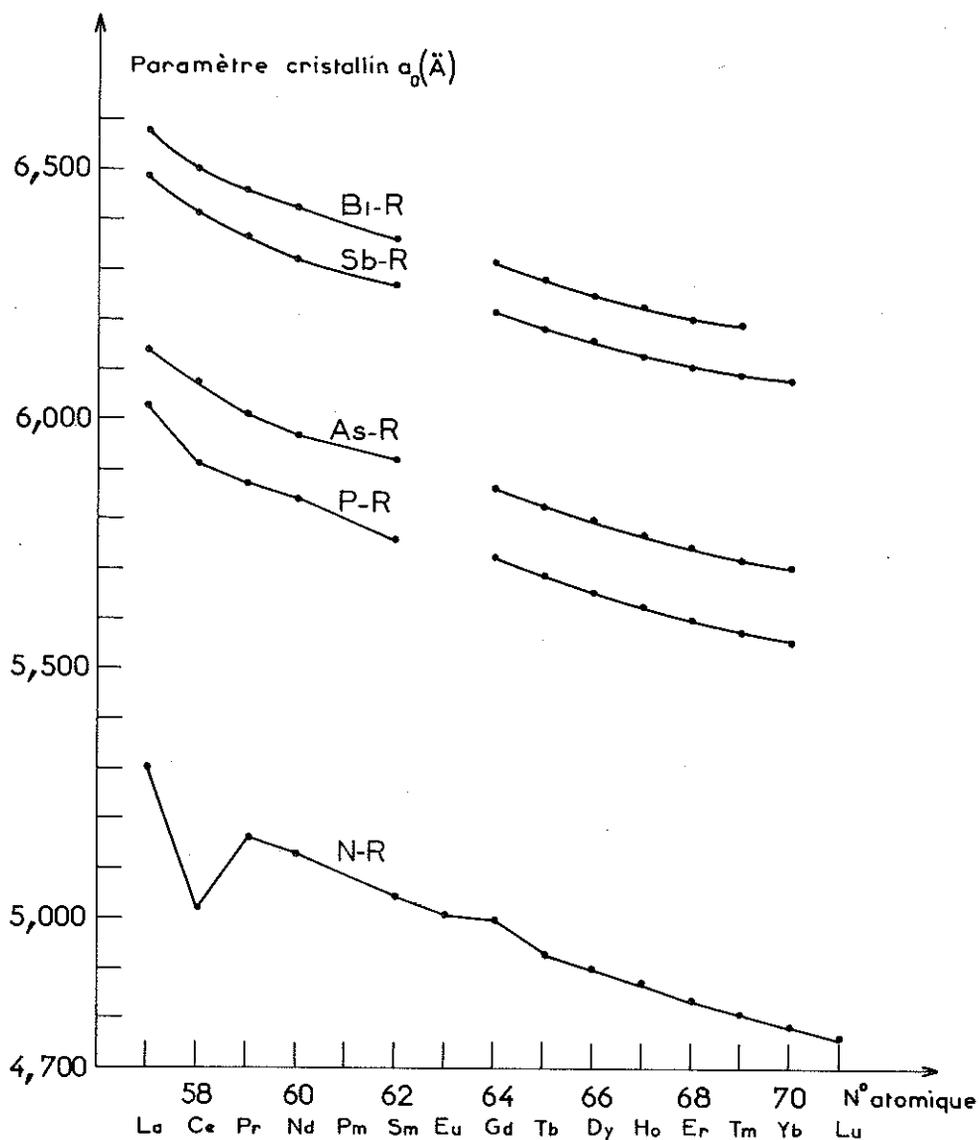


Figure 1 : Paramètres cristallins des composés RX (R = terre rare, X = N, P, As, Sb ou Bi).

Tableau 1

Paramètres cristallins et densités théoriques des nitrures de terres rares

	a (Å)	D <sub>x</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
LaN	5,30	6,82
CeN	5,01	8,14
PrN	5,155	7,51
NdN	5,131	7,78
SmN	5,048	8,49
EuN	5,007	8,74
GdN	4,986	9,18
TbN	4,936	9,55
DyN	4,894	10,0
HoN	4,877	10,2
ErN	4,836	10,6
TmN	4,810	10,9
YbN	4,785	11,3
LuN	4,766	11,6

## III - PROPRIETES ELECTRIQUES

Là, les données expérimentales sont pratiquement inexistantes. La littérature qui a trait à ce sujet se réduit à des spéculations empiriques sur la structure électronique de ces corps. A proprement parler on ne sait toujours pas s'ils sont métalliques ou semi-conducteurs. Au moyen de corrélations entre la largeur des bandes interdites, mesurées dans quelques semi-conducteurs intermétallique III-V, et les rayons atomiques des éléments constituants, N. Sclar (1962) croit pouvoir affirmer que les nitrures de terres rares sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites de plus de 2 eV. Cependant, un peu plus tard, R. Didchenko et F. P. Gortsema (1963) apportent une contribution plus concrète en publiant quelques valeurs de résistivité à haute température. A l'exception de NYb (semi-conducteur), les nitrures de terres rares auraient une résistivité croissante avec la température. Plus récemment N. Sclar (1964) a donné les pouvoirs thermoélectriques absolus à l'ambiante des nitrures suivants :

nitrures	ScN	YN	LaN	PrN	NdN	DyN	HoN	ErN
S (μV. deg <sup>-1</sup> )	-39 ± I	-37 ± I	-35 ± I	-34 ± I	-36 ± I	-36 ± I	-37 ± I	-36 ± I

#### IV - PROPRIETES MAGNETIQUES

La situation en ce domaine est beaucoup plus satisfaisante. On connaît depuis peu les lignes générales du comportement magnétique de presque tous les nitrures de terres rares. On dispose d'une part de mesures de susceptibilité et d'aimantation dans une large gamme de température et de champ (G. Busch et collaborateurs 1965), d'autre part d'expériences de diffraction neutronique qui portent sur quelques nitrures seulement (H.R. Child et collaborateurs 1963). Le tableau [2] résume les résultats obtenus. L'examen de ce tableau appelle les remarques suivantes :

- Les nitrures étudiés s'ordonnent magnétiquement à basse température; le plus souvent il s'agit d'un ordre ferromagnétique. Il faut excepter le cas de NPr, NEu et NTm pour lesquels on n'a pas observé d'ordre jusqu'à 1,5°K. Il n'y a d'ailleurs là rien de bien étonnant puisqu'il s'agit d'ions à nombre pair d'électrons  $f$ , qui peuvent donc se trouver, sous l'effet du champ cristallin, dans un état singulet, donc non magnétique.

- On n'observe qu'une seule transition magnétique et le nitrure s'ordonne en général à une température beaucoup plus basse que le métal correspondant.

- Les moments déduits des constantes de Curie dans la région paramagnétique sont en très bon accord avec la valeur calculée pour un ion  $R^{3+}$  sauf, comme il est normal, dans le cas de NSm et NEu pour lesquels l'écart entre le fondamental et le premier état excité de l'ion n'est pas très grand devant  $kT$ .

- Par contre les moments observés dans l'état ordonné sont très nettement inférieurs aux valeurs maximales  $g_J$ . Nous retrouvons ici les effets du champ cristallin dont nous avons déjà évoqué l'influence ci-dessus. Une étude théorique détaillée en a été donnée par Trammel (1963).

S'il ressort de ces quelques remarques que les nitrures se présentent, du point de vue magnétique, sous un aspect bien moins complexe que les métaux de terres rares eux-mêmes, ce n'est cependant vrai qu'en première approximation. Une étude récente par diffraction neutronique, de H.R. Child et collaborateurs (1963), a permis de raffiner la structure magnétique dans quelques cas : TbN, DyN, HoN, ErN. Ces auteurs concluent que l'on n'a sans doute pas affaire à un arrangement ferromagnétique simple. Ils ont en effet observé que l'intensité diffusée aux petits angles augmente quand la température décroît au-dessous de  $T_c$ . Ce comportement n'a donc pas les caractéristiques d'une diffusion magnétique critique qui, comme on sait, passe par un maximum à la température de transition. De plus l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion rend les réflexions magnétiques plus aiguës, augmente leur intensité et diminue d'autant l'intensité diffuse au voisinage de ces réflexions. Ils proposent donc, pour interpréter leurs résultats, un type bien particulier de structure magnétique en couches ferromagnétiques successives. Par exemple, pour NHo où les axes de facile aimantation sont dirigés suivant les arêtes du cube, ces couches seraient perpendiculaires à la diagonale du cube. A l'intérieur d'une couche les moments seraient orientés parallèlement à une arête du cube, dans la couche suivante ils seraient parallèles à une autre arête du cube.

## V - DISCUSSION

On peut raisonnablement penser que l'existence de telles couches ferromagnétiques implique des interactions d'échange d'assez longue portée. Ces interactions favoriseraient un arrangement "hélicoïdal" des moments, et cet arrangement serait contrarié par les très fortes anisotropies cristallines. Ce genre de couplage suggère évidemment l'existence d'interactions indirectes par l'intermédiaire d'électrons de conduction, selon le mécanisme actuellement admis dans les métaux de terres rares. Dans l'ignorance où nous sommes des propriétés électriques, cette hypothèse mérite un examen approfondi. On peut penser, en effet, qu'il existe une parenté certaine entre les nitrures de terres rares et la famille des carbures et nitrures des métaux de transition (groupes  $IV_A - V_A - VI_A$  du tableau périodique) qui adoptent la même structure cristalline. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études. Leur caractère métallique est actuellement reconnu.

Le problème s'est donc posé, en premier lieu, de déterminer si les nitrures de terres rares sont, eux aussi, de caractère métallique. Nous avons choisi à cet effet de commencer notre étude par le nitrure de lanthane : dans le lanthane la couche 4f est vide, l'ion  $La^{3+}$  n'est pas paramagnétique, aucun phénomène lié à l'apparition d'un ordre magnétique ne risquait, à priori, d'interférer. Nous nous sommes alors consacrés à l'examen de "nitrures magnétiques"  $NGd$  et  $NNd$ . Pour  $NGd$  les effets de champ cristallin sont certainement négligeables puisque l'ion gadolinium est dans un état S ;  $NNd$ , par contre, devait permettre d'étudier leur influence. Dans les deux cas il fallait, bien entendu, mener conjointement l'étude des propriétés magnétiques et des propriétés électriques.

Notre exposé s'ordonne donc naturellement à partir de ces quelques remarques. Après une description rapide de la méthode de préparation de nos échantillons (chapitre II), nous décrirons dans le chapitre III les diverses techniques expérimentales que nous avons été amenés à utiliser. Nous consacrerons le chapitre IV au nitrure de lanthane, le chapitre V aux propriétés magnétiques de  $NGd$  et  $NNd$  et le chapitre VI à leurs propriétés de transport. Nous serons alors en mesure de discuter :

- a) la nature des couplages magnétiques à la lumière des résultats obtenus dans l'étude des propriétés de transport
- b) la structure électronique, dans le cadre des différentes théories proposées pour expliquer la nature de la liaison chimique dans ce type de composés.

Ce sera le chapitre VII et la conclusion de notre travail.

Tableau 2

	Nc	NPr	NNd	NFm	NSm	NEu	NGd	NTb	NDy	NHo	NEr	NTm	NYb
Etat fondamental de l'ion R <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	4f <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>5</sup>	4f <sup>6</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>8</sup>	4f <sup>9</sup>	4f <sup>10</sup>	4f <sup>11</sup>	4f <sup>12</sup>	4f <sup>13</sup>
	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>4</sup> I <sub>3/2</sub>	<sup>5</sup> I <sub>7/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>8</sup> S <sub>1/2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
g <sub>J</sub>	6/7	4/5	8/11	3/5	2/7		2	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7
	a	0	+ 19				+ 60	+ 38	+ 22	+ 19	+ 5	0	- 90
T <sub>c</sub> para (°K)	b	0	+ 24		T <sub>N</sub> =15		+ 69	+ 34	+ 20	+ 12	+ 4	- 18	
	a	3,66	3,71				8,2	9,5	10,6	10,3	9,2	7,5	4,8
Moment para- magné- tique ( <sup>1</sup> H <sub>g</sub> )	b	3,70	3,65-4,0		F (T)	<sup>0-5</sup> F (T)	8,15	10,0	10,5	10,7	9,4	7,6	
Moment magné- tique ordonné ( <sup>1</sup> H <sub>g</sub> )		2,54	3,58	2,68	0,84	0	7,94	9,72	10,83	10,60	9,59	7,57	4,54
	b		2,0					5,4	5,2	6,5	5,5		
Théorique g <sub>J</sub> [(J+1)] <sup>1/2</sup>	c							6,7-7,0	4,8-7,4	6,0-8,9	3,0-6,0		
							7	9	10	10	9		
			3,27										

a) d'après Didchenko et Gortsema 1963.

b) d'après Busch et collaborateurs 1965.

c) d'après Child et collaborateurs 1963.

## CHAPITRE II

### PRÉPARATION DES NITRURES DE TERRES RARES

Comme nous l'avons vu précédemment les méthodes de préparation dignes d'être retenues sont en nombre limité. L'idée la plus naturelle consiste, évidemment, à utiliser le métal lui-même comme matière première et à le faire réagir avec l'azote ou l'ammoniac. Cependant, avec le métal massif, la vitesse de réaction est faible, et on est obligé de partir de limailles ou de tournures obtenues par usinage. On s'expose alors à une contamination importante du métal par l'oxygène et par les outils de coupe. Il est donc préférable d'hydrurer préalablement la terre rare, car l'hydrogène réagit avec le métal massif et donne un hydrure pulvérulent qui peut être facilement transformé en nitrure.

Il s'agit cependant d'opérations très délicates car les gaz utilisés dans la réaction doivent être sévèrement contrôlés, et les produits obtenus au cours des différentes phases de la préparation doivent être rigoureusement préservés et de l'oxydation et de l'hydrolyse. C'est pourquoi nous avons eu recours aux métallurgistes des services de chimie du plutonium du CENFAR, qui ont acquis une expérience approfondie de ces problèmes dans leurs travaux sur les nitrures d'uranium et de plutonium. Ils ont notamment mis au point un procédé simple permettant de préparer les nitrures en utilisant le métal massif et en opérant en atmosphère statique, ce qui assure un meilleur contrôle de la pureté des gaz. (F. Anselin 1963). Nous n'en donnerons ici que les caractéristiques essentielles. Après hydruration superficielle vers 350°C, on envoie de l'azote en surpression (2 à 3 kg/cm<sup>2</sup>) dans l'enceinte réactionnelle étanche. L'azote réagit vers 500°C. L'hydrogène libéré, peut hydrurer une couche plus profonde du métal et la réaction se propage ainsi de la surface vers le cœur du lingot. On peut contrôler à tout instant l'avancement de la nitruration en observant la variation de pression dans l'enceinte isolée. On considère que la réaction est terminée lorsque la pression reste fixe.

On obtient directement le mononitrure NR à l'état pulvérulent. Toutes les opérations postérieures s'effectuent en boîte à gants, sous atmosphère d'argon constamment purifié. Il s'agit à partir de la poudre de réaliser une série d'échantillons adaptés aux différentes mesures physiques que l'on envisage.

- Pour les spectres de rayons X et les mesures d'aimantation on remplit de poudre des capillaires en verre de Lindeman, qui sont scellés aux deux extrémités.

- Pour les mesures de la chaleur spécifique et des propriétés de transport on prépare des cylindres frittés.

La poudre est mélangée à du naphthalène (1 %), broyée et pastillée sous une pression de 10t/cm<sup>2</sup>. Le frittage est fait sous vide secondaire (5 x 10<sup>-6</sup> mm Hg) dans un four à résistance à des températures de l'ordre de 1200 à 1400°C. On vérifiera l'influence de ces opérations de frittage sur les propriétés physiques des échantillons.

#### CONTROLE DES ECHANTILLONS

Il s'agit de vérifier d'une part la pureté, d'autre part la stoechiométrie de nos échantillons.

- Pour contrôler la pureté, nous avons d'abord procédé à des analyses spectrographiques. On a utilisé comme étalon de référence de ces spectrographies des métaux terres rares "purs" fournis par Johnson - Matthey. Les spectres obtenus avec le métal ou avec le nitrure ont donné les mêmes raies avec les mêmes intensités. Nous vérifions ainsi que les opérations de nitruration, broyage et frittage n'introduisent pas d'impuretés métalliques.

D'autre part, un dosage quantitatif du carbone a montré que la concentration en poids de cet élément est inférieure à 0,4 %. Nous ne pouvons pas préciser dans quelle mesure ce carbone, qui provient vraisemblablement du naphthalène introduit avant frittage, est chimiquement combiné aux terres rares. Il semble toutefois qu'il ne puisse pas être combiné en totalité.

- En ce qui concerne la stoechiométrie on peut craindre que le frittage sous vide n'entraîne une dissociation partielle du nitrure. C'est pourquoi nous avons :

a) dosé quantitativement l'azote par la méthode de Kjeldahl dans les échantillons frittés. Nous avons obtenu une concentration pondérale en azote de :

8,91 % dans NLa ce qui correspond à la formule N<sub>0,97</sub> La

8,60 % dans NNd ce qui correspond à la formule N<sub>0,97</sub> Nd

7,35 % dans NGd ce qui correspond à la formule N<sub>0,89</sub> Gd

b) mesuré les paramètres cristallins a<sub>0</sub> de nos nitrures avant et après frittage. Nous avons obtenu :

	NNd	NGd
a <sub>0</sub> (avant frittage)	5,1292 ± 0,0005	4,9869 ± 0,0005
a <sub>0</sub> (après frittage)	5,1205 ± 0,0005	4,9868 ± 0,0005

c) vérifié, dans le cas de NGd, que les propriétés magnétiques fondamentales telles que température de Curie, moment paramagnétique, moment à saturation absolue n'étaient pas, dans les limites de précision de nos mesures, modifiées par les opérations de frittage. Nous donnons, pour exemple, figure 2, les courbes d'aimantation à la température ambiante et au point d'ébullition normale de l'hydrogène d'un échantillon de NGd brut de nitruration et d'un échantillon de NGd après frittage.

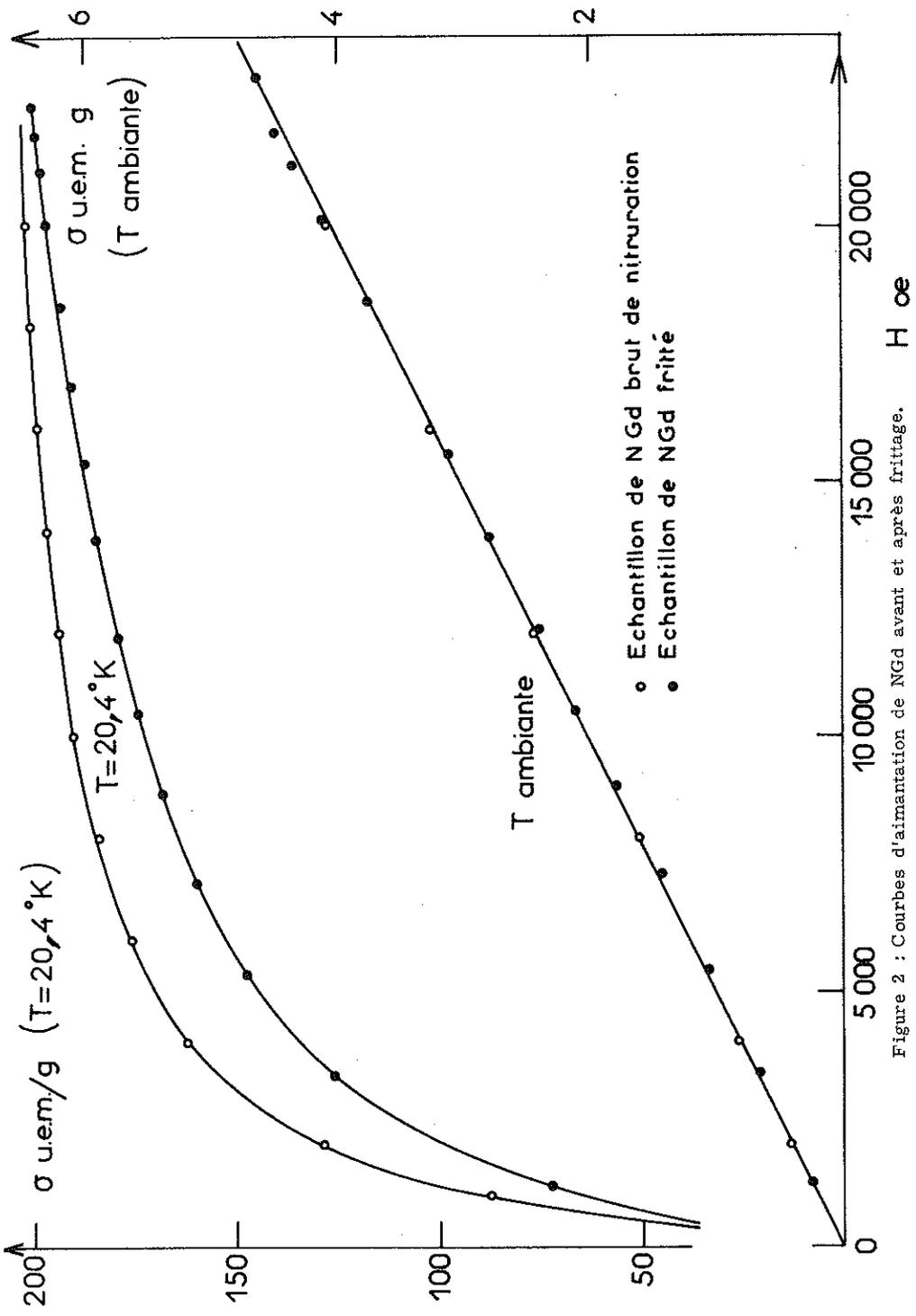
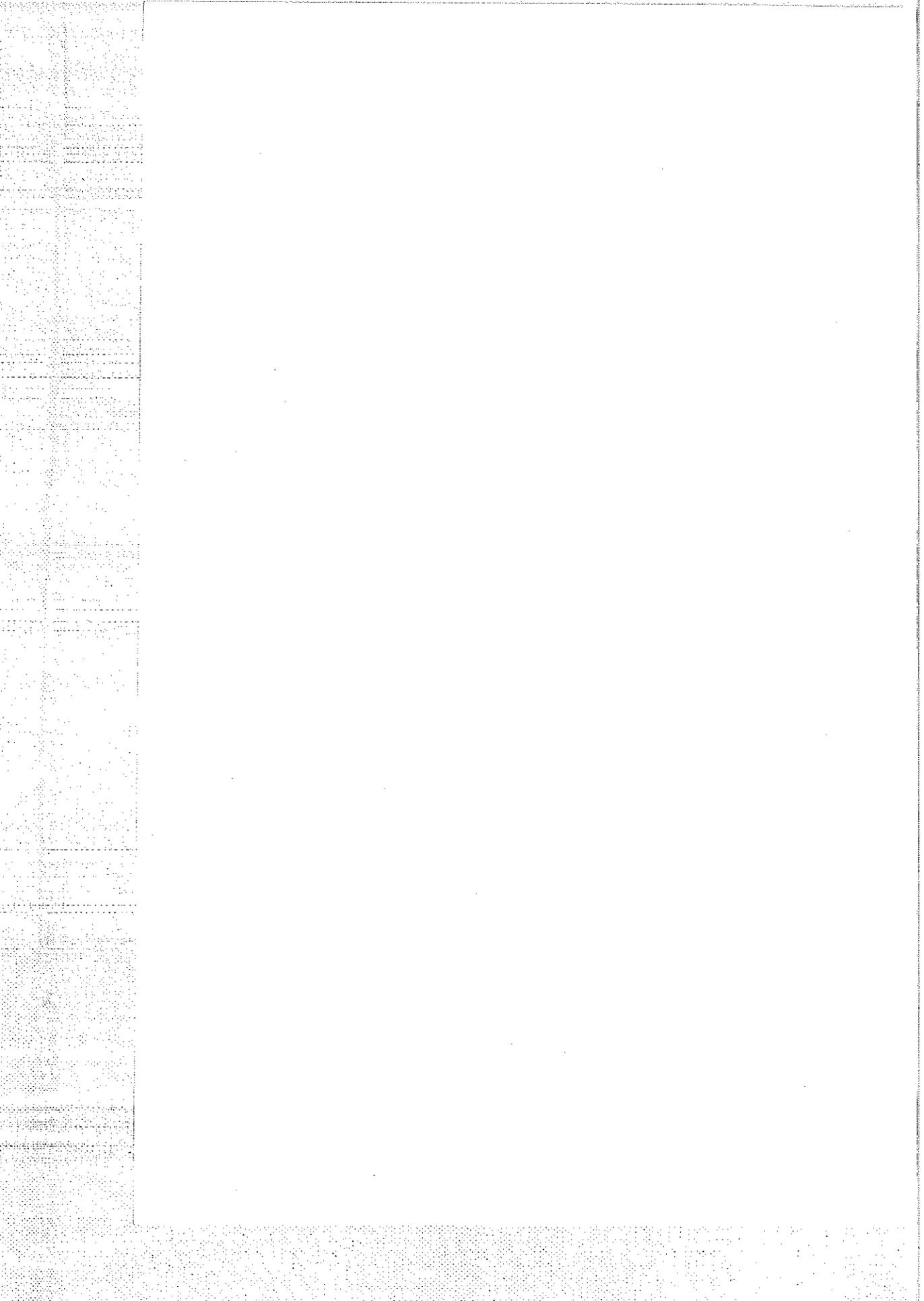


Figure 2 : Courbes d'aimantation de NGd avant et après frittage.



## CHAPITRE III

### DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Il ne saurait être question ici, de décrire, en détail, les différentes techniques expérimentales que nous avons été amenés à utiliser. Quelques unes des mesures que nous présenterons ont pu être faites grâce à des appareillages existant au laboratoire. Nous ne reviendrons pas sur leur description. Mais nous avons dû construire entièrement un appareil qui permette de mesurer les chaleurs spécifiques et les résistivités entre 1°K et 300°K. Nous en donnons, ci-dessous, les principes généraux de conception et d'utilisation. Enfin, comme il était exclus de laisser nos échantillons à l'air libre, nous avons mis au point un dispositif qui permette de les manipuler sous atmosphère contrôlée.

#### I - CHALEUR SPECIFIQUE. PRINCIPE

La méthode la plus directe pour obtenir la capacité calorifique C d'un échantillon consiste : à isoler celui-ci du milieu extérieur à une température T, à lui apporter une quantité d'énergie connue  $\Delta W$ , à mesurer l'élévation de température correspondante  $\Delta T$ , on a alors :

$$C(T) = \frac{\Delta W}{\Delta T}$$

L'énergie  $\Delta W$  est fournie à l'échantillon par passage d'un courant  $I_w$  dans une résistance  $R_w$  pendant le temps  $\Delta t$ . L'élévation de température,  $\Delta T$  est mesurée par la variation correspondante d'une résistance thermométrique  $R_\theta$ . Les résistances  $R_w$  et  $R_\theta$  doivent être en très bon contact thermique avec l'échantillon. Elles sont montées sur deux colliers de cuivre solidaires, serrés sur l'échantillon. Cet ensemble constitue le "groupe de mesure". Sa capacité calorifique c est mesurée séparément. Dans chaque expérience on retranche c à la capacité calorifique totale mesurée pour obtenir C, capacité calorifique de l'échantillon.

La mesure de C exige donc :

- A - La réalisation d'un calorimètre adiabatique
- B - La mesure de  $\Delta W$
- C - La mesure du  $\Delta T$  correspondant
- D - Le calcul de C

Nous allons voir succinctement quelle solution nous avons adoptée pour atteindre ces divers objectifs.

## A - Calorimètre adiabatique

La figure 3 en donne un schéma de principe.

L'échantillon C est suspendu par des fils de nylon f dans une enceinte de cuivre vidée X. Cette enceinte joue le rôle d'écran, sa température est contrôlée automatiquement, et maintenue très voisine de celle de l'échantillon. (pratiquement on aura toujours  $T_c - T_x < 2^\circ\text{K}$ ). X est placée à l'intérieur d'une seconde enceinte de cuivre Y qui plonge dans le bain cryogénique (hélium, hydrogène ou azote liquide). X et Y peuvent être vidées indépendamment. Les tuyaux de pompage sont munis de pièges à radiations  $P_x$  et  $P_y$ . Les fils électrique F de connexion avec l'extérieur sont mis au contact thermique du bain, puis de l'écran X.

La mise en température de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un contact thermique mécanique dont le principe est donné figure 4. Cette solution, qui est beaucoup plus délicate à mettre en oeuvre qu'un contact par conduction gazeuse d'hélium d'échange, permet d'éviter des dissipations incontrôlables d'énergie lors de l'adsorption ou de la désorption de gaz résiduel par l'échantillon. Avec le dispositif adopté la rupture du contact se fait sans qu'aucune vibration notable ne soit transmise à l'échantillon. On ne dissipe à chaque opération qu'une dizaine d'ergs dans l'échantillon. Le bilan des échanges thermiques résiduels est aisé à faire, notons simplement que les pertes restent inférieures à 0,5 erg/seconde aux plus basses températures.

## B - Mesure de $\Delta W$

Le circuit de chauffage comprend : un accumulateur de 12 volts, une résistance étalon  $R_e$ , un ensemble de résistances réglables, et la résistance de chauffage  $R_w$  montées en série. Les mesures à effectuer se répartissent ainsi :

1/ A l'aide d'un potentiomètre et d'un galvanomètre on mesure les tensions  $V_e$  et  $V_w$  aux bornes de  $R_e$  et  $R_w$  au cours de chaque échauffement. On obtient ainsi  $I_w$  et  $V_w$  avec une erreur relative inférieure à  $10^{-4}$ . Mais il est important que  $R_w$  et  $I_w$  restent constants pendant la durée de l'échauffement. Par suite :

a) Le coefficient de température de  $R_w$  est faible. C'est une résistance de constantan.

b) On assure la stabilité de l'accumulateur en le faisant débiter en permanence, soit dans  $R_w$ , soit dans une résistance équivalente.

2/ Un chronomètre électrique enclenché automatiquement donne  $\Delta t$ . Pour éliminer les erreurs dues aux variations de fréquence du réseau, le moteur synchrone du chronomètre est alimenté par un générateur de fréquence Bronzavia, à 50 périodes, stabilisé à  $10^{-4}$  près.

Nous obtenons ainsi :

$$W = V_w I_w \Delta t$$

## C - Mesure de $\Delta T$

Pour obtenir  $\Delta T$ , nous aurons, en fait, à déterminer deux températures : la température  $T_1$  de l'échantillon avant l'échauffement, et sa température  $T_f$  après échauffement. Il faudra, de plus, que  $\Delta T$  soit suffisamment

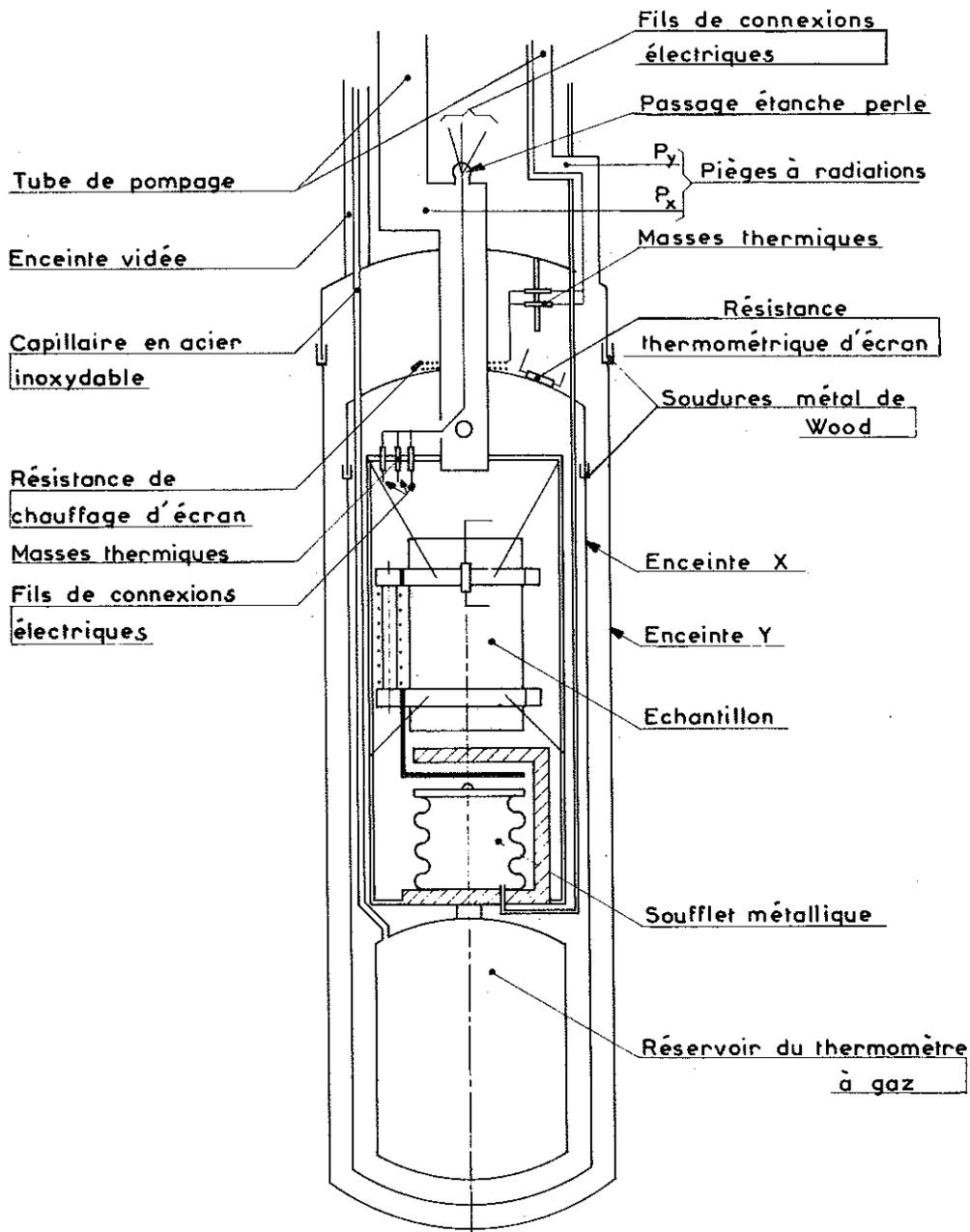


Figure 3 : Schéma de principe du calorimètre.

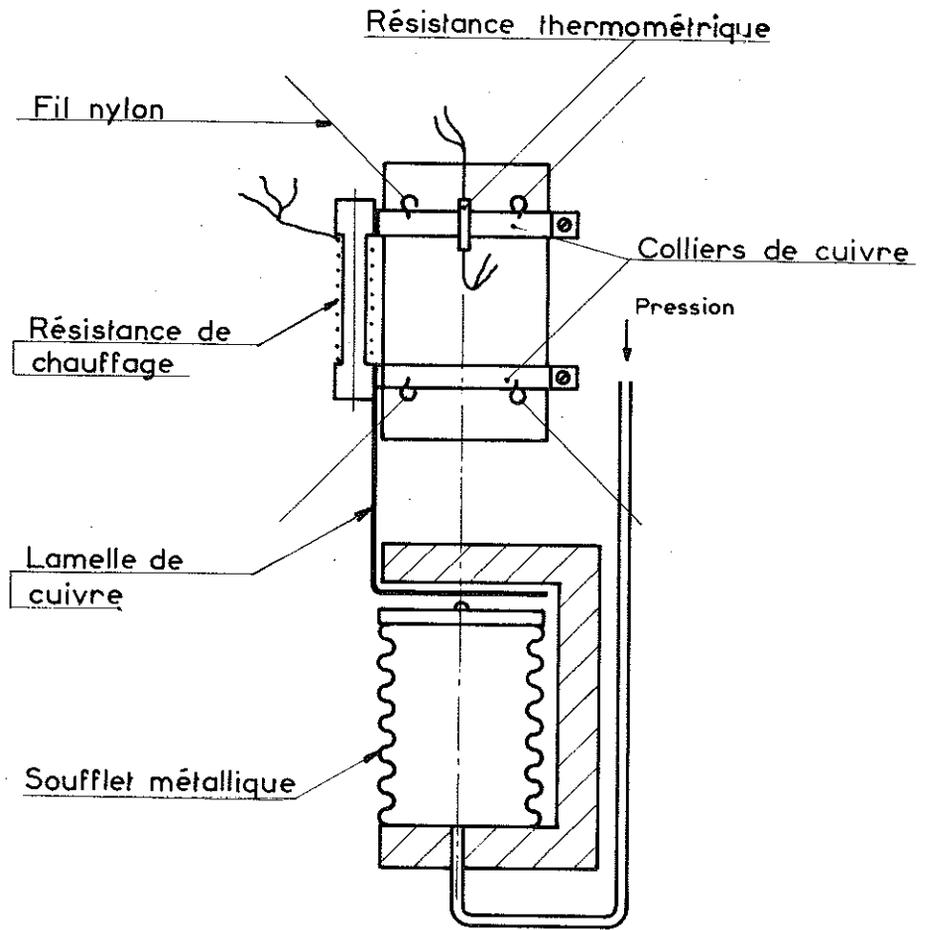


Figure 4 : Groupe de mesure et contact mécanique.

petit pour que l'on puisse confondre la capacité calorifique moyenne, mesurée entre  $T_i$  et  $T_f$ , avec la capacité calorifique vraie à  $T_m = \frac{T_i + T_f}{2}$  (aux plus basses températures  $\Delta T$  ne dépassera pas quelques centièmes de degré). On a donc besoin d'un thermomètre de très grande sensibilité qui, de surcroît, devra posséder une faible capacité calorifique.

Aux températures plus élevées nous utilisons une résistance de platine. A basse température nous utilisons des résistances de carbone Allen Bradley. Le tableau [3] donne les caractéristiques d'une résistance  $R_\theta$  que nous avons utilisée (68  $\Omega$ , 1/10 watt).

Malheureusement une telle résistance n'est pas fidèle. Son étalonnage doit être refait après chaque cyclage thermique, donc à chaque expérience. Nous avons donc deux problèmes à examiner

1/ La mesure proprement dite de  $R_\theta$

2/ L'étalonnage de  $R_\theta$

1/ Mesure de  $R_\theta$ .

Nous utilisons là encore, un montage potentiométrique :  $R_\theta$  est inclus dans un circuit analogue à celui de  $R_w$ . Les résistances séries du circuit d'alimentation de  $R_\theta$  sont de plusieurs dizaines de mégohms. Ainsi des variations importantes de  $R_\theta$  n'entraînent pas de variations sensibles du courant  $I_\theta$ . Il suffira de mesurer sa valeur à intervalles réguliers.

Pour obtenir une sensibilité suffisante, nous utilisons un potentiomètre AOIP Surpréci donnant le dixième de microvolt par lecture directe. La tension de déséquilibre du potentiomètre est envoyée sur un amplificateur Liston Becker de 20 000 ohms d'impédance d'entrée dont la sortie est branchée sur un enregistreur potentiométrique.

Nous pouvons ainsi :

a) réaliser des "mesures de zéro" :

La position de zéro de l'enregistreur est celle qu'il prend quand aucun courant ne traverse  $R_\theta$  et quand aucune tension n'est affichée sur le potentiomètre. Seules débitent alors les tensions parasites. A température fixe on mesure directement  $V_\theta$  en affichant sur le potentiomètre la tension nécessaire pour ramener l'enregistreur à sa position de zéro. C'est ainsi que nous opérons en cours d'étalonnage.

b) enregistrer continuellement les variations de  $R_\theta$  dans un petit intervalle de température.

C'est ainsi que nous obtenons les courbes d'échauffement qui correspondent à chaque point de chaleur spécifique. Une telle courbe est représentée figure 5. La tension  $V_0$  est affichée en permanence sur le potentiomètre. Les paliers AB et CD correspondent aux tensions  $V_{\theta 1}$  et  $V_{\theta 2}$  qui règnent aux bornes de  $R_\theta$  avant et après échauffement.  $V_{\theta 1}$  et  $V_{\theta 2}$  sont obtenus par interpolation linéaire. Si l'on désigne par :

$l_1$ , la déflexion de l'enregistreur observée quand  $V_0$  est augmenté d'une quantité connue  $v_1$

$l_r$ , la déflexion observée quand on diminue  $V_0$  de  $v_r$

$\lambda_1$ , la distance du palier AB à la position de zéro de l'enregistreur

$\lambda_r$ , la distance du palier CD à la position de zéro

On a immédiatement :

$$V_{\theta 1} = V_0 + \frac{\lambda_1}{l_1} v_1$$

$$V_{\theta 2} = V_0 - \frac{\lambda_r}{l_r} v_r$$

2/ Etalonnage de  $R_\theta$ .

Il s'agit de mesurer  $R_\theta$  pour une série de températures bien définies.

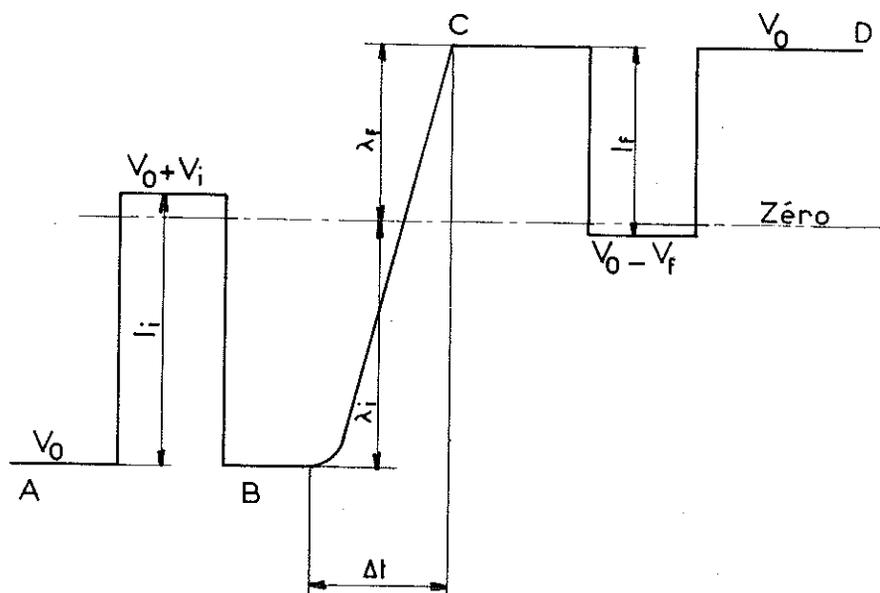


Figure 5 : Courbe d'échauffement.

Entre  $1,2^{\circ}\text{K}$  et  $4,2^{\circ}\text{K}$  ces points fixes sont les points d'ébullition de l'hélium liquide sous pression réduite. Les tables de tension de vapeur [H. Van Dijk et collaborateurs, 1960] permettent de déduire directement la température  $T$  d'une mesure de pression. La résistance  $R_{\theta}$  est mise en contact thermique avec le bain, par introduction d'hélium d'échange dans les enceintes X et Y. A l'aide d'un système de vannes on règle la pression au-dessus du bain, de manière à ce qu'elle soit légèrement décroissante dans le temps. En augmentant alors le taux de vaporisation de l'hélium par dissipation d'énergie électrique dans le fond du cryostat on stabilise la pression au-dessus du bain d'hélium. Cette dissipation d'énergie est contrôlée automatiquement.

Au-dessus du point  $\lambda$  la pression mesurée est celle d'un thermomètre à tension de vapeur d'hélium dont le bulbe est placé au niveau de  $R_{\theta}$ . On la mesure à l'aide d'un manomètre à mercure. Ce dispositif permet de tenir compte de la pression hydrostatique. Au-dessous du point  $\lambda$  la pression est prise directement au-dessus du bain à l'aide d'un tube de diamètre plus grand. Nous pouvons ainsi négliger les corrections de pression thermomoléculaire, qui deviennent importantes à basse pression. Pour augmenter la sensibilité, la pression est alors mesurée à l'aide d'un manomètre rempli de phtalate de butyle. Les lectures de pression se font au cathétomètre et permettent d'apprécier le  $1/100$  de mm.

Au-dessus de  $4^{\circ}\text{K}$  l'enceinte Y est vide, alors que dans X a été introduit de l'hélium d'échange. X est chauffé électriquement, sa température est stabilisée automatiquement et mesurée à l'aide d'un thermomètre à gaz.

Tableau 3

Résistance de carbone Allen-Bradeley (68  $\Omega$ , 1/10 watt)

T ( $^{\circ}\text{K}$ )	R ( $\Omega$ )	$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} (\text{^{\circ}K})^{-1}$
1,35	67 220	3,91
1,45	47 230	3,52
1,6	29 520	2,84
1,7	22 060	2,81
1,8	17 210	2,32
1,95	12 560	1,99
2,3	6 830	1,46
2,8	3 730	1,03
3,0	2 920	0,94
3,4	2 085	0,75
3,8	1 610	0,61
4,0	1 440	0,56
4,35	1 180	0,49
5,0	880	0,36
6,0	642	0,25
7,0	506	0,21
8,0	417	0,14
9,0	361	0,13
10	320	0,11
12	263	0,08
14	228	0,06
17	194	0,05
20,5	170	0,03
25,5	147	0,023
31	131	0,017
35,5	122	0,014
41	114,5	0,011

### 3/ Thermomètre à gaz.

C'est un thermomètre à volume constant, dont le schéma de principe est donné figure 6. Le réservoir R est en cuivre. Des capillaires, en acier inoxydable à l'intérieur du cryostat et en cuivre à l'extérieur, le relie à un manomètre. Le liquide manométrique est le phtalate de butyle. Le ménisque  $M_1$  est ramené au niveau d'un repère fixe en réglant la pression dans B. La distance entre les deux ménisques  $M_1$  et  $M_2$  est lue au cathétomètre.

Il s'agit dès lors d'en déduire la température T du réservoir R.

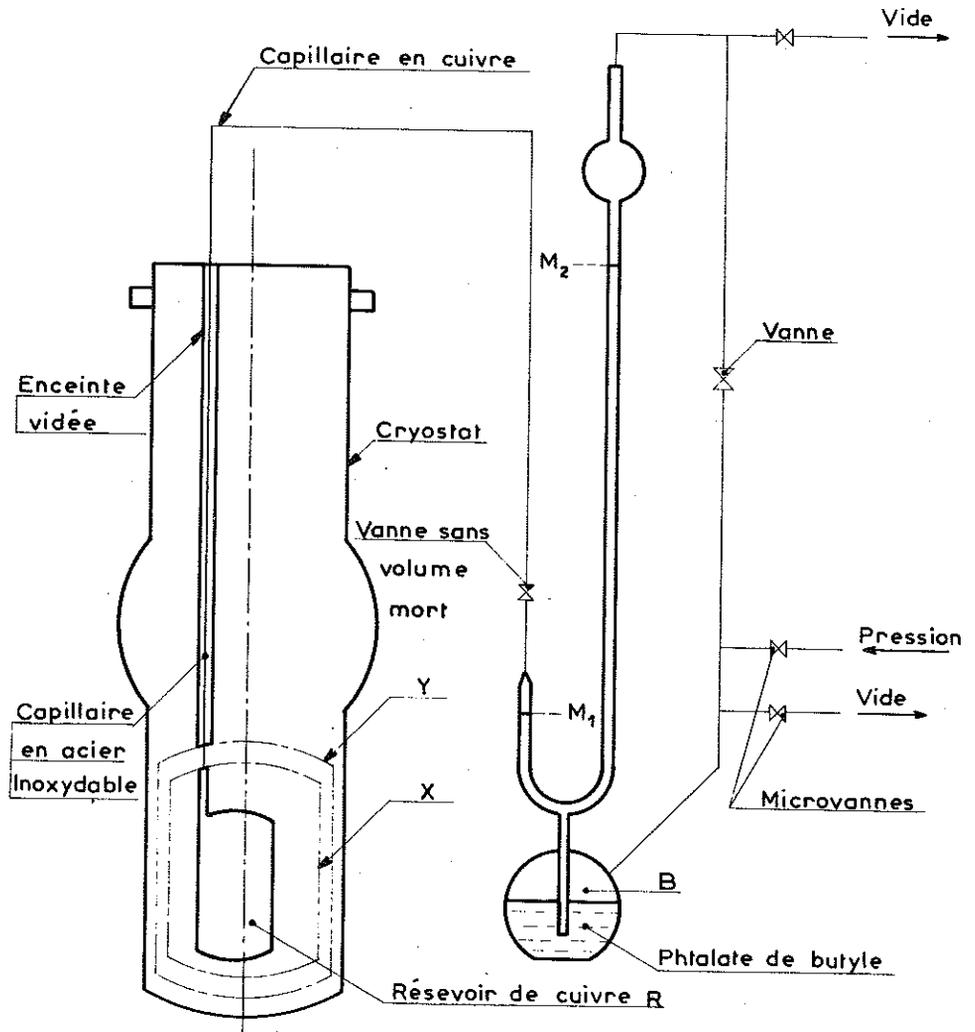


Figure 6 : Schéma de principe du thermomètre à gaz.

En premier lieu il faut tenir compte de la différence de pression thermomoléculaire. L'une des extrémités du capillaire est à la température T, l'autre extrémité à la température ambiante  $\theta$ . La différence de pression  $\Delta p$  entre ces deux extrémités est donnée, pour un régime hydrodynamique, par :

$$\frac{\Delta p}{p} = 724,2 \left( \frac{1}{pR} \right)^2 \left[ 1 - \left( \frac{T}{\theta} \right)^{2,294} \right]$$

R est le rayon du tube capillaire.

Il reste donc à relier cette pression p corrigée à la température T.

#### 4/ Equation du thermomètre à gaz.

L'équation d'état de l'hélium gazeux peut s'écrire sous la forme :

$$pV = n [RT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots]$$

Les corrections introduites par le troisième coefficient du viriel C(T) sont négligeables. Nous ne conserverons donc que le second coefficient B(T) dont les valeurs sont données par Keesom (1942).

Le nombre de molécules gazeuses contenues dans le volume V du réservoir du thermomètre à la température T est :

$$N = \frac{pV}{RT \left( 1 + \frac{Bp}{RT} \right)}$$

On montre aisément que dans un tube de volume v dont l'une des extrémités est à la température T du réservoir, et l'autre extrémité à une température fixe  $\theta$ , le nombre de molécules est :

$$n = \frac{pv}{Rf_{\theta}(T)} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{f_{\theta}(T)} = \int_T^{\theta} \frac{\theta K(T)}{T} dT \int_T^{\theta} K(T) dT$$

K(T) est la conductivité thermique du métal constituant le tube et l'on a pris, dans ce terme correctif, l'équation d'état simplifiée  $pv = nRT$ . Par intégration graphique, on détermine  $f_{\theta}(T)$  à partir de la courbe de conductibilité K(T). On remarquera que  $f_{\theta}(T)$  est supérieur à T si  $\theta > T$ .

Le nombre total de molécules contenues dans ce système est :

$$N + n = \frac{pV}{RT \left( 1 + \frac{Bp}{RT} \right)} \left[ 1 + \frac{v}{V} \frac{T}{f_{\theta}(T)} \left( 1 + \frac{Bp}{RT} \right) \right]$$

$N + n$  est constant et ce nombre peut s'obtenir directement en mesurant la pression  $p_0$  correspondant à une température connue  $T_0$ . En pratique, on fera cet étalonnage au point d'ébullition du liquide cryogénique (hélium ou hydrogène ou azote) sous la pression atmosphérique.

On aura alors :

$$T = T_0 \frac{p}{p_0} \frac{V}{V_0} \frac{1 + \frac{B_0 p_0}{R T_0}}{1 + \frac{Bp}{RT}} \frac{1 + \frac{v}{V} \frac{T}{f_{\theta}(T)} \left( 1 + \frac{Bp}{RT} \right)}{1 + \frac{v_0}{V_0} \frac{T_0}{f_{\theta}(T_0)} \left( 1 + \frac{B_0 p_0}{R T_0} \right)}$$

Désignons par  $\alpha_r$  le coefficient moyen de dilatation thermique linéaire du cuivre qui constitue le réservoir R, dans l'intervalle  $(T_0, T)$ . Limitons-nous aux termes correctifs du premier ordre, et, dans le calcul de ces termes correctifs, remplaçons T par sa valeur approchée  $T_a = T_0 \frac{P}{P_0}$ .

Il vient alors :

$$T = T_a \left[ 1 + 3 \alpha_{T_a} (T_a - T_0) + \frac{P_0}{RT_0} (B_0 - B) + \frac{v}{V} \left( \frac{T_a}{f_\theta(T_a)} - \frac{T_0}{f_\theta(T_0)} \right) \right]$$

Pour appliquer cette équation au thermomètre que nous avons réalisé il faut en fait diviser v en trois parties :

$v_1$ , entre les enceintes X et Y. Les températures extrêmes sont T et  $T_0$ . Il s'y trouve  $n_1 = \frac{PV_1}{R f_{T_0}(T)}$  molécules.

$v_2$ , de Y jusqu'à la sortie du cryostat. Les températures extrêmes  $T_0$  et  $\theta$  (température ambiante) ne varient pas au cours d'une expérience. Il s'y trouve  $n_2 = \frac{PV_2}{R f_\theta(T_0)}$

$v_3$ , à l'extérieur du cryostat. Il s'y trouve :  $n_3 = \frac{PV_3}{R\theta}$  molécules.

On a donc :

$$T = T_a + \Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3$$

avec :

$$\Delta T_1 = 3 \alpha_{T_a} (T_a - T_0) \times T_a$$

$$\Delta T_2 = \frac{P_0}{RT_0} (B_0 - B) \times T_a$$

$$\Delta T_3 = \frac{1}{V} \left[ \left( \frac{v_3}{\theta} + \frac{v_2}{f_\theta(T_0)} \right) (T_a - T_0) + v_1 \left( \frac{T_a}{f_{T_0}(T_a)} - \frac{T_0}{f_{T_0}(T_0)} \right) \right] \cdot T_a$$

Remarque. Il demeure une correction qu'il est difficile de chiffrer, et qui est liée à la quantité d'hélium adsorbée par les parois du thermomètre. En fait nous avons négligé cette correction, et nous avons testé la validité des corrections employées, en étalonnant le thermomètre au point d'ébullition de l'hélium à la pression atmosphérique, et en comparant la température donnée par le thermomètre à gaz au point d'ébullition de l'hydrogène para, à la température donnée par les tables de tension de vapeur.

#### D - Calcul de C

Nous disposons d'un tableau de valeurs de  $R_\theta$  correspondant à une suite de valeurs de T, et d'une série de courbes d'échauffement enregistrées. Sur chacune de ces courbes nous relevons les quantités  $V_f, I_f, \Delta t; V_0, I_\theta; v_1, l_1, \lambda_1; v_f, l_f, \lambda_f$ . Ces données sont alors directement exploitées par une calculatrice électronique.

Dans un premier temps elle calcule une loi d'interpolation de la température à l'aide du tableau de points d'étalonnage. Par une méthode des moindres carrés, elle détermine les coefficients a, b, c de la loi empirique

$$\frac{1}{T_f} = a \text{ Log } R_\theta + b + \frac{c}{\text{Log } R_\theta}$$

déterminant ainsi une température formelle  $T_f$  aussi proche que possible de la température réelle  $T$ .

Elle établit alors, une loi de correction de la forme

$$T - T_f = a_0 + a_1 T_f + a_2 T_f^2 + a_3 T_f^3$$

donnant les écarts entre température réelle et température formelle.

La machine peut dès lors calculer la température correspondant à une valeur  $R_\theta$  quelconque.

Dans un deuxième temps on calcule les points de chaleur spécifique.

A partir de  $V_w$ ,  $I_w$  et  $\Delta t$  on calcule  $\Delta W = V_w I_w \Delta t$  énergie fournie au cours de l'échauffement.

La valeur de  $R_\theta$  au début de l'échauffement est :

$$R_{\theta_i} = \frac{1}{I_\theta} \left( V_0 + v_i \frac{\lambda_i}{l_i} \right)$$

sa valeur en fin d'échauffement :

$$R_{\theta_f} = \frac{1}{I_\theta} \left( V_0 - v_f \frac{\lambda_f}{l_f} \right)$$

On en tire  $T_i$  et  $T_f$  d'où

$$C \left( \frac{T_i + T_f}{2} \right) = \frac{\Delta W}{T_f - T_i}$$

## II - RESISTIVITE ELECTRIQUE ET MESURES ANNEXES

Pour mesurer la résistivité nous avons utilisé la méthode des quatre fils.

A cet effet nous avons réalisé un porte-échantillon capable d'assurer, à toute température et sans efforts mécaniques excessifs, de bons contacts électriques entre l'échantillon d'une part, les deux fils d'amenée du courant et les deux prises de tension d'autre part. Le porte-échantillon est suspendu à l'intérieur du calorimètre. Il est représenté figure 7. La température est mesurée, soit à l'aide d'une résistance thermométrique, soit à l'aide du thermomètre à gaz. De l'hélium gazeux assure le bon contact thermique de ces divers organes.

Les mesures de tension sont faites par une méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre et d'un amplificateur galvanométrique Tinsley. Cet ensemble permet d'apprécier le centième de microvolt.

La plus grosse source d'erreur qui puisse entacher nos mesures, réside, évidemment, dans la détermination des dimensions géométriques : diamètre de l'échantillon et distance entre les deux prises de tension. Nous estimons que l'erreur qui en résulte reste inférieure à 10 %.

En dehors des mesures de chaleur spécifique et résistivité, nous avons fait des mesures d'aimantation, conductivité thermique, pouvoir thermoélectrique, etc ... Pour ce faire, nous avons utilisé des appareils existant au laboratoire. Les quelques détails expérimentaux nécessaires à la compréhension des résultats obtenus trouveront place, plus naturellement, dans l'exposé de ces résultats.

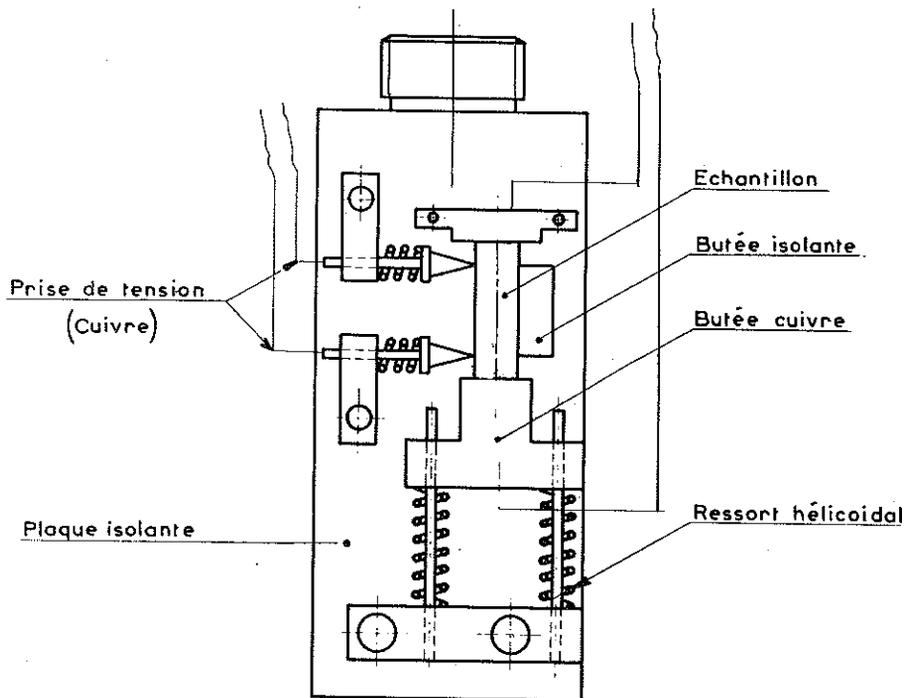


Figure 7 : Porte-échantillon pour mesure de résistivité.

Cependant, nous avons dû, chaque fois, prévoir de monter nos échantillons dans ces divers appareillages, à l'abri de l'air atmosphérique.

### III - LA BOITE A GANTS

Les nitrures de terres rares réagissent violemment avec l'oxygène et l'eau, même à l'état de traces. Nous avons donc dû réaliser un dispositif qui permette de les manipuler en atmosphère inerte et sèche.

Une enveloppe métallique étanche, permet de mettre sous vide, le calorimètre et l'ensemble des tubulures qui débouchent à son niveau. Au tour de cette enveloppe vient s'adapter une boîte à gants de plexiglass, dans laquelle, sera créée une atmosphère contrôlée.

On vide la boîte de l'air qu'elle contient en gonflant, à l'intérieur, un ballon sonde qui la remplit aux 9/10 de son volume. On la remplit alors d'azote R (moins de 20 ppM d'oxygène) préalablement desséché, par passage dans un piège refroidi à l'azote liquide. Vidages et remplissages sont répétés plusieurs fois. On laisse alors débiter lentement l'azote purifié pendant une douzaine d'heures. L'évacuation se fait au travers d'un piège à azote liquide, suivi d'un flacon laveur. L'eau, encore retenue par les parois de la boîte et par les gants, diffuse, et vient se condenser dans le piège ; on recueille

ainsi 1 cm<sup>3</sup> d'eau liquide environ. Grâce au flacon laveur, on maintient l'atmosphère de la boîte en légère surpression par rapport à l'extérieur. On remplit alors l'enveloppe métallique d'azote purifié, on en dévisse la partie inférieure à l'intérieur de la boîte. Le calorimètre est alors accessible pour le montage ou le démontage d'un échantillon. La soudure métal de Wood du calorimètre est faite au fer à souder, sans utiliser de décapant. Ceci exige, évidemment, une préparation minutieuse préalable des surfaces à souder.

Le schéma de principe de ce montage est donné figure 8.

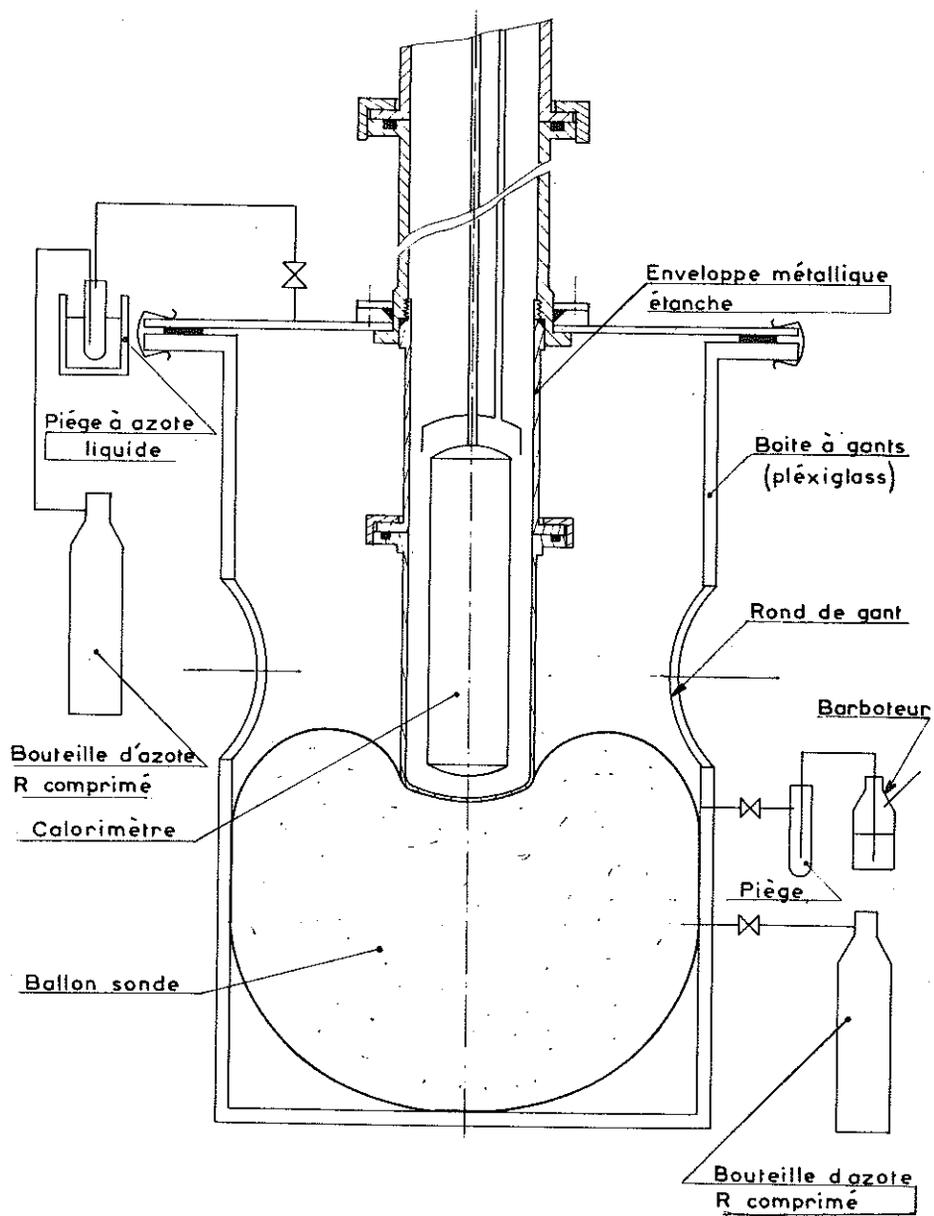


Figure 8 : Boîte à gants.

## CHAPITRE IV

# ÉTUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE NON MAGNÉTIQUE : LE NITRURE DE LANTHANE

On sait, qu'à basse température, la chaleur spécifique molaire d'un métal est, dans les cas simples, la somme de deux contributions.

La chaleur spécifique électronique  $\gamma T$  où  $\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) V$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzman,  $N(E_F)$  la densité des états par unité de volume au niveau de Fermi, compte tenu des deux orientations de spin, et  $V$  le volume molaire.

La contribution du réseau  $\beta T^3$  où  $\beta = n \frac{12 \pi^4 R}{5 \theta^3}$ .  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\theta$  la température de Debye et  $n$  le nombre d'atomes par molécule.

Pour un isolant seule cette dernière contribution existe.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de NLa entre 1,2°K et 45°K, figure 9A. Dans l'objectif que nous nous sommes fixés, la partie basse température de cette courbe nous intéresse au premier chef. En effet, elle doit fournir, en principe, un test décisif pour déterminer le caractère, métallique ou semi-conducteur, de ce composé.

Malheureusement, la courbe obtenue, présente une anomalie à basse température, comme on le voit très nettement sur la figure 10 où l'on a représenté  $C/T$  en fonction de  $T$  et en fonction de  $T^3$  pour  $T$  compris entre 1,2°K et 5°K. On ne peut donc pas conclure quant à l'existence éventuelle d'une contribution électronique à la chaleur spécifique. L'analyse de la courbe montre seulement que, si cette contribution existe,  $\gamma$  est inférieur à 3,5 mj/mole deg<sup>2</sup>.

On peut formuler deux hypothèses pour expliquer cette anomalie :

- notre échantillon contient des impuretés magnétiques qui s'ordonnent à basse température
- notre échantillon devient supraconducteur, et nous observons ici le début de la transition.

La première hypothèse est vraisemblable. Le lanthane utilisé contient une centaine de ppm d'impuretés terres rares, et, le broyage de la poudre avant frittage, peut éventuellement la contaminer, notamment, par l'introduction de fer.

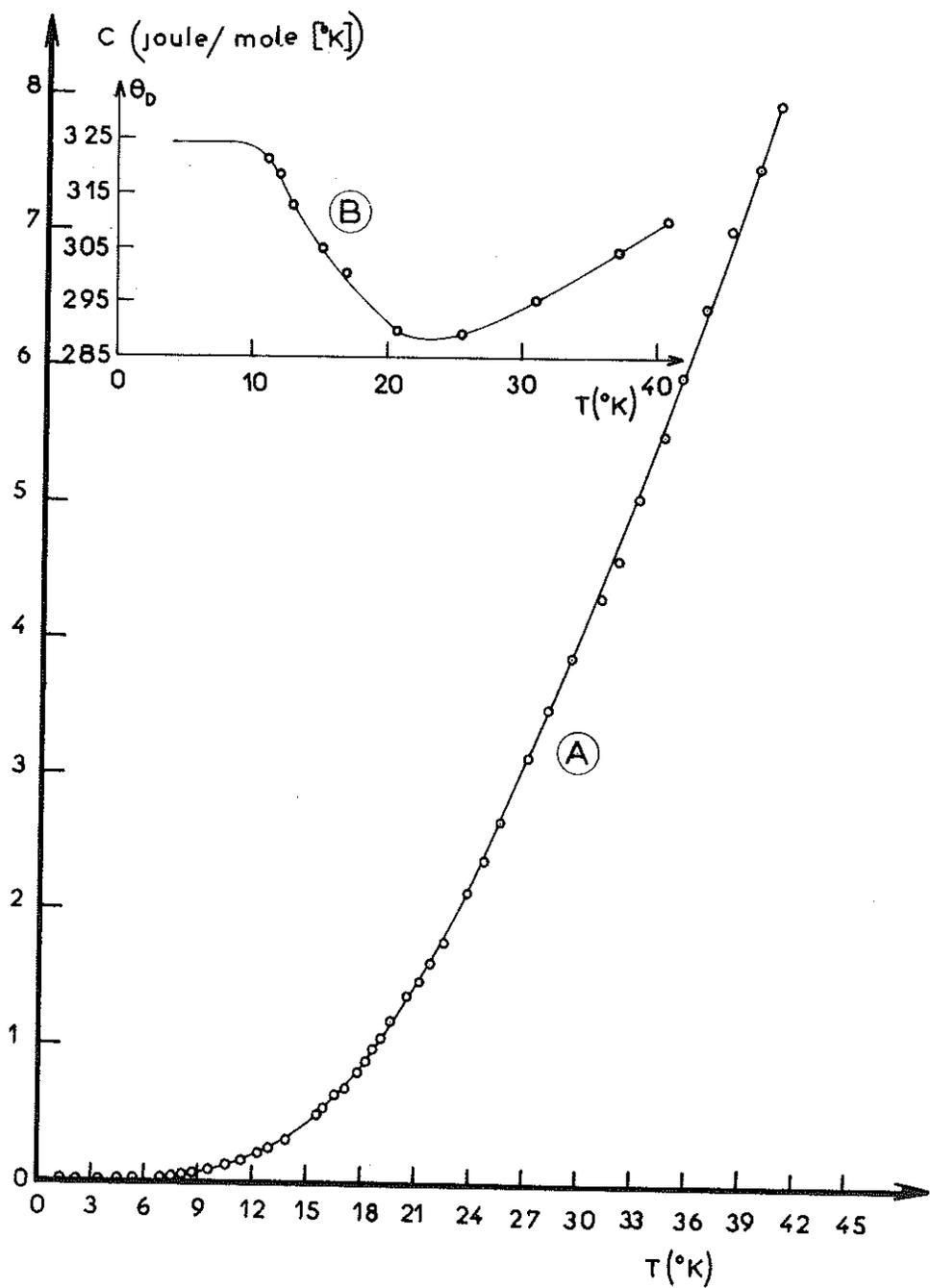


Figure 9 : A Chaleur spécifique de NLa  
 B Température de Debye.

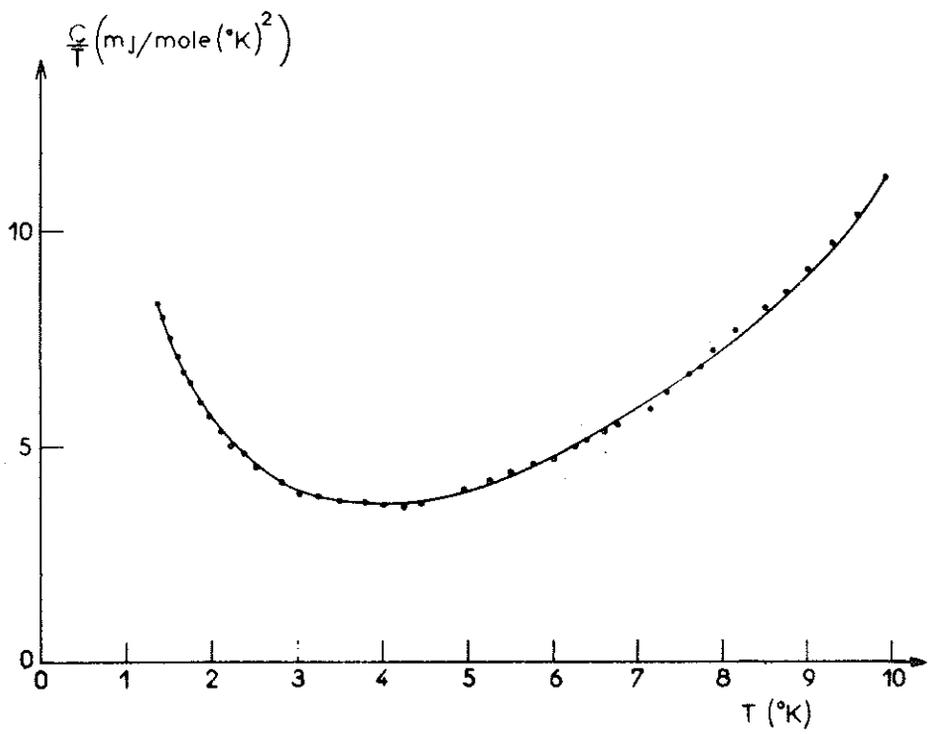
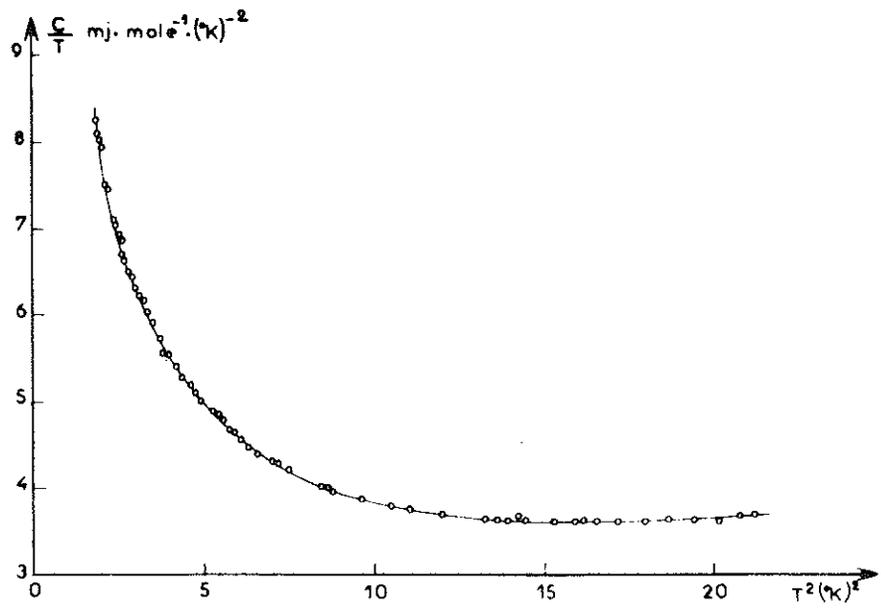


Figure 10 : Chaleur spécifique de NLa à basse température.

En faveur de la seconde hypothèse, on peut retenir que plusieurs nitrures de métaux de transition sont supraconducteurs (NTi - NV - HZr - NHf). Young et Ziegler (1952) ont d'ailleurs recherché la supraconductivité de NLà. Ils ne l'ont pas observée, mais ils ont limité leur expérience à des températures supérieures à 1,8°K.

On peut penser trancher le débat par quelques considérations thermodynamiques simples.

D'après Gorter et Casimir, la différence des énergies libres en champ nul de l'état normal et de l'état supraconducteur est donné, à la température T par

$$G_n(0) - G_s(0) = \frac{V H_c^2(T)}{8 \pi}$$

$H_c$  est le champ critique, V le volume de l'échantillon.

Comme

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, H} = - S$$

il vient,

$$S_n(0) - S_s(0) = - \frac{V H_c}{4 \pi} \frac{dH_c}{dT} (4V - 1)$$

A  $T = T_c, H_c = 0$  donc  $S_n = S_s$

D'après le principe de Nernst on a aussi  $S_n = S_s$  à  $T = 0^\circ K$

Donc 
$$\int_0^{T-T_c} \frac{C_n}{T} dT = \int_0^{T-T_c} \frac{C_s}{T} dT$$

Quand  $T \rightarrow 0, C_n \rightarrow 0$  comme  $\gamma T$ , et  $C_s \rightarrow 0$  comme  $\exp(-b \frac{T_c}{T})$

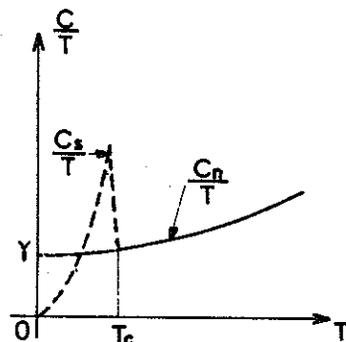
Donc 
$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_n}{T} = \gamma \quad \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_s}{T} = 0.$$

Pour un supraconducteur on obtient donc dans le diagramme  $(\frac{C}{T}, T)$  les courbes représentées ci-contre, où les aires hachurées sont égales.

Si notre anomalie de chaleur spécifique est due à une transition supraconductrice, nous devons pouvoir extrapoler notre courbe expérimentale de manière à satisfaire ce critère. Cette extrapolation - un peu osée - est réalisable, si,  $\gamma$  est de l'ordre ou supérieur à 3 mJ/mole  $(^\circ K)^2$ . L'hypothèse d'une transition supraconductrice mérite donc un examen plus poussé.

Nous avons donc étudié les propriétés magnétiques de notre échantillon à basse température.

Ces mesures ont été faites dans un cryostat à double bain d'hélium, muni d'une pompe à diffusion (Bonnin 1965). Ce cryostat nous a permis de descendre à 0,76°K. La température est déterminée à partir de la susceptibilité d'un sel paramagnétique (alun de fer et d'amonium). Comme il nous était impossible de procéder à un montage sous boîte à gants, l'échantillon a été préalablement scellé dans une ampoule de verre sous atmosphère d'hélium.



a) Etude de la susceptibilité en faible champ alternatif.

Nous mesurons la variation, introduite par la présence de l'échantillon, de l'inductance mutuelle de deux bobines superposées constituant un primaire et un secondaire. La variation de la partie réelle de cette inductance est proportionnelle à la susceptibilité réelle  $\chi$  : nous donnons, figure 11, la variation de  $\chi$  à 180 Hz en fonction de la température. Une mesure, à température fixe des parties, réelle et imaginaire, de l'inductance mutuelle en fonction de la fréquence permet, en principe, d'obtenir la résistivité de l'échantillon s'il est de forme géométrique simple (sphère ou cylindre infini d'axe parallèle au champ). Mais nous n'avons pas pu travailler avec une puissance convenable et dans une gamme de fréquence suffisamment étendue sans échauffer notre échantillon, l'ampoule de verre protectrice réduisant sensiblement les échanges thermiques avec le bain d'hélium. Nous avons cependant estimé la résistivité résiduelle à  $12 \mu \Omega \text{ cm}$ .

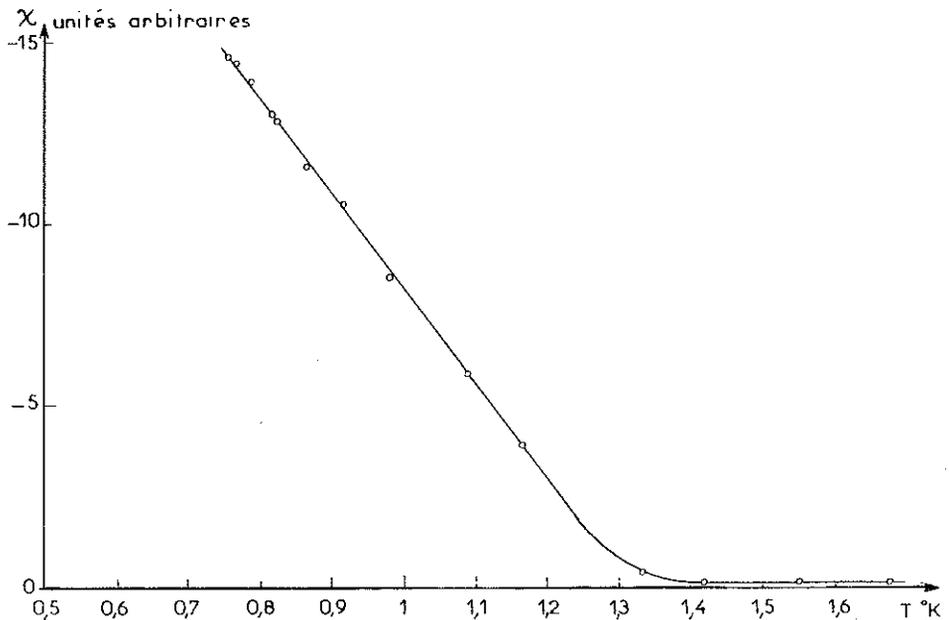


Figure 11 : Susceptibilité de NLa en faible champ alternatif.

Ces mesures ne laissent aucun doute sur le caractère supraconducteur de notre échantillon. La transition débute vers 1,35°K, mais à 0,76°K, l'échantillon n'est pas encore complètement diamagnétique. On peut expliquer cette largeur de transition, si l'on admet, qu'en raison de défauts de stoechiométrie, différentes régions de l'échantillon ont des températures de transition différentes. Cette hypothèse n'est pas improbable : Giorgi (1963) a montré que dans CTa et CNb, de faibles écarts de composition, entraînaient d'importantes variations de  $T_c$ .

b) Cycle d'aimantation.

Nous avons tracé un cycle complet d'aimantation à  $0,76^\circ\text{K}$ , figure 12. Il nous donne confirmation des résultats précédents.

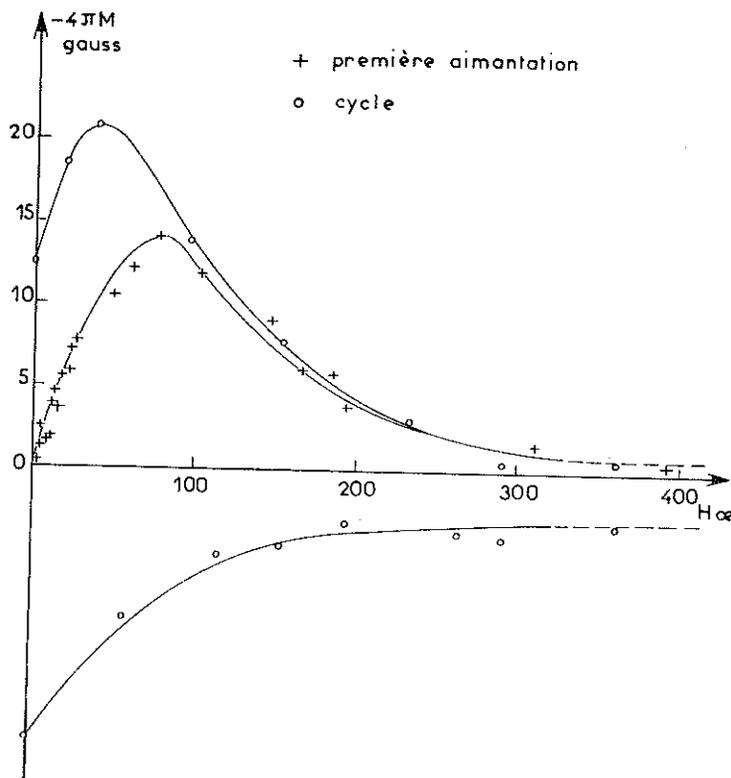


Figure 12 : Cycle d'aimantation de NLa à  $0,76^\circ\text{K}$ .

La pente à l'origine de la courbe de première aimantation, n'atteint que 30 % de la valeur  $-\frac{V}{4\pi}$ , qui correspondrait à la susceptibilité d'un diamagnétique parfait. Seule cette fraction de l'échantillon est donc supraconductrice à cette température.

Contrairement à ce qu'on rencontre pour un échantillon homogène, l'aimantation, dans les champs les plus forts, tend vers zéro avec une pente qui n'est pas constante. A température donnée, l'inhomogénéité de l'échantillon, entraîne l'existence d'un spectre de champs critiques  $H_{c2}$ , de même, qu'en champ donné, nous avons un spectre de températures critiques.

L'allure générale de la courbe d'aimantation, suggère par ailleurs, qu'il s'agit d'un supraconducteur de seconde espèce. Nous allons voir, si dans cette optique nos résultats sont quantitativement cohérents, en calculant, à partir des données magnétiques, le paramètre  $K$  de Ginsburg et Landau, et le coefficient  $\gamma$  de la chaleur spécifique électronique.

$$\text{Le coefficient } K \text{ est donné par : } \sqrt{2} K = \frac{H_{c2}}{H_c}$$

En dérivant cette expression par rapport à T, on obtient, à T = T<sub>c</sub>, et H<sub>c</sub> = 0 :

$$\sqrt{2} K = \left( \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c} / \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c} \quad (\text{IV} - 2)$$

Le champ qui détruit complètement le diamagnétisme de l'échantillon est la valeur maximale de H<sub>c2</sub>, soit 450 ± 50 Oe à 0,76°K. Les régions de l'échantillons, auxquelles correspond cette valeur de H<sub>c2</sub> sont celles qui ont la température de transition la plus élevée, c'est-à-dire 1,35°K. Entre 0,76°K et 1,35°K,  $\frac{\Delta H_{c2}}{\Delta T} \sim 760$  oe/deg, ce que nous prendrons comme valeur approchée de  $\left( \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c}$ .

Pour obtenir K il nous reste donc à calculer

$$\left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}$$

En dérivant l'expression (IV - 1) par rapport à T, on obtient pour T = T<sub>c</sub>

$$C_s - C_n = \frac{V T_c}{4 \pi} \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}$$

Si l'on admet, que la contribution du réseau à la chaleur spécifique, est la même, dans l'état normal et dans l'état supraconducteur, cette relation s'applique aux chaleurs spécifiques électroniques C<sub>es</sub> et C<sub>en</sub>. C<sub>en</sub> = γ T et la théorie de B C S prévoit qu'à T<sub>c</sub>

$$C_{es} = 2,43 \gamma T_c$$

on en déduit

$$\left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c} = (4 \pi \times 1,43 \times \gamma)^{1/2} \quad (\text{IV} - 3)$$

Les équations (IV - 2) et (IV - 3) nous fournissent alors une première relation entre K et γ soit :

$$\sqrt{2} K = \frac{\left( \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c}}{(4 \pi \times 1,43 \times \gamma)^{1/2}} \quad (\text{IV} - 4)$$

Par ailleurs Goodman (1962) a montré que l'on a

$$K = K_0 + 7,5 \times 10^3 \gamma^{1/2} \rho_0 \quad (\text{IV} - 5)$$

où γ est exprimé en erg cm<sup>-3</sup> et ρ<sub>0</sub> en ohm cm.

K<sub>0</sub> qui caractérise le supraconducteur pur, est, ici, négligeable, en raison de la faible valeur de T<sub>c</sub>.

Les formules (IV - 4) et (IV - 5) déterminent K et γ.

On trouve :

$$\sqrt{2} K = 4,8 \text{ et } \gamma = 1400 \text{ erg/cm}^3 \text{ deg}^2,$$

soit, 3,14 mJ/mole deg<sup>2</sup>.

Nous obtenons donc une valeur de γ en bon accord avec nos précédentes estimations, et, une valeur de K, caractéristique d'un supraconducteur de seconde espèce.

En résumé, l'ensemble de notre étude sur NLa montre que l'on a affaire à un supraconducteur de deuxième espèce et que le coefficient  $\gamma$  de sa chaleur spécifique électronique, est de l'ordre de  $3,2 \text{ mJ/mole deg}^2$ .

Notre courbe de la chaleur spécifique de NLa permet, en sus, de déterminer la température de Debye  $\theta$ . La figure 9B donne sa variation en fonction de T. La connaissance de  $\theta$  nous sera très précieuse ultérieurement. Elle nous permettra de calculer avec une bonne approximation, la contribution du réseau à la chaleur spécifique des nitrures de terres rares magnétiques.

Remarque : supraconductivité des monocarbures et mononitrures des métaux de transition.

De nombreuses tentatives ont été faites pour établir les conditions nécessaires et suffisantes d'apparition de la supraconductivité, sans qu'il soit encore possible de prédire la température de transition d'un supraconducteur à partir de ses propriétés dans l'état normal. Cependant, B.T. Matthias (1957), en relevant quelques traits qui sont communs aux éléments, composés et alliages supraconducteurs, a proposé quelques règles empiriques :

- On n'observe la supraconductivité que dans les substances métalliques pour lesquelles le nombre d'électrons de valence par atome Z est compris entre 2 et 8.

- Pour tous les composés des éléments de transition les températures critiques  $T_c$  sont maximales au voisinage des valeurs  $Z = 3, 5$  ou  $7$ .

Pour une valeur de Z donnée certaines structures cristallines sont plus favorables que d'autres à l'apparition de la supraconductivité.

Ces considérations doivent être directement applicables aux monocarbures et mononitrures des métaux de transition qui constituent une classe de composés métalliques et de même structure (CINa). Toth et collaborateurs (1965) ont montré, en effet, qu'il existait une corrélation entre les températures critiques de ces composés et le nombre total de leurs électrons de valence, c'est-à-dire la somme des électrons de valence du métal et de ceux du métalloïde. Comme le montre le tableau [4] les monocarbures et mononitrures qui ont le même nombre d'électrons de valence ont des températures critiques voisines. On trouve les valeurs de  $T_c$  les plus faibles pour les composés à 8 électrons, c'est le cas de NLa, et les plus élevées pour les composés à 10 électrons. Selon la théorie de BCS une grande densité d'états favorise l'existence de températures critiques élevées, on peut donc tenter d'interpréter cette corrélation en posant que la densité des états au niveau de Fermi est minimale pour un nombre d'électrons de valence égal à 8 et qu'elle croit ensuite quand ce nombre d'électrons augmente. Cette conclusion serait en bon accord avec les schémas de bandes actuellement proposés pour ces composés. Nous en donnons un bref rappel dans l'Appendice I.

Tableau 4

Températures de transition supraconductrice et électrons de valence  
dans les carbures et nitrures des métaux de transition

Nitrures	Nombre total d'électrons de valence	Température critique $T_c$	carbures	Nombre total d'électrons de valence	Température critique $T_c$
ScN	8	normal à 1,4°K	TiC	8	normal à 1,2°K
UN	8		ZrC	8	normal à 1,2°K
LaN	8		HfC	8	
TiN	9	5,6°K	VC <sub>0,88</sub>	8,5	normal à 1,2°K
ZrN	9	10,7°K	NbC	9	11,1°K
HfN	9	6,2°K	TaC	9	9,7°K
VN	10	8,2°K	CrC	10	n'existe pas avec la structure ClNa
NbN	10	15,8°K	MoC	10	13,0°K
TaN	10	n'existe pas avec la structure ClNa	WC	10	n'existe qu'à haute température.



## CHAPITRE V

### LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES NITRURES DE TERRES RARES NGd et NNd

Dans ce chapitre nous exposons les résultats de mesures d'aimantation que nous avons effectuées sur ces deux composés. Nous analysons également la contribution magnétique à la chaleur spécifique. Ces deux types d'expériences fournissent des résultats qui se confirment et se complètent mutuellement. De leur conjonction nous tirerons un maximum de renseignements notamment sur les effets du champ cristallin dans NNd.

#### I - MESURES D'AIMANTATION

L'aimantation  $\sigma$  a été mesurée par la méthode classique d'extraction axiale, avec un champ maximum de 20 koe et à des températures allant de 1,5°K à 300°K. Dans la région paramagnétique où les variations ( $\sigma$ , H) sont linéaires, on a pu obtenir la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire  $\chi_m$ , d'où la constante de Curie et la température de Curie paramagnétique. L'aimantation spontanée  $\sigma_s$  à une température donnée a été obtenue en extrapolant vers l'abscisse nulle la courbe représentant l'aimantation  $\sigma$  en fonction de l'inverse du champ  $1/H$ . Enfin nous en avons déduit  $\sigma_0$ , aimantation à saturation au zéro absolu.

#### Nitruure de gadolinium

Au-dessus de 90°K, les courbes isothermes ( $\sigma$ , H) sont linéaires. On ne décèle aucune trace de ferromagnétisme, ce qui exclut la présence de gadolinium métallique à l'état libre dans notre échantillon ( $T_0 = 294,5^\circ\text{K}$  pour le gadolinium). La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire  $\chi_m$  définit :

- un point de Curie paramagnétique  $T_{c \text{ para}} = + 69^\circ\text{K}$
- une constante de Curie  $C_m = 7,87$  (u. e. m. cgs).

Le nombre effectif de magnétons de Bohr qui s'en déduit est de 7,93 en excellent accord avec la valeur théorique de 7,94  $\mu_B$  qui correspond à l'état fondamental de l'ion gadolinium.

Aux températures inférieures à 70°K les variations isothermes ( $\sigma$ , H) mettent en évidence un fort ferromagnétisme. Le champ coercitif est inférieur à une cinquantaine d'oersteds et l'aimantation rémanente s'annule à 71°K. Dans les champs forts l'aimantation se sature difficilement. Aux températures inférieures à 30°K elle varie suivant la loi  $\sigma = \sigma_s \left( 1 - \frac{a}{H_1} \right)$  où  $H_1$  est le

champ intérieur à l'échantillon. On peut donc déterminer graphiquement l'aimantation spontanée  $\sigma_s$  à chaque température. On obtient la valeur de l'aimantation à saturation absolue  $\sigma_0$  par extrapolation de la courbe  $(\sigma_s, T^2)$  au zéro absolu :

$$\sigma_0 = 6,96 \pm 0,15 \mu_B \text{ par atome magnétique.}$$

Ce qui est en excellent accord avec le moment théorique  $g_J J = 7 \mu_B$  de l'ion gadolinium trivalent.

Dans l'approximation du champ moléculaire on peut calculer le coefficient  $n = \frac{(T_c)_{\text{para}}}{C} = 8,76$ . Cette faible valeur est à rapprocher de ce qu'on trouve typiquement dans les composés "ioniques" des terres rares. On peut alors, en utilisant la fonction de Brillouin  $B_{7/2}$ , calculer l'aimantation  $\sigma_s$  prise par la substance dans le champ moléculaire  $n\sigma_s$  et tracer la variation théorique  $(\sigma_s, T)$  en bon accord avec la courbe expérimentale, comme le montre la figure 13.

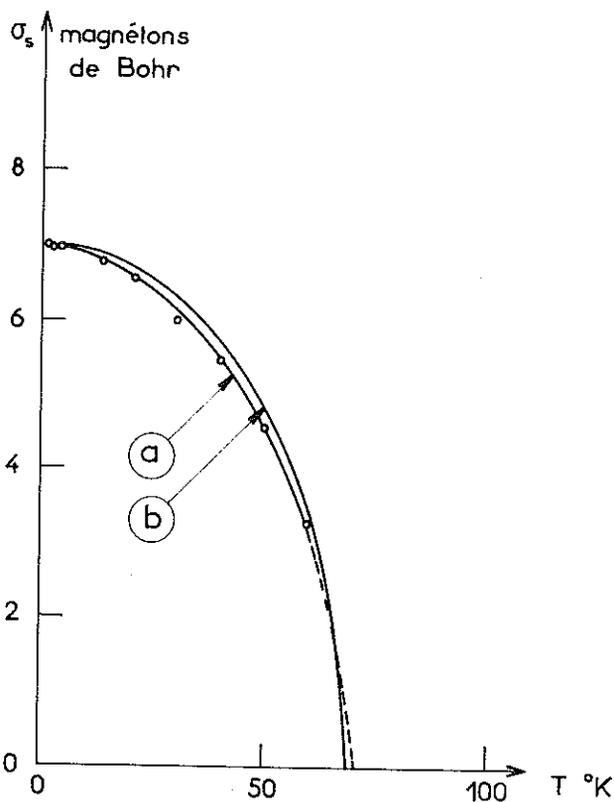


Figure 13 : Aimantation spontanée de NGd

a) Courbe expérimentale

b) Courbe calculée à l'aide de la fonction de Brillouin.

En résumé, nos résultats confirmés d'ailleurs par les travaux ultérieurs de Busch et collaborateurs (1965) montrent un comportement parfaitement normal du gadolinium dans un état S. Il faut souligner que les couplages magnétiques sont beaucoup plus faibles que dans le gadolinium métallique alors

que les distances entre les atomes des terres rares sont sensiblement les mêmes. Si l'on écrit l'énergie d'échange entre atomes plus proches voisins sous la forme :  $-2 J \sum_i \sum_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , la théorie du champ moléculaire donne

$$\frac{\theta}{k_B} = \frac{3 (T_c)_{\text{para}}}{2 zS (S + 1)} = 0,55^\circ\text{K}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $Z$ -nombre de plus proches voisins d'un atome donné - est égal à 12, et  $S$  - spin du gadolinium - est égal à  $7/2$ .

### Nitruure de néodyme

De la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire  $(\frac{1}{\chi_m}, T)$  entre 40 et  $300^\circ\text{K}$ , on tire

$$T_{c \text{ para}} = 25^\circ\text{K}$$

et

$$C_m = 1,66 \text{ (u. e. m. cgs)}$$

On en déduit un nombre effectif de magnétons de Bohr de 3,64 en bon accord avec la valeur  $3,62 \mu_B$  qui correspond à l'état fondamental de l'ion libre  $\text{Nd}^{3+}$ .

Dans la région ferromagnétique la courbe  $(\sigma_s, T)$  donne par extrapolation à  $0^\circ\text{K}$ , une aimantation à saturation absolue

$$\sigma_0 = 2,1 \mu_B \pm 0,10$$

donc bien inférieure à la valeur théorique  $g_J J = 3,27 \mu_B$ . L'état fondamental de  $\text{Nd}^{3+}$  n'est donc pas un état de  $J_z$  maximum. Les effets du champ cristallin ne sont certainement pas négligeables devant les interactions d'échanges. Pour préciser ces résultats nous avons mesuré la chaleur spécifique de  $\text{NNd}$ . L'analyse de la contribution magnétique à la chaleur spécifique confirme l'hypothèse d'un blocage du moment angulaire.

## II - CHALEUR SPECIFIQUE DE $\text{NNd}$

La courbe, représentée figure 14, donne la variation de  $C$  en fonction de  $T$ , dans le domaine  $1,2^\circ\text{K} < T < 45^\circ\text{K}$ . Elle présente une anomalie de type  $\lambda$ , tout à fait caractéristique, à la transition ferromagnétique. Nous situons le pic à  $27,6 \pm 0,1^\circ\text{K}$ . A basse température la contribution magnétique à la chaleur spécifique est encore très forte (à  $2^\circ\text{K}$  par exemple  $C(\text{NNd})$  est 7 fois plus grand que  $C(\text{NLa})$ ). La figure 15 montre qu'au-dessous de  $1,5^\circ\text{K}$  s'amorce une remontée de la courbe vraisemblablement due à une contribution du couplage hyperfin. Encore faudrait-il, pour préciser ce point, étendre les mesures vers des températures plus basses. Il est dans ces conditions impossible d'en tirer ne serait-ce qu'un ordre de grandeur du coefficient  $\gamma$  de la chaleur spécifique électronique.

Par contre, nous obtenons, avec une bonne approximation, le terme magnétique  $C_M$  en prenant :  $C_M = C(\text{NNd}) - C(\text{NLa})$ . En effet ces deux nitruures ont la même structure, des paramètres cristallins très voisins et leurs masses moléculaires ne diffèrent que de 3 %. Les chaleurs spécifiques de réseau sont donc tout à fait comparables. Quant au terme électronique il devient de toute manière rapidement négligeable. A basse température la

variation ( $C_M$ , T) ne suit pas la loi classique  $C_M \sim T^{3/2}$  pour des magnons ferromagnétiques. On a plutôt  $C_M \sim T^3$  ; c'est là un effet supplémentaire du champ cristallin. (Kaplan 1961).

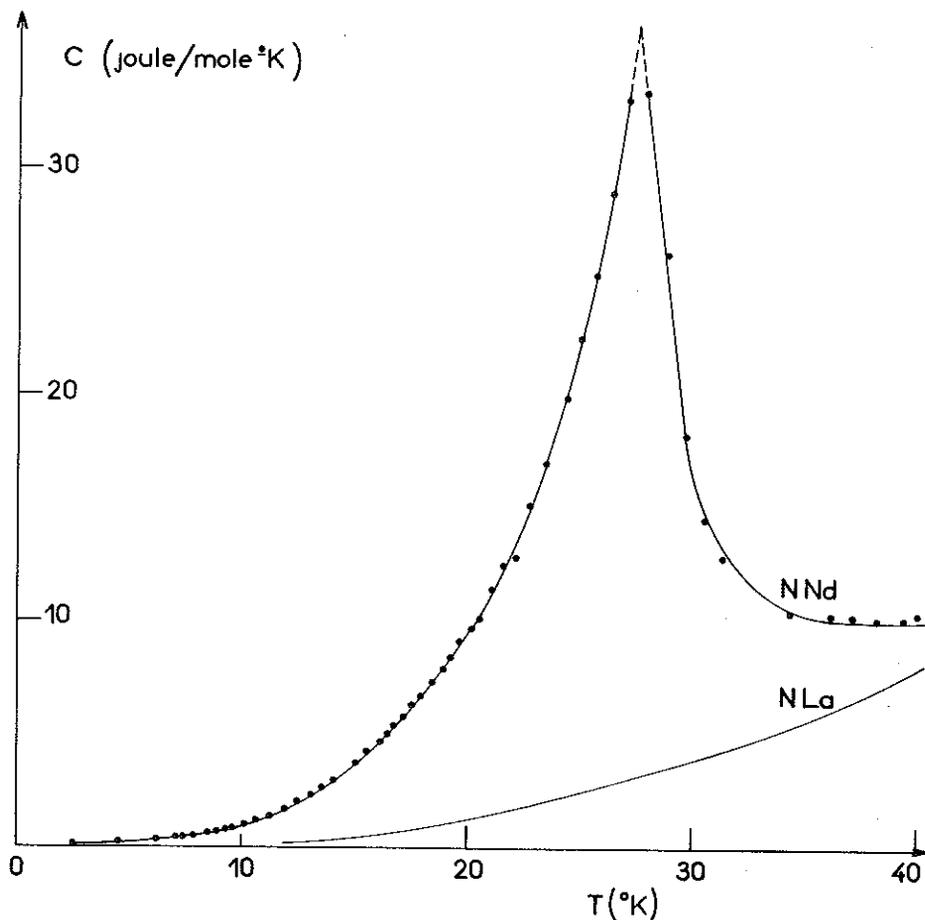


Figure 14 : Chaleur spécifique de NNd et NLa

Si l'on évalue l'augmentation d'entropie au cours de la transition magnétique :

$$S_M(T) = \int_0^T \frac{C_M(T)}{T} dT,$$

on trouve à partir de la courbe expérimentale  $S_M(45^\circ\text{K}) = 1,42 R$ . Entre 32 et 45°K la chaleur spécifique magnétique est assez bien représentée par une loi de la forme  $C_M = A/T^2$ , avec  $A \approx 8400$  Joules. (°K). Si l'on admet que cette loi peut être extrapolée à l'infini, on obtient alors la contribution totale à l'entropie de la transition magnétique

$$S_M(\infty) \approx 1,67 R$$

Cette valeur est assez proche de  $R \text{ Log}6 = 1,79 R$ .

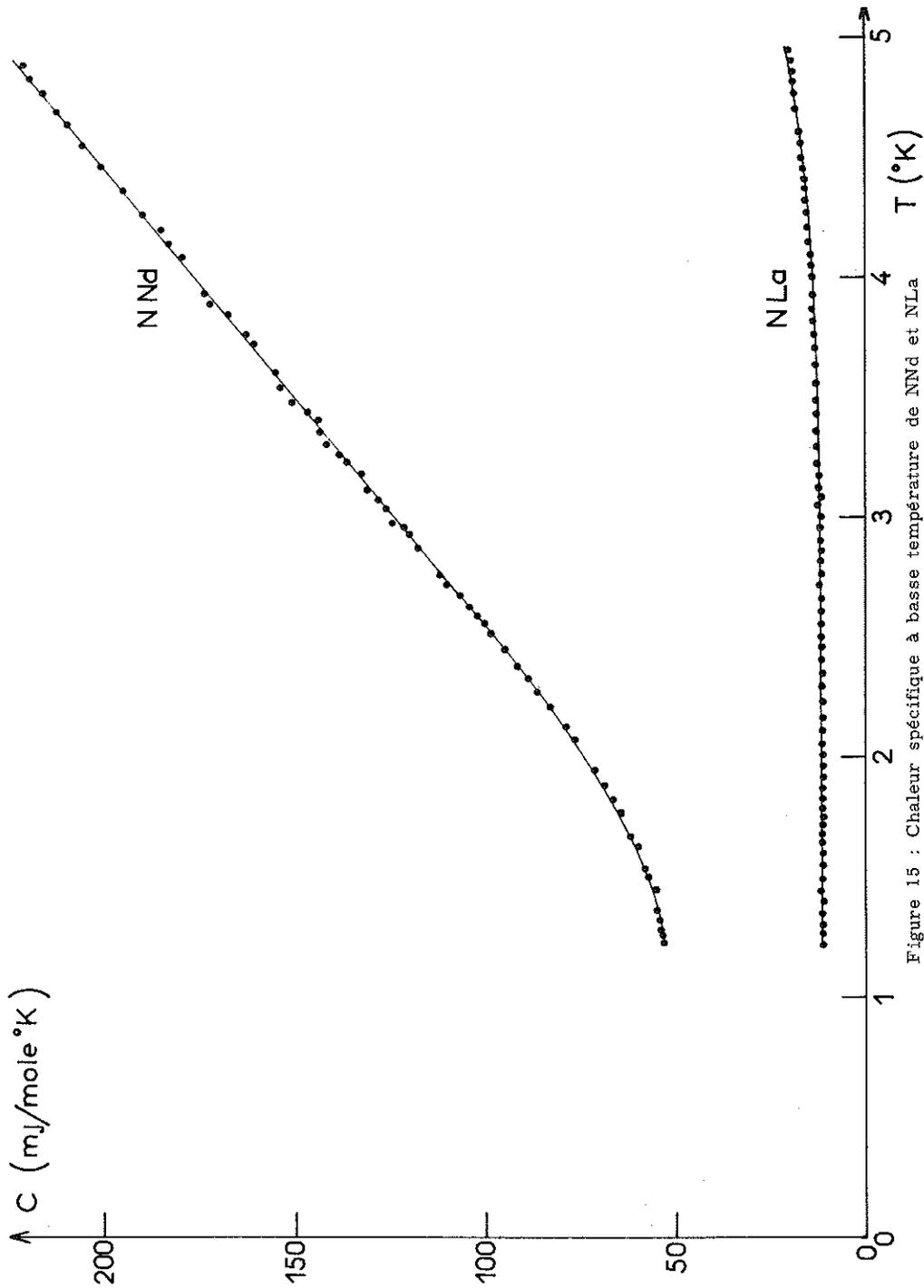


Figure 15 : Chaleur spécifique à basse température de NNd et NLa

### III - LE CHAMP CRISTALLIN DANS $\text{NNd}$

Rappelons qu'un ion magnétique placé dans un réseau cristallin voit la dégénérescence spatiale de son moment angulaire levée (partiellement ou complètement) sous l'effet du champ électrostatique dû aux charges environnantes. La théorie des groupes prévoit la multiplicité des sous-niveaux ainsi obtenus. Elle est d'application particulièrement facile dans notre cas où la symétrie de l'environnement de l'ion T.R. est rigoureusement cubique. Les fonctions d'onde d'un état de l'ion libre de moment angulaire  $J$  sous-tendent la représentation irréductible  $\mathcal{D}_J$  du groupe des rotations. Et il suffit d'étudier la réduction de la  $\mathcal{D}_J$  suivant les représentations irréductibles du groupe du cube. On obtient, avec les notations de Bethe  $\mathcal{D}_{g/2} \longrightarrow \Gamma_6 + 2\Gamma_8 \cdot \Gamma_6$  correspond à un état doublement dégénéré (doublet de Kramers), aux 2 représentations  $\Gamma_8$  correspondent des quadruplets. Quant aux vecteurs propres de ces sous-niveaux, ils sont pour la  $\Gamma_6$  déterminés uniquement par la symétrie du problème, mais pour la  $\Gamma_8$  qui intervient deux fois dans la réduction de la  $\mathcal{D}_J$ , il faut connaître la forme explicite de l'hamiltonien de couplage de l'ion magnétique avec le champ cristallin que l'on traite comme une perturbation devant l'hamiltonien de l'ion libre.

En utilisant la technique des "opérateurs équivalents" développée initialement par Stevens, on peut mettre, pour une multiplicité  $J$  donnée, cet hamiltonien  $H_c$  sous la forme :

$$H_c = B_4 O_4 + B_6 O_6$$

$O_4$  et  $O_6$  sont des opérateurs qui s'expriment à l'aide de  $J_z, J_x$  et  $J_y$ . Les coefficients  $B_4$  et  $B_6$  dépendent des facteurs géométriques liés à la répartition des charges environnantes, mais dépendent aussi de la partie radiale des fonctions d'onde  $4f$  par l'intermédiaire des valeurs moyennes  $\langle r^4 \rangle$  et  $\langle r^6 \rangle$ . Ces valeurs moyennes sont encore très mal connues à l'heure actuelle et, dans la pratique on considère  $B_4$  et  $B_6$  comme deux paramètres que l'on peut ajuster pour rendre compte des résultats expérimentaux. Lea, Leask et Wolf (1962) ont tabulé les valeurs propres et les vecteurs propres de  $H$  dans la base  $J, J_z$ ; en écrivant  $H$  sous la forme :

$$H_c = W \left[ x \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right]$$

On a évidemment :

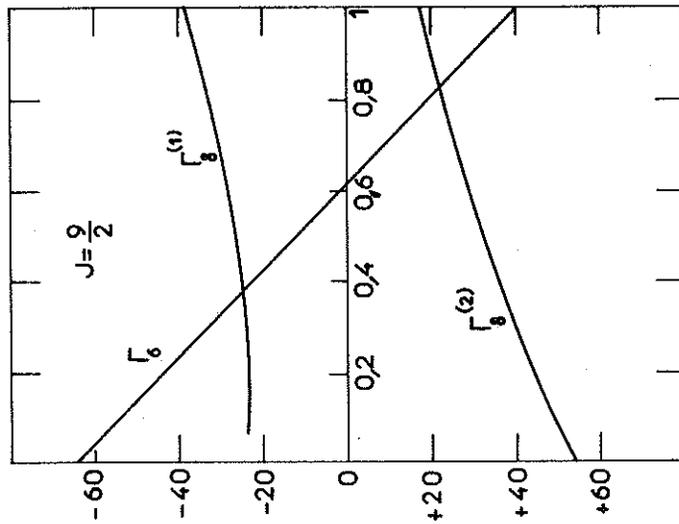
$$B_4 F(4) = Wx$$

et

$$B_6 F(6) = W(1 - |x|)$$

Pour  $x = \pm 1$  les termes du 6<sup>ème</sup> ordre sont négligeables devant ceux du 4<sup>ème</sup>. Et pour  $x = 0$  la situation est inversée. Pour un site octaédrique on a  $x > 0$ ,  $W < 0$ . Nous reproduisons la variation des valeurs propres en fonction de  $x$  figure 16 où les ordonnées donnent les énergies au facteur  $W$  près et les vecteurs propres correspondants sont donnés dans le tableau annexe.

L'examen de la figure 16 montre que l'état fondamental de l'ion paramagnétique peut être un doublet  $\Gamma_8$  ou un quadruplet  $\Gamma_8$ . Nous avons vu que la variation d'entropie liée à l'anomalie de chaleur spécifique est bien inférieure à  $R \log 10$  valeur qui correspondrait à l'ion libre. Elle correspond en fait au peuplement de 6 niveaux puisque  $S_H(\omega) \approx R \log 6$ . On retrouve la multiplicité globale  $\Gamma_6 + \Gamma_8$ . Le 3<sup>ème</sup> niveau d'énergie ( $\Gamma_8$ ) doit être suffisamment éloigné pour ne pas être appréciablement peuplé à 45°K. On peut donc raisonnablement penser que  $x$  reste supérieur à 0,5.



$$J = 9/2 \longrightarrow \Gamma_6 + \Gamma_8^{(1)} + \Gamma_8^{(2)}$$

$$F(4) = 60 : F(6) = 2520$$

$$\Gamma_6 : 0,6124 \pm 9/2 > + 0,7638 \pm 1/2 > + 0,2041 \mp 7/2 >$$

$$x = +1 \quad E = +39,20$$

$$x = 0 \quad E = -64,00$$

$$\Gamma_8^{(1)} : a_1 \pm 9/2 > + a_2 \pm 1/2 > + a_3 \mp 7/2 >$$

$$b_1 \pm 5/2 > + b_2 \mp 3/2 >$$

x	E	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>
1,0	-36,65	-0,0541	0,2981	-0,9530	-0,8722	0,489
0,8	-32,33	0,0105	0,2503	-0,9681	0,8293	-0,558
0,6	-28,69	-0,0697	-0,2050	0,9763	0,7851	-0,619
0,4	-25,65	-0,1217	-0,1640	0,9789	0,7423	-0,670
0,2	-23,07	-0,1661	-0,1281	0,9778	-0,7029	0,711
0,0	-20,88	-0,2033	-0,0974	0,9743	0,6677	-0,744

$$\Gamma_8^{(2)} : a_1 \pm 9/2 > + a_2 \pm 1/2 > + a_3 \mp 7/2 >$$

$$b_1 \pm 5/2 > + b_2 \mp 3/2 >$$

x	E	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>
1,0	17,05	0,7887	-0,5726	-0,2238	0,4892	0,8722
0,8	23,05	0,7905	-0,5950	-0,1453	0,5588	0,8293
0,6	29,74	0,7875	-0,6121	-0,0723	0,6194	0,7851
0,4	37,01	0,7811	-0,6243	-0,0075	0,6700	0,7423
0,2	44,75	0,7729	-0,6326	0,0484	0,7113	0,7029
0,0	52,88	0,7640	-0,6381	0,0957	0,7445	0,6677

Figure 16 : Effet du champ cristallin sur le multiplet fondamental de Nd<sup>3+</sup> (site octaédrique). Valeurs propres et vecteurs propres.

Au-dessous de la température de Curie des interactions d'échange lèvent la dégénérescence des sous-niveaux  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_8$ . L'état fondamental du système ordonné peut être issu soit de  $\Gamma_6$  (cas a), soit de  $\Gamma_8$  (cas b). Si l'on admet que ces effets sont suffisamment petits pour être traités comme une perturbation agissant sur les états du champ cristallin, on obtient, en se tenant à l'approximation d'un effet Zeeman linéaire :

- dans le cas a, un moment magnétique isotrope de  $1,33 \mu_B$
- dans le cas b, le moment dépend de la direction de facile aimantation par rapport aux axes du cube : [100] ou [111] et aussi de la valeur du paramètre  $x$ .

Pour la direction [100] on calcule un moment ordonné de :

	2,12	2,15	2,14	$\mu_B$
pour $x$ :	0,8	0,6	0,4	

La forte anisotropie magnétique observée et la valeur expérimentale de  $2,1 \mu_B$  suggèrent que l'état fondamental est issu du quadruplet  $\Gamma_8$ . Ce qui imposerait  $x < 0,8$  ; soit au total  $0,5 < x < 0,8$ .

Nous avons donc mis en évidence le rôle fondamental du champ cristallin dans la compréhension des propriétés magnétiques de NNd et nous avons tiré quelques indications à ce sujet.

Nous nous sommes bornés à l'approximation d'un champ d'échange faible devant le champ cristallin. Pour traiter le problème de façon moins schématique, il faudrait diagonaliser simultanément les deux hamiltoniens  $H_c$  et  $H_{\text{échange}}$ , mais la résolution quantitative du problème, dans l'état actuel des données expérimentales, dépendrait d'un trop grand nombre de paramètres.

#### IV - CONCLUSION

Notre étude des propriétés magnétiques de NNd et NGd a donc montré que ces deux nitrures se comportent comme deux "bons ferromagnétiques" à basse température. Les électrons 4f responsables du magnétisme sont fortement localisés, puisque dans l'hypothèse d'ions  $R^{3+}$ , nous interprétons sans difficulté les constantes de Curie dans la région paramagnétique et les moments à saturation absolue, à condition de faire intervenir, comme il se doit, les effets du champ cristallin dans le cas de NNd. Nous rejoignons sur ce point les conclusions de Trammel (1963) dans son interprétation théorique des mesures de Child et al (1963) sur NTb, NDy, NHo, NEr et NTm. Cependant nous nous sommes limités à une analyse phénoménologique du ferromagnétisme. Il reste évidemment à préciser le mécanisme des interactions d'échange. Nous allons essayer d'éclaircir ce point dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT  
DES NITRURES MAGNÉTIQUES NGd et NNd

INTRODUCTION

NGd et NNd sont, nous l'avons vu, ferromagnétiques à basse température. Pour préciser la nature des interactions entre porteurs magnétiques il est important de déterminer si, comme NLa, ces composés sont de caractère métallique. De plus il est intéressant de déterminer quelle influence les interactions entre électrons de conduction et électrons 4f peuvent avoir sur les propriétés de transport.

I - RESISTIVITE

Nous avons mesuré la résistivité électrique de NGd et NNd entre 1,2°K et 300°K suivant la méthode des quatre fils que nous avons décrite dans le chapitre II. Les deux courbes représentées figures 17 et 18 ont qualitativement la même allure. Si l'on excepte une région de comportement inhabituel aux alentours de la transition ferromagnétique, la résistivité croît depuis 1°K jusqu'à la température ambiante. On a la confirmation du caractère métallique des nitrures étudiés.

La forte anomalie présente un maximum au voisinage de la température de Curie, avec, cependant, dans les deux cas, un léger décalage vers les températures plus basses.

	NGd	NNd
T <sub>c</sub> ferromagnétique	71°K	27,6°K
T de ρ maximum	60°K	26 °K

Qualitativement on conçoit que les moments magnétiques, s'ils ne sont pas tous alignés, limitent le libre parcours moyen des électrons. Remarquons toutefois que cette anomalie s'étale largement jusqu'à des températures de l'ordre de 3 T<sub>c</sub>. Au-delà on observe une croissance linéaire de ρ avec T. Nous admettons qu'alors le mécanisme de diffusion des électrons par les phonons est seul responsable de la variation de ρ et que les contributions des autres processus de diffusion que l'on peut envisager ne dépendent plus de la température.

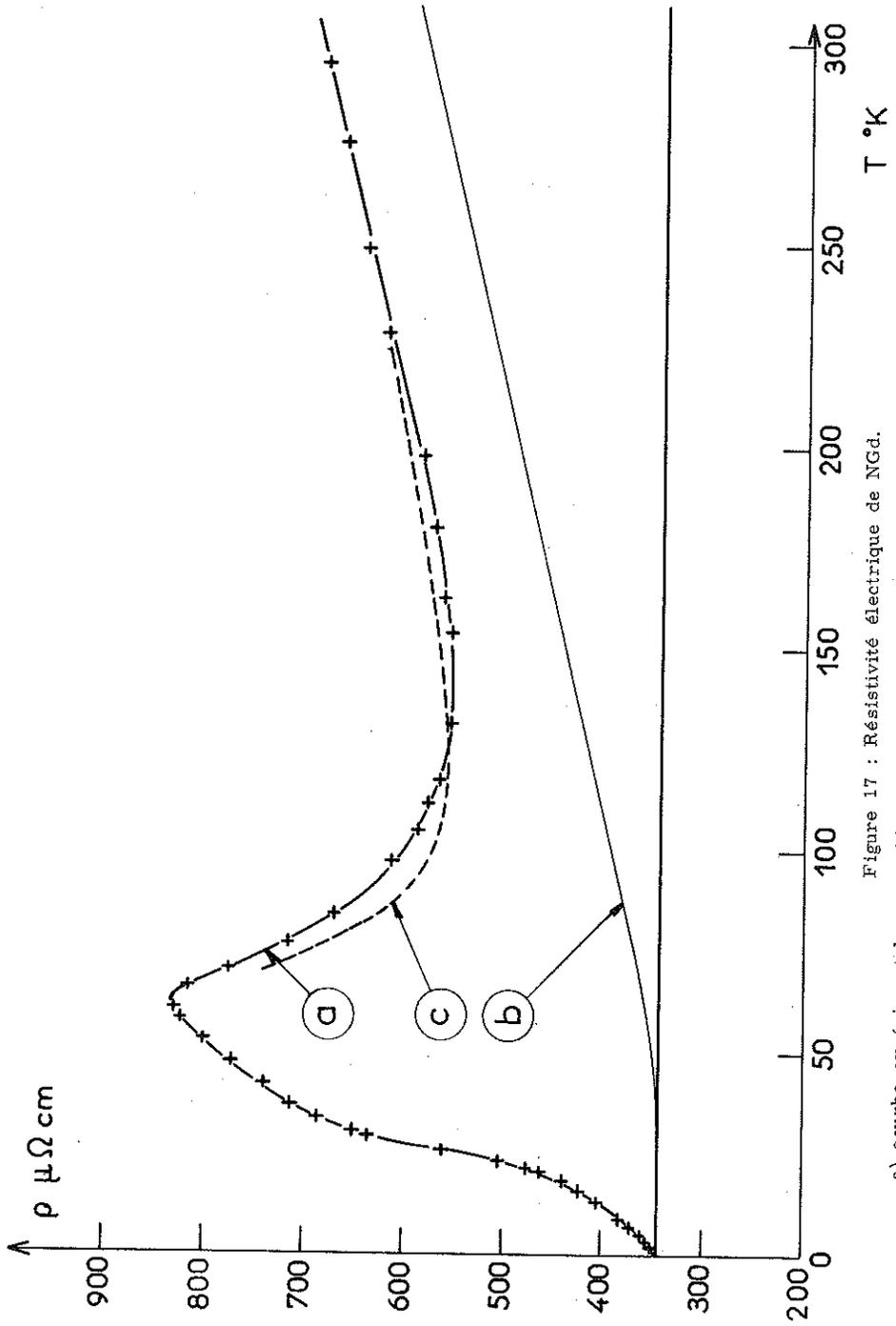


Figure 17 : Résistivité électrique de NiCd.

a) courbe expérimentale

b) contribution calculée des phonons

c) courbe calculée pour  $T > T_c$

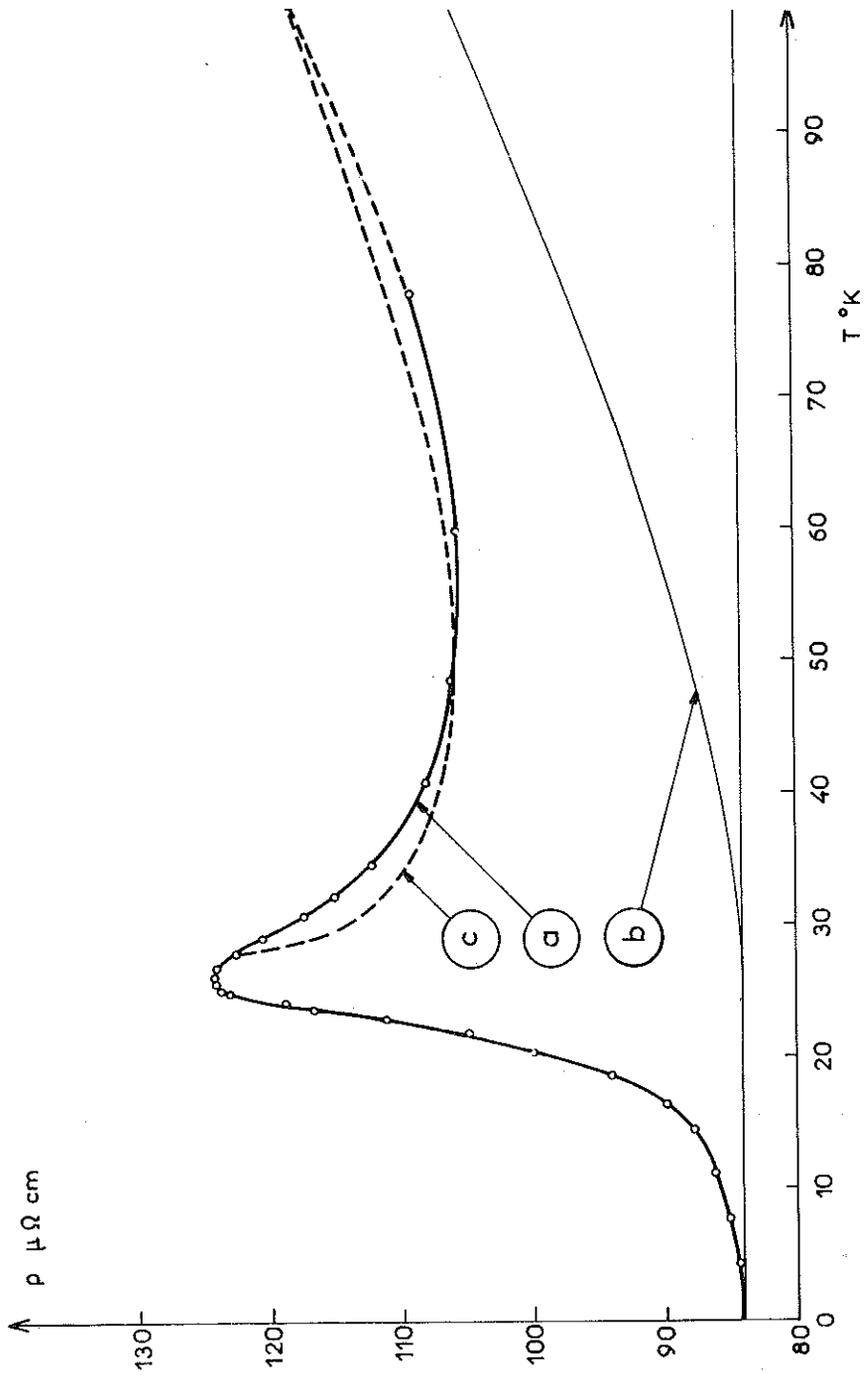


Figure 18 : Résistivité électrique de NNd.

a) courbe expérimentale

b) contribution calculée des phonons

c) courbe calculée pour  $T > T_0$

C'est effectivement le cas de la diffusion des électrons par les défauts et les impuretés dans le cadre de la règle Matthiessen.

C'est aussi le cas pour une diffusion des électrons par les moments magnétiques : ce processus donne un terme de résistivité constant  $\rho_0$  quand le désordre magnétique est complet.

Nous poserons donc

$$\rho = \rho_1 + \rho_p + \rho_s$$

$\rho_1$  est dû aux impuretés et aux défauts,  $\rho_p$  aux phonons,  $\rho_s$  aux interactions des ions magnétiques avec les électrons de conduction ( $\rho_s = \rho_0$  quand  $T > 3 T_c$ ). Nous concentrerons évidemment notre attention sur  $\rho_s$ , mais il faut, au préalable séparer les contributions  $\rho_1$  et  $\rho_p$ .

#### - La résistivité résiduelle

$\rho_1$  est déterminé par extrapolation de  $\rho$  au zéro absolu. On obtient  $\rho_1$  (Nnd) =  $84 \mu \Omega \text{ cm}$  et  $\rho_1$  (NGd) =  $344 \mu \Omega \text{ cm}$ . Ces valeurs sont élevées et varient fortement d'un échantillon à l'autre comme nous l'avons vérifié sur trois échantillons de NNd préparés séparément. Nous trouvons des résistivités résiduelles d'autant plus élevées que la stoéchiométrie et la densité de l'échantillon s'écartent des valeurs théoriques. Comme on l'a déjà observé dans le cas des carbures et nitrures des métaux de transition, le rôle des lacunes est certainement important. On pourrait aussi envisager une contribution magnétique à cette résistivité due à l'existence de domaines ferromagnétiques. L'application d'un champ magnétique de 18000 oe sur l'échantillon de NGd n'a pas modifié  $\rho_1$ . Nous admettrons donc que la diffusion par les défauts étendus et les lacunes est le mécanisme prépondérant et qu'elle est responsable de la contribution  $\rho_1$ , indépendante de la température.

#### - La résistivité $\rho_p$ due aux diffusions électrons phonons

On peut estimer cette contribution de manière simple et raisonnable en utilisant la loi de Grüneisen. Nous négligeons ainsi la contribution des processus "Umklapp" dans les collisions électrons phonons et nous supposons que les électrons de conduction appartiennent à une seule bande. Nous risquons ainsi de sous estimer  $\rho_p$  aux températures les plus basses. En fait nous n'utiliserons cette estimation de  $\rho_p$  qu'à des températures suffisamment élevées pour que sa variation soit encore pratiquement linéaire.

Nous posons donc  $\rho_p = ATG (\theta/T)$ .  $G$  est la fonction de Grüneisen,  $\theta$ , température de Debye, est estimée à  $300^\circ \text{K}$  à partir des mesures de chaleur spécifique. La pente de  $\rho$  à haute température donne la constante  $A$ . Cette détermination de  $A$  est assez aisée dans le cas de NNd dont la résistivité varie linéairement entre  $80$  et  $300^\circ \text{K}$ . Elle est beaucoup plus problématique dans le cas de NGd où nous n'avons pu explorer expérimentalement qu'un petit intervalle de température où la courbe ( $\rho$ ,  $T$ ) soit sensiblement linéaire. Les courbes (b) des figures 17 et 18 donnent la variation avec  $T$  des  $\rho_p$  ainsi estimés. L'écart constant entre les courbes ( $\rho$ ,  $T$ ) et ( $\rho_p + \rho_1$ ,  $T$ ) correspond, comme nous l'avons vu, à la valeur limite  $\rho_0$  de  $\rho_s$  quand le désordre des spins est complet.

### - La résistivité $\rho_s$ due aux interactions ions magnétiques-électrons de conduction

L'interaction coulombienne entre électrons de conduction et électrons  $4f$  peut conduire à un terme de résistivité. On peut envisager deux mécanismes :

a) Le champ cristallin et, éventuellement, le champ d'échange décomposent le multiplet fondamental de l'ion terre rare en différents sous-niveaux. Dans une collision inélastique un ion peut passer d'un sous-niveau à un autre en prenant ou en cédant de l'énergie aux électrons de conduction.

b) A température finie les ions sont répartis entre ces différents états suivant la loi de distribution de Boltzmann. Selon l'état où ils se trouvent leurs sections efficaces, dans la diffusion élastique des électrons, sont différentes. On a, pour une température donnée, un effet comparable à celui d'impuretés réparties au hasard dans le réseau.

Elliott (1954) a invoqué ces deux mécanismes pour expliquer les résistivités électriques du cérium, praséodyme et néodyme. Il estime à quelques microhms cm l'amplitude des anomalies de résistivité qui peuvent en résulter. Cet effet serait donc assez nettement inférieur à ce que nous avons observé. Mais surtout on ne saurait invoquer l'existence de tels processus dans le cas de NGd puisque le gadolinium est dans un état S. Comme nous avons qualitativement le même type d'anomalie dans NNd et NGd nous supposons que les effets de champ cristallin ne sont pas fondamentaux.

L'interaction d'échange entre électrons de conduction et électrons  $4f$  contribue à la résistivité électrique en rendant les électrons sensibles aux états d'ordre ou de désordre du système de moments magnétiques.

A basse température cette interaction donne lieu à une diffusion des électrons par les magnons. Mais il semble prématuré d'en tenter une analyse quantitative alors que nous ne connaissons ni le spectre des ondes de spins, ni la structure des bandes électroniques.

Si, comme nous l'avons vu chapitre I, il existe dans les nitrures de terres rares une surstructure magnétique, il peut en résulter des anomalies de résistivité comme l'ont montré Mackintosh (1962), Elliot et Wedgwood (1963) à propos des métaux de terres rares. L'établissement d'un ordre magnétique dont la périodicité ne coïncide pas avec celle du réseau, introduit dans l'espace des  $k$  des plans de discontinuité qui viennent s'ajouter aux limites de zones de Brillouin. Les déformations qui en résultent pour la surface de Fermi donnent lieu à des singularités dans la courbe de résistivité. On ne peut malheureusement pas discuter sérieusement de l'éventualité d'un tel processus puisqu'on ignore la structure magnétique des nitrures étudiés.

De toute manière les mécanismes que nous venons d'envisager impliquent l'existence d'un ordre à longue distance et ne peuvent, en aucun cas, rendre compte de cette partie de l'anomalie qui, dans les nitrures de terres rares, s'étale largement au-dessus de  $T_c$ . Dans ce domaine de température on ne peut attribuer l'anomalie observée, semble-t-il, qu'à une diffusion critique des électrons liée à l'existence d'un ordre à courte distance. L'éventualité d'un tel processus a été envisagée par De Gennes et Friedel (1958). Nous rappelons brièvement les hypothèses de leur calcul et les conclusions qui s'en dégagent.

- Essai d'interprétation quantitative de l'anomalie de résistivité pour  $T > T_c$

Les électrons responsables du magnétisme des ions terres rares appartiennent à la courbe 4f dont l'extension spatiale est faible. Ils occupent des états liés. On peut donc décrire, dans un modèle simple, leur interaction avec les électrons de conduction par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_I = \sum_{R,p} \Gamma \delta (\vec{R} - \vec{R}_p) \vec{S}_R \cdot \vec{S}_p$$

$\vec{S}_R$  est le spin de l'ion magnétique qui occupe le noeud R du réseau, S le spin du p<sup>ib</sup> électron,  $\Gamma$  la constante du couplage et  $\delta$  la distribution de Dirac. Pour tenir compte du couplage spin orbite, il suffit de remplacer (De Gennes 1958)  $\vec{S}_R$  par  $(g_J - 1) \vec{J}_R$ . On démontre que, sauf à très basse température, les transferts d'énergie entre électrons et réseau de spins sont négligeables. On calcule donc la section efficace différentielle de diffusion dans l'approximation de Born et pour des électrons libres. On en tire la résistivité.

Il ressort de ce calcul deux points essentiels :

a) A température suffisamment élevée pour que la diffusion des électrons soit totalement incohérente, la "résistivité de spin"  $\rho_s$  atteint une valeur  $\rho_0$  indépendante de la température

$$\rho_0 = \frac{\hbar k_F}{4 \pi \xi} \left( \frac{m^* \Gamma}{e \hbar^2} \right)^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1) \quad (VI-1)$$

$\xi$  est le nombre d'électrons libres par atome magnétique,  $k_F$  leur nombre d'onde au niveau de Fermi,  $m^*$  leur masse efficace.

Expérimentalement on trouve  $\rho_0$  (NNd) =  $12 \mu \Omega$  cm et  $\rho_0$  (NGd) =  $100 \mu \Omega$  cm. La détermination de  $\rho_0$  (NGd) est imprécise. Nous avons déjà souligné que l'extrapolation de  $\rho_0$  est ici hasardeuse.

En considérant que  $k_F$ ,  $\xi$ ,  $m^*$  et  $\Gamma$  prennent sensiblement les mêmes valeurs dans NGd et NNd, on déduit de (VI-1) que

$$\frac{\rho_0 \text{ (NNd)}}{\rho_0 \text{ (NGd)}} = \frac{9}{77} = 0,117$$

Expérimentalement, on trouve 0,12, mais sans doute ne doit on pas accorder trop d'importance à ce résultat.

b) Si on calcule les corrélations de spins à courte distance en se limitant aux interactions entre plus proches voisins, on a pour  $T > T_c$

$$\frac{\rho_s}{\rho_0} = \frac{1}{4} \int_0^{\pi} \frac{x^2 dx}{1 - \frac{T_c}{T} \frac{\sin(k_F d, x)}{k_F d, x}} \quad (VI-2)$$

d est la distance entre ions magnétiques plus proches voisins,  $x^2 = 2(1 - \cos \theta)$  où  $\theta$  représente l'angle de diffusion.

L'allure des courbes données par l'équation (VI-2) dépend de façon critique de la valeur du produit  $k_F d$ . On n'obtient un  $\rho_s$  décroissant rapidement avec T que si  $k_F d < \pi$ , c'est-à-dire dans le cas où la longueur d'onde des électrons au niveau de Fermi est grande devant la distance des ions. Il est clair que c'est dans ce cas seulement que la diffusion par des ions voisins peut donner lieu à des interférences. L'hypothèse d'une diffusion critique des électrons par les spins est donc en accord qualitatif avec les phénomènes observés au-dessus de  $T_c$  si l'on admet que  $k_F d$  est petit. Quantitativement on obtient dans le cas de NGd, comme dans celui de NNd, un assez bon accord

avec l'expérience si l'on prend  $k_f d = 1$  (courbes c des figures 17 et 18). Pour des électrons libres, dans un réseau cubique faces centrées de paramètre  $a_0$ , on a :

$$k_f^3 a_0^3 = 12 \pi^2 \xi$$

soit

$$(k_f d)^3 = 3 \pi^2 \sqrt{2} \xi$$

Pour  $k_f d = 1$ , on a  $\xi \approx 3 \cdot 10^{-2}$  électron par atome terre rare. Si l'on pose  $m^*/m = \mu$ , l'énergie de Fermi est alors  $E_f \approx 0,3/\mu$  eV.

Remarque : Les approximations que suppose le modèle utilisé (bande de conduction parabolique, puits  $\delta$  dans l'énergie d'échange, modèle de "champ moléculaire" dans le calcul des corrélations de spins etc...) et l'arbitraire qui subsiste dans la séparation expérimentale des différentes contributions à la résistivité, font qu'on ne peut attribuer qu'une valeur indicative aux estimations que nous venons de faire de  $\xi$  et  $E_f$ . Nous avons donc cherché à recouper ces valeurs à partir de résultats expérimentaux différents.

## II - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Les mesures ont été effectuées sur un montage existant au laboratoire et dû à l'ingéniosité de P. Haen (1965). Nous n'en rappelons ici que le principe. Deux colliers de cuivre, serrés sur l'échantillon, sont solidaires de deux thermomètres à gaz. On réalise un gradient de température le long de l'échantillon, et on mesure la différence de potentiel qui apparaît entre ces deux colliers. On obtient le pouvoir thermoélectrique absolu de l'échantillon en corrigeant la différence de potentiel mesurée du pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre. Ce montage, excellent à basse température, devient d'un emploi fastidieux au-delà de 100°K, car les constantes de temps de mise en équilibre sont alors très grandes. Nous avons donc choisi de faire nos mesures sur NNd qui a son point de transition magnétique à plus basse température.

Dans le domaine de températures étudié (4°K - 100°K) le pouvoir thermoélectrique absolu  $S$  est constamment négatif (figure 19). Les porteurs de courant sont donc essentiellement les électrons, comme nous l'avons admis jusqu'à présent.

- La transition magnétique donne lieu à une anomalie peu marquée. C'est là un comportement bien différent de celui que l'on observe dans les métaux de terres rares dont les courbes ( $S$ ,  $T$ ) présentent de brusques changements de pente, avec, parfois même, des changements de signe de  $S$ .

- Pour  $T > 60$ °K,  $S$  varie linéairement avec la température suivant la loi :  $S = - 0,17 T \mu$  V/°K. Par extrapolation on obtiendrait  $S \approx -50 \mu$  V/°K à la température ambiante. Rappelons que N. Sclar (1964) donne

$$S = - 36 \pm 1 \mu \text{ V/°K.}$$

### Interprétation

Dans une région de température où les collisions que subissent les électrons peuvent être caractérisées par un temps de relaxation on a, d'après Mott et Jones, (1936), dans l'approximation à une seule bande :

$$S = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left[ \frac{\partial \text{Log } \rho(E)}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (\text{VI-3})$$

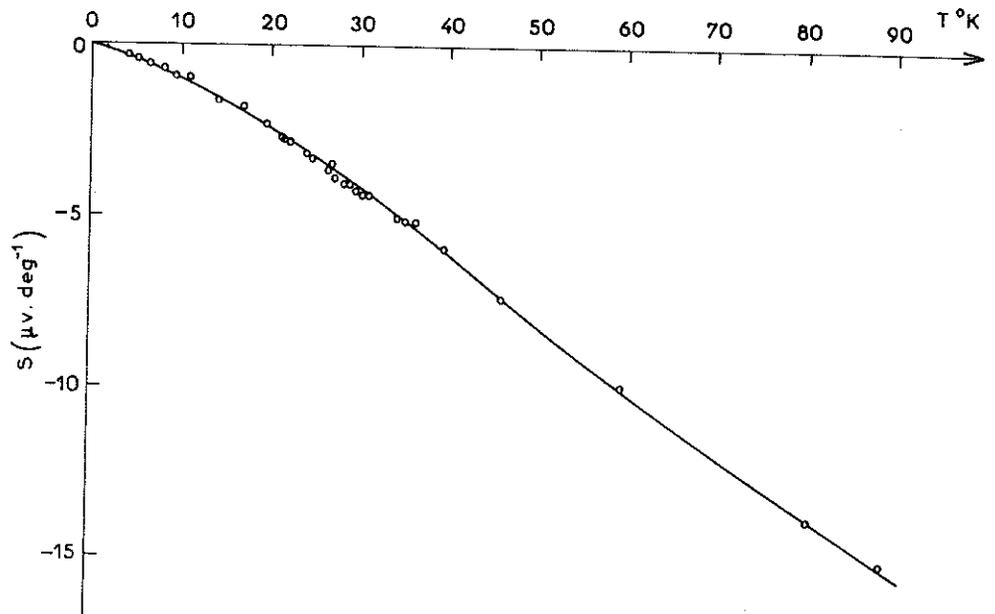


Figure 19 : Pouvoir thermoélectrique de NNd.

Cette condition est à peu près réalisée dans tout le domaine de température exploré, puisque  $\rho_i$  représente au minimum 68 % de la résistivité totale. Cependant c'est entre 60 et 100 °K, que nous avons les meilleures raisons d'utiliser (VI-3) :  $\rho_s$  a pratiquement atteint sa valeur limite  $\rho_0$  tandis que la contribution  $\rho_p$  des collisions électrons phonons reste encore faible. Il est donc vraisemblable que les défauts cristallins, les impuretés, les ions magnétiques désordonnés, diffusent les électrons indépendamment. On a des collisions élastiques et incohérentes, et :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \sim l \times \Sigma$$

où  $l$  est le libre parcours moyen des électrons et  $\Sigma$  l'aire de la surface de Fermi.

Donc

$$S = + \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left[ \frac{\partial \text{Log } l}{\partial E} + \frac{\partial \text{Log } \Sigma}{\partial E} \right]_{E=E_F}$$

Dans le modèle d'électrons libres,  $\Sigma$  est proportionnel à  $E$  ; si on suppose que  $l$  varie comme  $E^\alpha$ , il vient :

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e E_F} (1 + \alpha)$$

en accord avec la variation linéaire observée expérimentalement.  $\alpha$  dépend du mécanisme de diffusion, il est vraisemblablement positif (les électrons les plus rapides sont moins facilement diffusés) l'expérience montre qu'on trouve en général :

$$1 \leq |1 + \alpha| \leq 3$$

Nous pouvons, dès lors, donner une estimation de l'énergie de Fermi.

$$0,14 \text{ eV} \leq E_F \leq 0,43 \text{ eV}$$

Il est à remarquer que les estimations de  $E_F$  obtenues, soit à partir des effets sur la résistivité de la diffusion critique des électrons soit à partir de la pente du pouvoir thermoélectrique bien au-delà de la transition, donnent des résultats cohérents.

L'expression (VI-4) montre que dans le modèle d'Elliot et Wedgwood qui prévoit des déformations de la surface de Fermi à  $T_c$ , on doit s'attendre à des variations importantes de  $\Sigma$  donc de  $S$ . C'est effectivement, nous l'avons dit, ce que l'on observe pour les métaux de terres rares. Cette interprétation est beaucoup moins plausible dans le cas des nitrures de terres rares.

Par contre la diffusion des électrons par le désordre des spins (ou le désordre atomique) donne, sur le pouvoir thermoélectrique, des effets beaucoup plus conformes à ce que nous observons (M. T. Beal 1961). Quand la résistivité dues aux phonons est négligeable on prévoit aux environs de  $T_c$  un pouvoir thermoélectrique  $S + \Delta S$ , où  $S$  est le pouvoir thermoélectrique normal et  $\Delta S$  une déviation petite qui doit être positive dans le cas d'interactions ferromagnétiques. Cette déviation  $\Delta S$  est bien du signe que nous observons expérimentalement.

Pour compléter cette étude des propriétés de transport de NNd nous avons mesuré la conductibilité thermique. Nous allons à présent en exposer les résultats.

### III - CONDUCTIVITE THERMIQUE

Nous avons mesuré la conductivité thermique de NNd entre 4 et 80°K à l'aide de l'appareil qui a servi aux mesures de pouvoir thermoélectrique. La courbe (a) de la figure 20A représente les résultats obtenus.

La conductivité thermique  $K$  peut s'écrire  $K = K_e + K_p$ .  $K_e$  est la contribution des électrons de conduction,  $K_p$  celle du réseau.

La résistivité électronique  $W_e = \frac{1}{K_e}$  est, en première approximation, la somme de deux termes  $W_e = W_i + W_r$ .  $W_i$  est la résistivité due à l'apériodicité du réseau que créent défauts et impuretés. Dans  $W_r$  nous incluons les effets des processus de diffusion des électrons par les phonons d'une part, par le désordre de spin des ions magnétiques d'autre part.

$W_i$  est relié directement à la résistivité résiduelle  $\rho_1$  par la loi de Wiedemann-Franz, valable à toute température. On évaluerait tout aussi bien  $W_e$ , si l'on pouvait encore caractériser la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique par un même libre parcours moyen des électrons. En fait cette condition n'est certainement pas réalisée au voisinage de  $T_c$  où les collisions sous des angles petits sont manifestement importantes. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, la diffusion des électrons par les défauts et les impuretés est, pour notre échantillon, le processus prépondérant dans la gamme de température explorée. La loi de Wiedemann-Franz nous donnera donc un assez bon ordre de grandeur de  $K_e$  si nous l'appliquons brutalement sous la forme :

$$K_e = \frac{L T}{\rho}$$

$$L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ (volt)}^2 \text{ deg}^{-2}$$

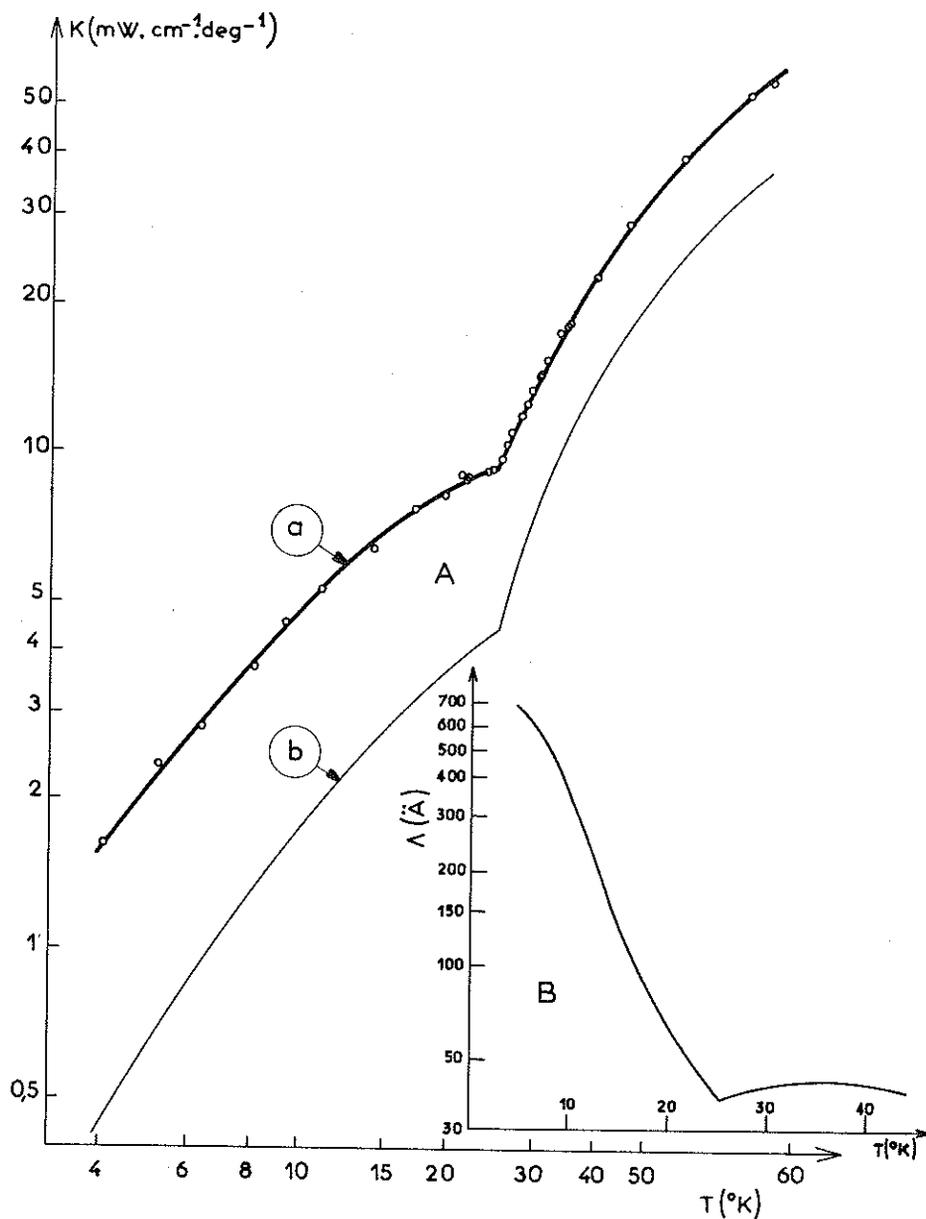


Figure 20 : Conductivité thermique de NNd.

Cette estimation nous permet d'obtenir la contribution  $K_p = K - K_e$  du réseau à la conductivité thermique. La courbe (b) de la figure 20 A donne la variation thermique de  $K_p$ . Une analyse détaillée de  $K_p$  serait sans doute illusoire. Les processus de diffusion des phonons sont trop nombreux pour être séparés valablement. Il était cependant important de vérifier que les estimations que nous avons faites à partir des mesures de chaleurs spéci-

figues, résistivité électrique et conductivité thermique, forment un ensemble cohérent. Dans ce but, nous avons calculé la variation thermique du libre parcours moyen  $\Lambda$  des phonons à partir de l'expression

$$K_p = \frac{1}{3} C \bar{v} \Lambda$$

$C$  est la capacité calorifique du réseau par unité de volume : pratiquement nous avons pris la capacité calorifique de  $NLa$ .

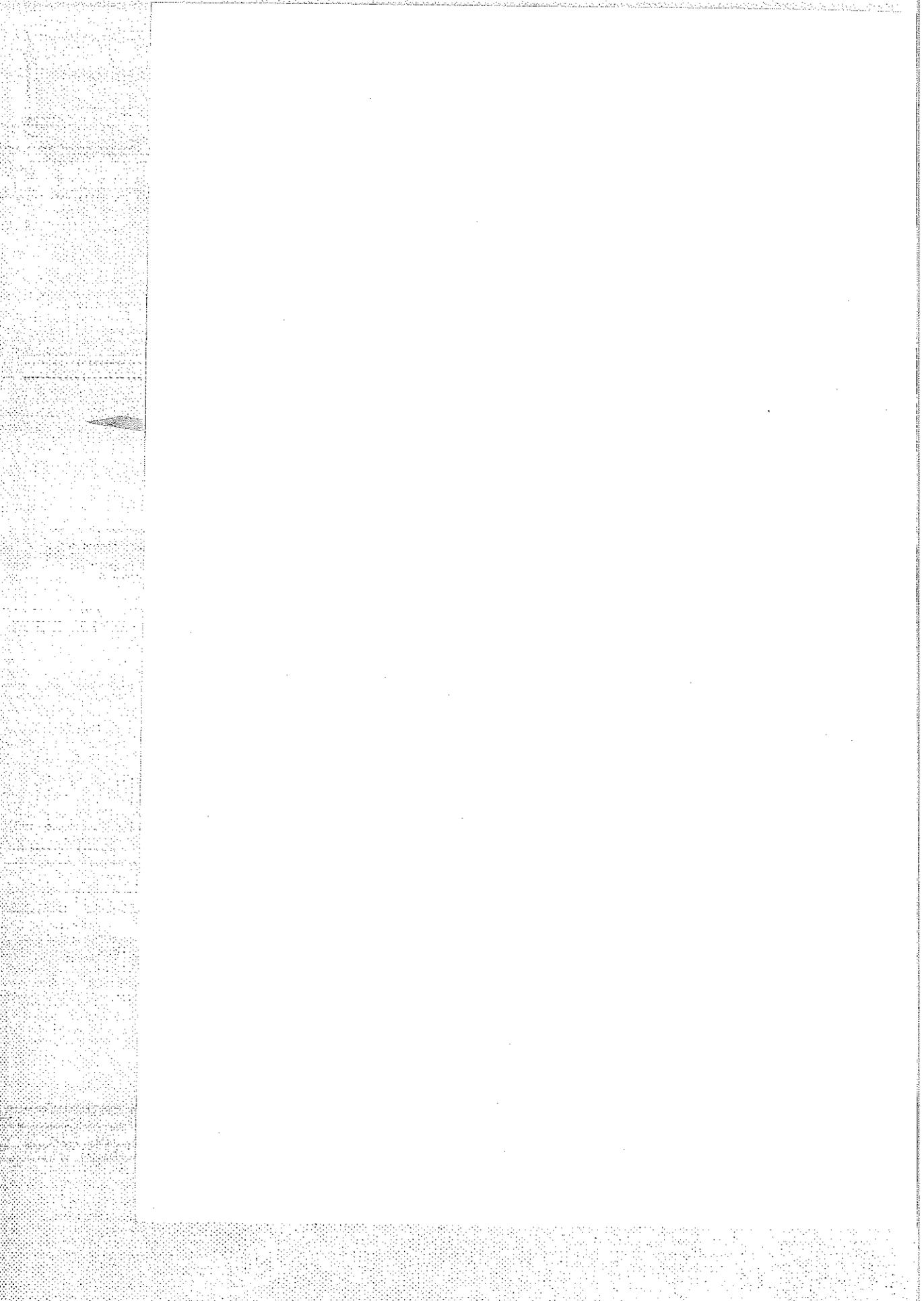
$\bar{v}$ , vitesse moyenne du son, est estimée à  $3 \times 10^5$  cm. sec<sup>-1</sup> à partir de la température de Debye  $\theta$  au zéro absolu. Figure 20B nous avons représenté la courbe ( $\Lambda$ ,  $T$ ). Aux plus basses températures,  $\Lambda$  est très inférieur aux dimensions géométriques des grains. Ainsi, à 4°K,  $\Lambda \approx 650$  Å alors que le diamètre moyen des grains est de quelques dizaines de microns.  $\Lambda$  se trouve sans doute limité par des processus de diffusion, par les impuretés, les défauts cristallins, les électrons libres, les magnons, et peut-être aussi par des interactions orbite-réseau, sans qu'il soit possible de préciser davantage.

Au fur et à mesure que l'ordre magnétique disparaît,  $\Lambda$  décroît continuellement pour atteindre 40 Å à  $T = T_c$ . Il reste alors pratiquement constant jusqu'à 50°K, pour amorcer ensuite une nouvelle décroissance. Juste au-dessus de  $T_c$  c'est le désordre de spin qui limite  $\Lambda$ , comme on devait s'y attendre : ce phénomène a déjà été observé dans plusieurs cristaux magnétiques à la température de transition (O. Béthoux 1961 - G.A. Slack 1961 - Y. Suemune 1964, etc...). A plus haute température interviennent les processus "Umklapp".

Finalement, sans que ce soit un test définitif, il est encourageant de trouver une variation du libre parcours moyen des phonons tout à fait conforme à ce que l'on pouvait attendre dans un matériau magnétique. Nous pensons donc que les estimations des contributions  $K_e$  et  $K_p$  sont raisonnables, et nous remarquerons que  $K_p$  représente une fraction très importante (atteignant 70 %) de la conductivité totale.

#### IV - CONCLUSION

De cette étude des propriétés de transport des nitrures de terres rares magnétiques se dégage un ensemble de résultats convergents. L'anomalie de résistivité, juste au-dessus de  $T_c$ , et le pouvoir thermoélectrique à des températures supérieures à  $T_c$  nous ont amené à la conclusion que le nombre d'électrons libres serait faible dans  $NGd$  et  $NNd$ . La conductivité thermique confirme cette conclusion puisque la contribution des électrons devient rapidement petite devant celle du réseau.



## CHAPITRE VII

# BILAN ET DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

### I - BILAN DES RESULTATS

Si l'on récapitule l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude expérimentale des nitrures NLa, NNd et NGd, on remarque, en premier lieu, que les propriétés qui sont directement liées aux électrons de la couche 4f ne posent aucune difficulté fondamentale d'interprétation. Il s'agit essentiellement des propriétés magnétiques exposées dans le chapitre V.

- Les moments magnétiques atomiques, dans la région paramagnétique, sont en très bon accord avec les valeurs  $g_J[J(J+1)]^{1/2}$  calculées pour des ions libres  $R^{3+}$ . Dans le cas de NGd le moment à saturation, au zéro absolu, correspond à la valeur théorique maximale  $g_J J$ . Dans le cas de NNd les effets du champ cristallin réduisent ce moment. Nous avons pu, à l'aide de la chaleur spécifique magnétique, obtenir quelques précisions sur la position relative des différents sous-niveaux de l'état fondamental  $^4I_{9/2}$  de l'ion néodyme. Dans les deux nitrures "magnétiques" étudiés les électrons 4f sont fortement localisés. Nous ne reviendrons pas sur ce point.

Nous avons obtenu, d'autre part, une série de résultats qui démontrent l'existence d'une bande de conduction et qui sont liés à la structure de cette bande.

- Dans NLa nous avons séparé une contribution des électrons de conduction à la chaleur spécifique. Le coefficient de chaleur spécifique électronique :

$$\gamma = 3,2 \text{ mJ} \times \text{mole}^{-1} \times \text{deg}^{-2} = 1400 \text{ ergs cm}^{-3} \cdot \text{deg}^{-2}$$

correspond à une densité d'états au niveau de Fermi.

$$N(E_F) = \frac{3}{\pi^2 k_B^2} = 2,3 \times 10^{34} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3} = 1,3 \text{ eV}^{-1} \text{ atome}^{-1}$$

Cette densité est élevée. Elle est comparable aux densités d'états mesurées dans les éléments de transition, inférieure cependant à ce que l'on trouve dans les métaux de terres rares où  $\gamma$  est de l'ordre de 10 mJ. mole<sup>-1</sup>. deg<sup>-2</sup>.

- NLa est supraconducteur, avec une température de transition de l'ordre de 1,3°K. Nous avons vu, chapitre IV, que l'on peut établir une corrélation entre les températures de transition supraconductrice et le nombre d'électrons de valence des carbures et nitrures de transition à structure C1Na. NLa obéit à cette règle empirique.

- En dehors des anomalies qu'elles présentent au voisinage du point de Curie les résistivités électriques sont caractéristiques d'un comportement métallique. Leurs valeurs à l'ambiante, correction faite de la résistivité résiduelle sont de :

100  $\mu\Omega$  cm pour NNd      350  $\mu\Omega$  cm pour NGd

Elles sont sensiblement plus élevées que celles des métaux purs

75  $\mu\Omega$  cm pour Nd      135  $\mu\Omega$  cm pour Gd

Remarquons que les carbures et nitrures des métaux de transition à structure ClNa ont des résistivités voisines de celles des métaux correspondants, légèrement supérieures en général (cf par exemple Dempsey 1962).

- Les pouvoirs thermoélectriques, comme le montrent nos mesures sur NNd au-dessous de 100°K (chapitre VI) et les résultats de N. Sclar (1964) à l'ambiante (chapitre I) sont négatifs et remarquablement constants dans la série. Ils sont, en valeur absolue, nettement supérieurs aussi bien à ceux des métaux de terres rares qu'à ceux de l'ensemble des carbures et nitrures des métaux de transition.

Au voisinage des points de transition magnétique, les anomalies de résistivité électrique sont très marquées, l'anomalie du pouvoir thermoélectrique est moins accentuée. Notons que, dans les métaux de terres rares, c'est le pouvoir thermoélectrique qui présente les accidents les plus spectaculaires. Dans le cas des nitrures ces anomalies s'étalent largement au-dessus des températures de Curie. Ceci suggère (chapitre VI) que l'ordre à courte distance joue un rôle important dans la diffusion des électrons de conduction, et, selon De Gennes et Friedel (1958) impliquerait que le nombre d'onde des électrons au niveau de Fermi,  $k_F$ , est petit.

- La contribution des électrons à la conductivité thermique de NNd semble relativement faible.

## II - DISCUSSION

Au total, le comportement des nitrures de terres rares apparaît très nuancé. Nous ne retiendrons d'abord que les propriétés physiques qui les rapprochent des métaux de terres rares : forte densité d'état, au niveau de Fermi, résistivités de type métallique. De plus, l'étude, par diffraction de neutrons de NTb, NDy, NHo, NEr (chapitre I) a montré l'existence possible d'une structure en couches ferromagnétiques, ce qui exigerait, sans doute, des interactions magnétiques d'assez longue portée.

Ceci suggère évidemment, que les couplages magnétiques pourraient se faire suivant un processus d'échange indirect par polarisation des électrons de conduction, selon le mécanisme actuellement admis dans les métaux de terres rares (De Gennes 1958-1962 Rocher 1962). Dans une première analyse nous adopterons donc ce point de vue.

Nous rappelons brièvement que, compte tenu du couplage spin-orbite, l'interaction entre électrons de conduction et électrons f prend la forme

$$- \Gamma (g_j - 1) \vec{s}_e \cdot \vec{J}$$

Un moment ionique  $\vec{J}$  crée au point  $\vec{r}$  une polarisation de spins  $\vec{s}_o(\vec{r})$  des électrons de conduction.

Dans l'hypothèse d'une surface de Fermi sphérique ont obtenu :

$$\vec{s}_o(\vec{r}) = -\frac{9\pi\xi^2}{4} \frac{\Gamma}{V^2 E_F} (g_J - 1) F(2k_F r) \vec{J}$$

$\xi$  est le nombre d'électrons libres par ion magnétique,  $V$  le volume atomique,  $E_F$  l'énergie de Fermi et  $k_F$  le vecteur d'onde des électrons au niveau de Fermi.  $F(x)$  est la fonction oscillante de Ruderman-Kittel

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$$

Cette polarisation crée un couplage indirect entre deux ions distants de  $R_{nn}$ , porteurs des moments  $\vec{J}_n$  et  $\vec{J}_n$

$$I_{nn} = \frac{9\pi\xi^2}{4} \frac{\Gamma^2 (g_J - 1)^2}{V^2 E_F} F(2k_F R_{nn}) \vec{J}_n \cdot \vec{J}_n$$

Cette interaction conduit, dans le domaine paramagnétique, à une susceptibilité de la forme  $\frac{C}{T - (T_c)_{para}}$

La température de Curie paramagnétique est donnée par

$$\begin{aligned} \text{(VII-1)} \quad k_B (T_c)_{para} &= -\frac{3\pi\xi^2}{4} \frac{\Gamma^2 (g_J - 1)^2}{V^2 E_F} J(J+1) \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on}) \\ &= -\frac{1}{6\pi^3} \frac{m^*}{\hbar^2} \Gamma^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) k_F^4 \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on}) \end{aligned}$$

$k_B$  est la constante de Boltzman,  $R_{on}$  la distance d'un site 0 du réseau à un autre site  $n$ ,  $m^*$  la masse effective des électrons de conduction.

Toujours dans le domaine paramagnétique, la diffusion des électrons par les moments désordonnés, crée, nous l'avons vu chapitre VI, un terme de résistivité magnétique

$$\text{(VII-2)} \quad \rho_o = \frac{3\pi}{8} \frac{m^*}{\hbar e^2} \frac{\Gamma^2}{V E_F} (g_J - 1)^2 J(J+1)$$

$e$  est la charge électronique.

Dans le cas des métaux de terres rares, on peut raisonnablement admettre que chaque atome cède ses trois électrons de valence à la bande de conduction ( $\xi = 3$ ). Dans l'approximation d'une surface de Fermi sphérique on en déduit directement  $k_F$ . Les expressions (VII-1) et (VII-2) permettent alors de déterminer les seules grandeurs encore inconnues :  $\Gamma$  (constante de couplage) et  $m^*$  (masse efficace) à partir des valeurs expérimentales de  $(T_c)_{para}$  et  $\rho_o$ . Rocher (1962) obtient ainsi  $\Gamma \approx 5,7$  eV,  $\text{\AA}^3$ ,  $m^* = 3$  masses électroniques. Ces grandeurs varient peu d'une terre rare à l'autre, dans la seconde série tout au moins, c'est-à-dire pour Gd, Tb, Dy, Ho et Er. (De Gennes 1962).

#### - Nitrures de terres rares - 1<sup>ère</sup> hypothèse

L'ignorance où nous sommes du caractère de la liaison métal-métalloïde nous interdit de préjuger de la valeur de  $\xi$ , donc de  $k_F$ . On peut, par contre, tenter de reprendre les valeurs de  $\Gamma$  et  $m^*$  déterminées dans le cas des

métaux. Récemment, Darby et Taylor (1965) ont admis cette hypothèse pour l'ensemble des composés RX (R est l'une des terres rares Gd, Tb, Dy, Ho, Er, X est un élément de la V<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique N, P, As, Sb, Bi). Ils ont alors déterminé, pour chaque composé, la valeur de  $k_F$  qui leur permettra, à l'aide de (VII-1), de retrouver la valeur expérimentale de  $(T_c)_{para}$ . Il a donc fallu tabuler l'expression  $k_F^4 \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on})$  en fonction de  $k_F$  et du paramètre cristallin  $a_0$ . Nous reproduisons ci-après les températures de Curie paramagnétiques actuellement connues

	N	P		As		Sb		Bi
	a)	a)	b)	a)	b)	a)	b)	b)
Gd	+ 69	0	+ 40,5	- 12	+ 6	- 42	- 5,5	- 51,4
Tb	+ 34	+ 1	+ 9	- 4	+ 2,2	- 14	- 18	+ 1
Dy	+ 20	+ 6	+ 12	+ 2	+ 4	- 4	- 11	- 43
Ho	+ 12	+ 4,2	+ 8,6	+ 1	+ 8	- 2,5	- 1,4	- 0,1
Er	+ 4	0	+ 8	- 1,5	+ 6	- 3	- 4	- 6

a) D'après Busch et collaborateurs (1963-1965)

b) D'après Iandelli (1961)

On remarquera la grande dispersion de ces valeurs expérimentales, liée, vraisemblablement aux défauts de stoechiométrie et de pureté des échantillons. Néanmoins Darby et Taylor estiment avoir pu établir une corrélation entre les  $k_F$  qu'ils ont déterminés pour chaque composé et les paramètres cristallins  $a_0$  sous la forme :

$$k_F a_0 = \text{constante}$$

Rappelons que, dans un modèle de surface de Fermi sphérique, et pour un réseau cubique faces centrées, on a

$$k_F a_0 = (12 \pi^2 \xi)^{1/3}$$

On serait donc amené à cette conclusion : pour l'ensemble des composés RX, le nombre  $\xi$  des électrons de conduction par ion terre rare est constant et les variations du paramètre cristallin suffisent à expliquer le large éventail des températures de Curie observées. Darby et Taylor proposent  $\xi = 1,42$ .

En dépit des réserves que l'on peut formuler à l'égard de cette analyse, nous les préciserons par la suite, on peut chercher si ce résultat, obtenu à partir des seules valeurs de  $(T_c)_{para}$ , permet de rendre compte des autres propriétés physiques que nous avons mesurées.

- chaleur spécifique électronique  $\gamma T$

On a 
$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F), \text{ avec } N(E_F) = \frac{1}{4 \pi^2} \frac{\Sigma_F}{\hbar v_F^*}$$

$\Sigma_F$  est l'aire de la surface de Fermi et vaut  $4 \pi k_F^2$

$$(v^*)^{-1} = \langle v^{-1} \rangle = \hbar \langle |\nabla_k E(k)|^{-1} \rangle$$

Dans cette approximation de surface de Fermi sphérique, on a, tout simplement

$$v_F^* = \frac{\hbar k_F}{m^*}$$

donc

$$\gamma = \frac{1}{3} k_B^2 \frac{m^* k_F}{\hbar^2}$$

On obtient pour  $a_0 = 5,3 \text{ \AA}$  :  $k_F = 1,04 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$

et  $\gamma \approx 1600 \text{ ergs cm}^{-3} (\text{deg})^{-2}$

à comparer à la valeur expérimentale  $1400 \text{ ergs cm}^{-3} (\text{deg})^{-2}$

Dans ce modèle,  $k_F$ , donc  $\gamma$ , varieront très légèrement dans la série, en raison inverse du paramètre cristallin  $a_0$ .

- Résistivité de désordre de spins  $\rho_0$

L'expression (VII-2) donne immédiatement

	NGd	NNd
$\rho_0$ (calculé)	200 $\mu \Omega \text{ cm}$	23 $\mu \Omega \text{ cm}$
$\rho_0$ (expérimental)	100 $\mu \Omega \text{ cm}$	12 $\mu \Omega \text{ cm}$

Si l'accord n'est pas excellent, on trouve, cependant, un ordre de grandeur raisonnable. Nous rappelons d'ailleurs que la séparation de cette résistivité  $\rho_0$  rend sa détermination expérimentale imprécise.

Les valeurs de  $k_F$ , déterminées par Darby et Taylor pour expliquer les températures de Curie paramagnétiques, donnent donc, pour un gaz d'électrons isotropes, un assez bon ordre de grandeur et de la chaleur spécifique électronique et de la résistivité de désordre de spins. Mais on ne peut alors expliquer directement ni le pouvoir thermoélectrique particulièrement important, ni l'anomalie de résistivité au-dessus de  $T_C$ . Pour cette dernière, ces valeurs de  $k_F$  sont trop grandes pour donner lieu à un effet important de l'ordre à courte distance dans la théorie de De Gennes et Friedel.

Nous avons déjà remarqué que cette analyse repose sur des bases un peu fragiles. Si l'on adopte rigoureusement la même valeur  $\xi$  pour l'ensemble des composés RX, nous retrouverons, pour chacun d'eux, la même valeur de la somme  $\sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on})$ . Les températures de Curie calculées à partir de (VII-1) ne varieront, d'un composé à l'autre, que par l'intermédiaire de  $k_F^4$  et de  $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ . On ne pourra pas, dans ces conditions, trouver des points de Curie tantôt positifs, tantôt négatifs. En fait, la somme de Ruderman Kittel est une fonction très rapidement oscillante de  $k_F R_{on}$  (cf. figure 21 d'après Mattis et collaborateurs 1963) : le problème, que Darby et Taylor ont tenté de résoudre, est un problème à déterminations multiples. Si l'on se place au voisinage d'un zéro de cette somme, il suffit d'admettre de très faibles variations de  $k_F$ , donc de  $\xi$ , pour qu'elle puisse changer de signe. On se trouve effectivement dans cette situation en prenant  $\xi = 1,42$ .

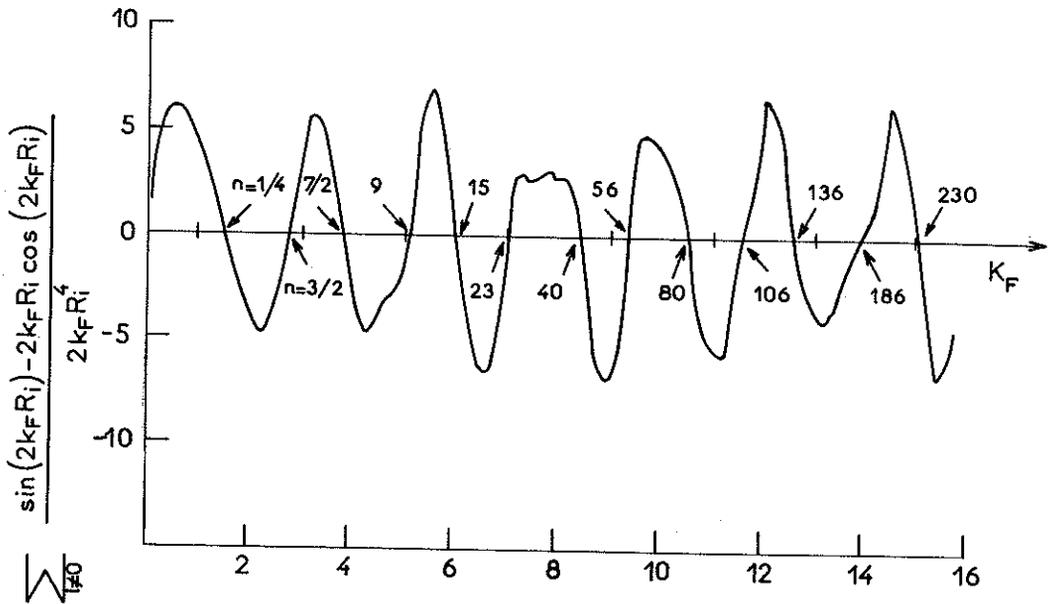


Figure 21 :  $\sum_{l \neq 0} \frac{\sin(2k_F R_l) - 2k_F R_l \cos(2k_F R_l)}{2k_F R_l^4}$  dans un réseau c. f. c. ;  $n = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{k_F}{2\pi}\right)^3$   
 d'après D. Mattis, N. Anthony, L. Horwitz (1963).

Dès lors, on explique la grande dispersion des valeurs expérimentales de  $(T_c)_{para}$  si l'on se souvient que la stoechiométrie de ces composés est assez mal définie : de faibles écarts de composition peuvent entraîner de petites variations de  $\xi$  et de  $k_F$  qui ont un effet important sur la température de Curie  $(T_c)_{para}$ . Remarquons aussi que, dans ces conditions, le choix particulier des valeurs de  $\Gamma$  et  $m^*$  ne joue qu'un faible rôle dans cette détermination de  $k_F$ . Mais on peut se demander, du même coup, si, dans quelque autre région critique, au voisinage d'un zéro de  $\sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on})$ , on n'obtiendrait pas une corrélation tout aussi plausible entre  $T_c$  et le paramètre cristallin  $a_0$ .

Nous ne pouvons donc considérer le modèle développé ci-dessus qu'avec la plus grande prudence.

### - 2<sup>ème</sup> hypothèse

Chapitre VI nous avons avancé une autre hypothèse sur la valeur de  $k_F$ . Nous l'avions obtenue en attribuant l'anomalie de résistivité au-dessus de  $T_c$  aux effets de l'ordre à courte distance sur la diffusion des électrons de conduction. Pour expliquer l'ampleur de l'anomalie observée, aussi bien dans NNd que NGd, il faut admettre que  $k_F$  est petit :

$$k_F \sim 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ (au lieu de } k_F \sim 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ dans le modèle précédent)}$$

correspondant à quelque 3/100 d'électron de conduction par atome magnétique. Nous avons vu, que, dans l'approximation des électrons libres, cette valeur

est compatible avec le pouvoir thermoélectrique mesuré. Elle permet aussi d'expliquer les valeurs des résistivités de désordre de spins  $\rho_0$ , si l'on choisit

$$\frac{m^*}{m} \Gamma \approx 3,2 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3 \text{ (au lieu de } \Gamma = 5,7 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3 \text{ dans le modèle précédent)}$$

On obtient alors, à partir de (VII-1), des températures de Curie de l'ordre de

$$\left(2 \frac{m}{m^*}\right) \text{ } ^\circ\text{K pour NNd et } \left(20 \frac{m}{m^*}\right) \text{ } ^\circ\text{K pour NGd}$$

nettement inférieures aux valeurs expérimentales. Sans doute pourrait-on obtenir un accord meilleur, dans le cas de NGd, en jouant légèrement sur la valeur de la constante de couplage et, peut-être aussi sur  $k_F$ , donc, du même coup sur la somme de Ruderman-Kittel. Nous sommes, en effet, sur une partie rapidement décroissante de la courbe de la figure 19. Le cas de NNd paraît plus désespéré. De toute façon, avec des valeurs de  $k_F$  de cet ordre de grandeur, nous n'expliquons pas, dans ce modèle de surface de Fermi sphérique, des valeurs aussi élevées de la chaleur spécifique électronique.

Au total, la théorie de l'échange indirect par polarisation des électrons de conduction, dans cette forme simple où l'on suppose la bande de conduction parabolique, peut expliquer grossièrement un certain nombre de propriétés des nitrures de terres rares étudiés. Cependant, elle laisse en balance deux "possibilités" foncièrement différentes pour le nombre des électrons de conduction. On peut donc raisonnablement conclure que ce schéma est trop grossier pour expliquer, en détail, l'ensemble des propriétés observées. Notons que l'étude du système  $\text{Gd}_4(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_3$  a amené Holtzberg et ses collaborateurs (1964) à cette même conclusion : la surface de Fermi n'est pas isotrope. C'est d'ailleurs un problème qui se pose à propos des métaux de terres rares eux-mêmes.

Dimmock et Freeman (1965) ont calculé la structure de bande du gadolinium métallique par la méthode APW. Ils obtiennent une bande de conduction qui, bien loin d'être parabolique, rappelle fortement celle d'un métal de transition. C'est une raison supplémentaire de songer à rapprocher les nitrures de terres rares des nitrures de métaux de transition ; nous avons signalé, au cours de cet exposé, combien les caractères physiques de ces composés présentaient d'analogie. Nous rappelons succinctement, dans l'appendice I, les hypothèses actuelles sur leur structure électronique. On comprend aisément qu'avec des structures de bandes aussi complexes, on ne puisse pas attendre davantage d'un modèle où les électrons de conduction appartiennent à une bande unique, et, qui plus est, parabolique.

Par contre il paraît raisonnable de supposer qu'au niveau de Fermi il y a superposition de 2 bandes.

1/ La valeur élevée de la chaleur spécifique électronique, les températures de Curie et l'existence d'interactions magnétiques à longue distance suggèrent que l'on a, au niveau de Fermi, une bande étroite d'assez forte densité d'états, du type de celle que l'on peut trouver dans les métaux de terre rare. On a schématisé (figure 22) la structure de bande proposée par Dimmock et Freeman (1965) : on trouve, au niveau de Fermi, une bande étroite à caractère s - d qui présente un minimum accentué de densité d'états au-dessus du niveau de Fermi du métal  $E_{F1}$ .

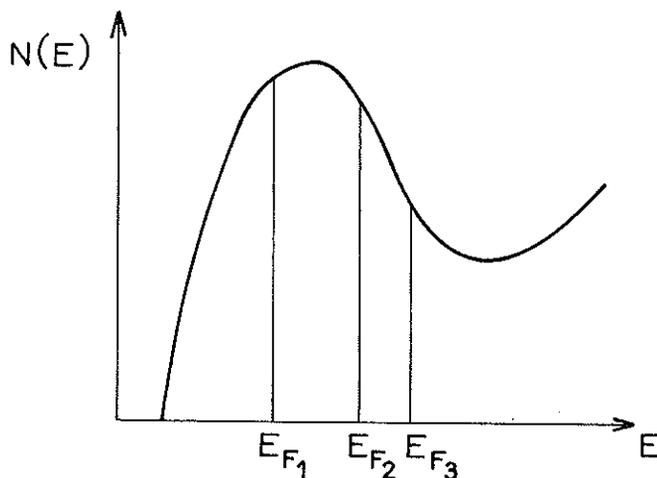


Figure 22 : Schéma de bande dans les métaux de terres rares.

Dans le modèle de bande plus ou moins rigide proposé par Costa (1964-1965) pour les carbures et nitrures des métaux de transition on peut expliquer, dans ses grandes lignes, le comportement des carbures et des nitrures des métaux de terre rare.

Dans les carbures la population des états d du métal est augmentée, le niveau de Fermi se trouve en  $E_{F2}$ , la densité des états dans la bande est donc plus faible. Les travaux de Lallement (1965) montrent effectivement que la chaleur spécifique électronique du carbure [ $\gamma \approx 6 \text{ mJ mole}^{-1} (\text{°K})^{-2}$ ] est inférieure à celle du métal terre rare [ $\gamma \approx 10 \text{ mJ mole}^{-1} (\text{°K})^{-2}$ ]. Dans les nitrures, la population des états du métal est encore augmentée, le niveau de Fermi se trouve en  $E_{F3}$ , la chaleur spécifique électronique est encore plus faible [ $\gamma \approx 3 \text{ mJ mole}^{-1} (\text{°K})^{-2}$ ].

Les électrons de cette bande étroite assurent les couplages magnétiques type Ruderman Kittel entre couches 4f. Les valeurs de  $\Gamma$  et  $m^*$  déterminées dans les terres rares donnent sans doute un ordre de grandeur raisonnable pour le nombre d'électrons d et permettent d'expliquer, nous l'avons vu, les températures de Curie paramagnétiques observées expérimentalement.

2/ Pour expliquer les propriétés de transport des nitrures de terres rares, on est alors conduit à superposer à cette bande étroite une bande large, de faible densité d'états qui serait très peu peuplée. Cette séparation en deux bandes que, par simplicité de langage, nous appellerons bandes (s) et (d), se justifie grossièrement par analogie avec les métaux de transition (Friedel 1962) : si l'hybridation s - d est forte pour les métaux de terres rares, son importance doit diminuer au fur et à mesure que l'on remplira la bande d. Pour beaucoup de propriétés on pourra alors traiter la bande d dans l'approximation des liaisons fortes, indépendamment de la bande s, comme il est justifié de le faire dans la seconde moitié des séries d'éléments de transition.

Les propriétés de transport seraient donc essentiellement régies par diffusions  $s \longrightarrow d$ .

Le pic de diffusion critique observé dans la résistivité est dû avant tout à un effet géométrique. Il ne doit donc pas être beaucoup affecté par le fait que l'on a des diffusions  $s \longrightarrow d$  plutôt que  $s \longrightarrow s$  ou  $d \longrightarrow d$ .

La résistivité de désordre de spins  $\rho_0$  doit être régie par des valeurs de  $m^*$  et  $\Gamma$  différentes de celles qui jouent dans les couplages magnétiques. On a vraisemblablement  $m^* \sim m$  et  $\Gamma$  est un " $\Gamma$  efficace" de diffusion  $s \longrightarrow d$ . Mais qu'il s'agisse de diffusion  $s \longrightarrow d$  ou  $d \longrightarrow d$  la densité des états finaux dans la diffusion sont les mêmes et  $\Gamma$  ne doit pas être sensiblement affecté (cf Goodings 1963). Au total l'estimation que nous avons faite ci-dessus dans la "2<sup>ème</sup> hypothèse" ( $k_F$  petit) nous paraît raisonnable.

Signalons enfin que pour des diffusions  $s \longrightarrow d$  le pouvoir thermoélectrique  $S$  serait proportionnel à  $\left(\frac{dN(E)}{dE}\right)_{E=E_F}$  c'est-à-dire à la pente de la courbe de densité d'états de la bande  $d$  au niveau de Fermi. Là encore les résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle proposé.

Ce schéma de bande que suggère l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus semble donc raisonnable en première analyse. Il demande évidemment à être confirmé et développé tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Il ne peut cependant constituer qu'une approximation grossière des phénomènes physiques réels.

### III - CONCLUSION

Au terme de cette étude, il apparaît que les nitrures de terres rares possèdent des propriétés électriques et magnétiques originales qui méritent attention. Nous les avons brièvement résumées au début de ce chapitre.

Il n'est pas exclu, en raison de leur fort pouvoir thermoélectrique, qu'ils puissent donner lieu à des applications pratiques intéressantes, malgré leur grande réactivité à l'air libre.

A cet égard, nous avons été amenés à adapter, aux méthodes de mesures à basse température, des techniques particulières de manipulation.

Nous nous sommes limités à l'étude d'un petit nombre de composés de la série, préférant obtenir, pour chacun d'eux, un maximum de résultats expérimentaux qui se complètent pour donner une première physionomie d'ensemble de leur comportement. Ainsi avons nous effectué, sur les mêmes composés, des mesures d'aimantation, de chaleur spécifique, de conductivité électrique et thermique, de pouvoir thermoélectrique.

Nous avons discuté l'ensemble des propriétés liées à la bande de conduction dans l'approximation où cette bande est parabolique. Il était évidemment exclu que ce modèle simple puisse expliquer quantitativement tous les phénomènes observés, et, tout particulièrement, ceux qui sont liés à la forme et à l'aire de la surface de Fermi. Par contre, il paraît raisonnable d'admettre, dans une première approche du problème, que les électrons de conduction au niveau de Fermi sont répartis en deux bandes :

- Une bande étroite de forte densité d'états
- Une bande de conduction large et très peu remplie

Nous avons souligné les nombreux traits communs que les nitrures de terres rares présentent avec les composés "interstitiels" des métaux de transition à structure ClNa. Mais l'existence, dans les terres rares, d'une couche électronique profonde et incomplète, enrichit le comportement de leurs nitrures d'une série de phénomènes liés aux interactions des électrons de conduction avec cette couche 4f. Nous nous sommes d'ailleurs essentiellement attachés à l'étude de ces phénomènes. Ce sont eux, en effet, qui ont apporté le plus de données nouvelles, tant pour l'étude des couplages magnétiques que pour celle de la structure électronique.

## APPENDICE I

### LES COMPOSÉS " INTERSTITIELS "

La plupart des métaux des groupes III<sub>A</sub>, IV<sub>A</sub>, V<sub>A</sub>, VI<sub>A</sub> donnent avec l'hydrogène, le bore, le carbone, l'azote et parfois l'oxygène des séries de composés qui possèdent simultanément :

- des propriétés caractéristiques de composés covalents : la dureté, la fragilité, la valeur élevée du point de fusion.
- des propriétés caractéristiques de l'état métallique : conductivité électrique et thermique, d'origine électronique, voire même un éclat métallique. Ils ne sont cependant ni ductiles, ni malléables.

Comme l'a suggéré Hägg (1930-1931) les structures cristallines de ces composés sont régies par des lois d'encombrement, c'est-à-dire par le rapport du rayon du métalloïde au rayon du métal. Le métalloïde vient se placer en position interstitielle entre les sites du réseau occupés par les atomes de métal. Par exemple dans un réseau métallique cubique face centrée l'azote se place dans les interstices les plus grands, les interstices octaédriques, et aura 6 atomes métalliques plus proches voisins. On obtiendra, dans ce cas, une structure de type NaCl, et les paramètres cristallins correspondent assez bien à ceux que l'on obtiendrait à partir d'un empilement de sphères où le contact serait uniquement assuré entre le métal et le métalloïde. Par contre, l'hydrogène se placera dans les sites tétraédriques plus petits, pour donner les composés RH<sub>2</sub>, qui ont une structure type F<sub>2</sub>Ca. Il est important de souligner que, le plus souvent, dans ces composés l'arrangement des atomes métalliques est différent de celui que l'on trouve dans les métaux purs.

Pour expliquer les diverses propriétés de ces composés interstitiels deux théories sont en présence. Nous les rappellerons brièvement, en nous bornant au cas des composés interstitiels de structure CINA.

#### THEORIE DE UMANSKI

Les travaux de Ubbelohde (1931-1937) ont abouti à la conclusion que, dans les solutions solides de l'hydrogène dans le palladium, l'hydrogène est complètement ionisé, et les électrons, de l'hydrogène dissous, vont dans les trous de la bande d du palladium. Umanski (1943) pense qu'il est justifié d'étendre cette théorie à d'autres hydrures aussi bien qu'à des carbures et nitrures. En effet :

- Les potentiels d'ionisation du carbone et de l'azote sont du même ordre de grandeur que celui de l'hydrogène.

- Puisque, dans la plupart des phases interstitielles, les atomes métalliques ont un arrangement différent de celui des métaux purs, on peut supposer que la formation de ces phases interstitielles implique une transformation allotropique. La dilatation du réseau que l'on observe, lors de la dissolution des atomes interstitiels, correspondrait à des pressions internes de l'ordre de  $2 \text{ à } 5 \times 10^5$  atmosphères. Ces pressions seraient responsables de la transformation allotropique.

- Les plans d'atomes de métalloïdes, qui se placent entre les plans du réseau métallique, réduiraient fortement les processus de glissement dans une déformation plastique. Ce serait l'origine de l'augmentation considérable de la dureté.

- Un rapide coup d'oeil aux propriétés thermodynamiques montre que, dans l'ensemble, carbures et nitrures (de structure NaCl) ont une température de fusion élevée, et une forte énergie libre de formation. Pour les carbures, ces deux grandeurs sont maximales pour les composés des métaux des groupes IV et V. Pour les nitrures le maximum correspond aux métaux du groupe IV, comme on le voit dans le tableau ci-après :

	III	IV	V	VI
	Sc	Ti	V	Cr
(Tf) <sub>c</sub>		2 930	2 050	1 500
F <sub>298</sub> (kcal)	- 60,5	- 73,5	- 34,5	(- 20)
	Y	Zr	Nb	Mo
(Tf) <sub>c</sub>		2 980	2 050	
(F <sub>298</sub> ) <sub>kcal</sub>	- 64	- 75,3	- 53	
	La	Hf	Ta	W
(Tf) <sub>c</sub>				
(F <sub>298</sub> ) <sub>kcal</sub>	- 64,7	- 72		

Pour les métaux de transition eux-mêmes, on a un maximum, des températures de fusion, par exemple, pour les métaux du groupe VI, ce qui correspond à l'occupation des cinq états liants de la bande d. Le déplacement du maximum de deux colonnes vers la gauche, dans le cas des nitrures, suggérerait que l'azote cède deux électrons à la bande d du métal, le carbone en céderait 1,5.

#### THEORIE DE RUNDLE

Nous avons remarqué que la formation de composés interstitiels de type C1Na fait intervenir, le plus souvent, un réarrangement des atomes métalliques. Rundle considère que ce réarrangement se produit pour procurer, au métalloïde, des interstices octaédriques.

En général, la distance métal-métal augmente. Il en résulterait un affaiblissement des liaisons métal-métal au profit des liaisons métal-métalloïde. Celles-ci, par contre, seraient très fortes pour expliquer les points de fusion élevés.

Enfin, d'après Rundle, la grande fragilité, et aussi, la grande dureté de ces composés implique un caractère directionnel aux liaisons métal-métalloïde.

Pour répondre à ces diverses exigences, Rundle propose un modèle basé sur les théories de Pauling. Son interprétation repose sur le concept de demi-liaison : une seule orbitale p du métalloïde formerait deux liaisons à  $180^\circ$  avec deux atomes métalliques, et ces deux liaisons n'utiliseraient qu'une seule paire d'électrons. La symétrie des orbitales p est favorable à la formation de telles "demi-liaisons" et comme les trois orbitales p sont perpendiculaires entre elles, on obtiendrait ainsi les 6 demi-liaisons dirigées qu'exige l'environnement octaédrique d'atomes métalliques autour de chaque atome de métalloïde. Dans ce cas l'orbitale 2 s est occupée par une paire d'électrons. On peut cependant penser qu'une hybridation des orbitales s et p du métalloïde conduirait à une liaison plus forte. Alors, les deux orbitales s-p donneraient 2 liaisons ordinaires utilisant chacune une paire d'électrons. Les deux orbitales p restantes donneraient quatre demi-liaisons et, par résonance, les 6 liaisons seraient équivalentes.

Ces théories ont donné lieu, l'une et l'autre, à des calculs de structure de bande.

Dans le modèle d'Umanski, où l'on met l'accent sur la parenté qui peut exister entre les composés interstitiels et les métaux de transition, eux-mêmes, on assure une liaison métal-métal par les orbitales d. Dans l'approximation des liaisons fortes, Costa (1964-1965) a calculé la densité des états dans la bande 3 d du titane pour CTi et NTi. Dans ce calcul, on ne fait intervenir que les fonctions d du métal, négligeant ainsi toute interaction avec les fonctions s et p du métalloïde et s du métal.

A partir du modèle de Rundle, Bilz (1958) a calculé une structure de bande en admettant une forte population des états p du métal qui se développe au détriment de ceux des états d dont la symétrie n'est pas favorable à la liaison métal-métalloïde. La bande d est pratiquement vide.

Ainsi, dans le premier modèle, la liaison métal-métal conserve toute son importance et l'accent est mis sur la parenté qui existe entre composés interstitiels et métaux de transition. Dans le second modèle les électrons du métal sont liés pour donner naissance à des liaisons de type covalent avec le métalloïde, la bande de conduction est presque vide et les composés interstitiels sont des semi-métaux.

Il est difficile actuellement de départager les deux points de vue. Le modèle covalent donne peut-être une interprétation plus satisfaisante des phénomènes de transport mais il rencontre quelque difficulté pour expliquer les densités d'états au niveau de Fermi que l'on observe expérimentalement.

Une étude récente permet peut-être de réconcilier les deux points de vue. Ern (1965) a calculé la structure de bande de TiC, TiN et TiO par la méthode des ondes planes augmentées (APW), ce qui n'exige aucune hypothèse a priori sur le degré d'interaction entre les différents états. Sur la figure 23 on a représenté les courbes de densité d'états et la structure de bande pour ces trois composés.

- Les états (2s) du métalloïde interviennent peu dans la liaison, ils sont d'autant plus localisés que la charge nucléaire du métalloïde augmente.

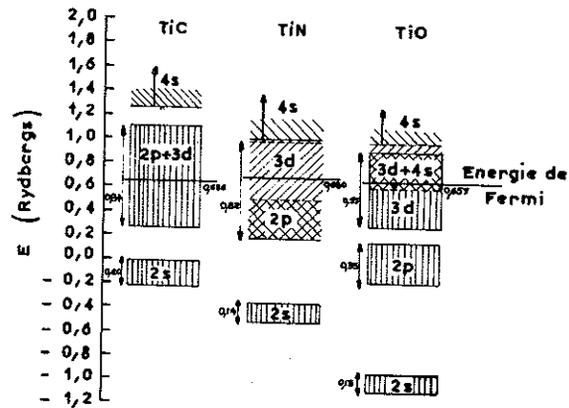
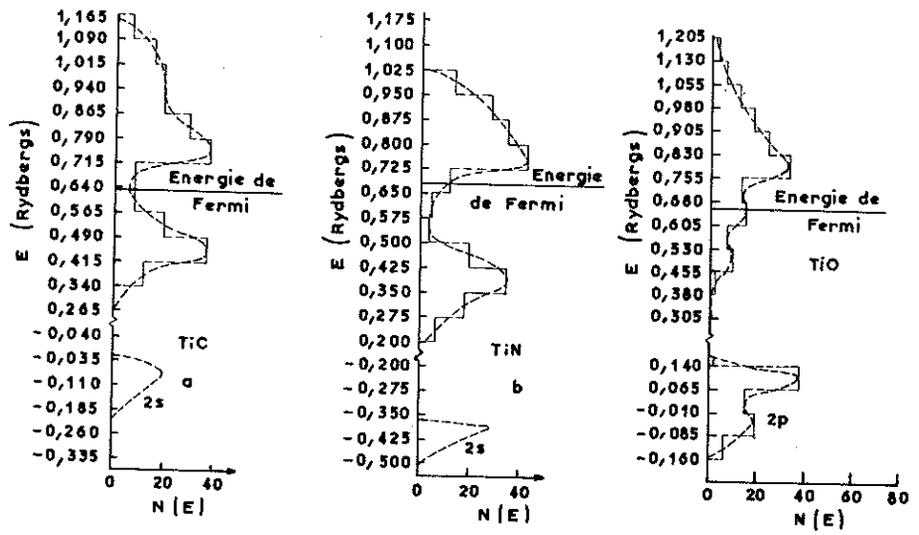
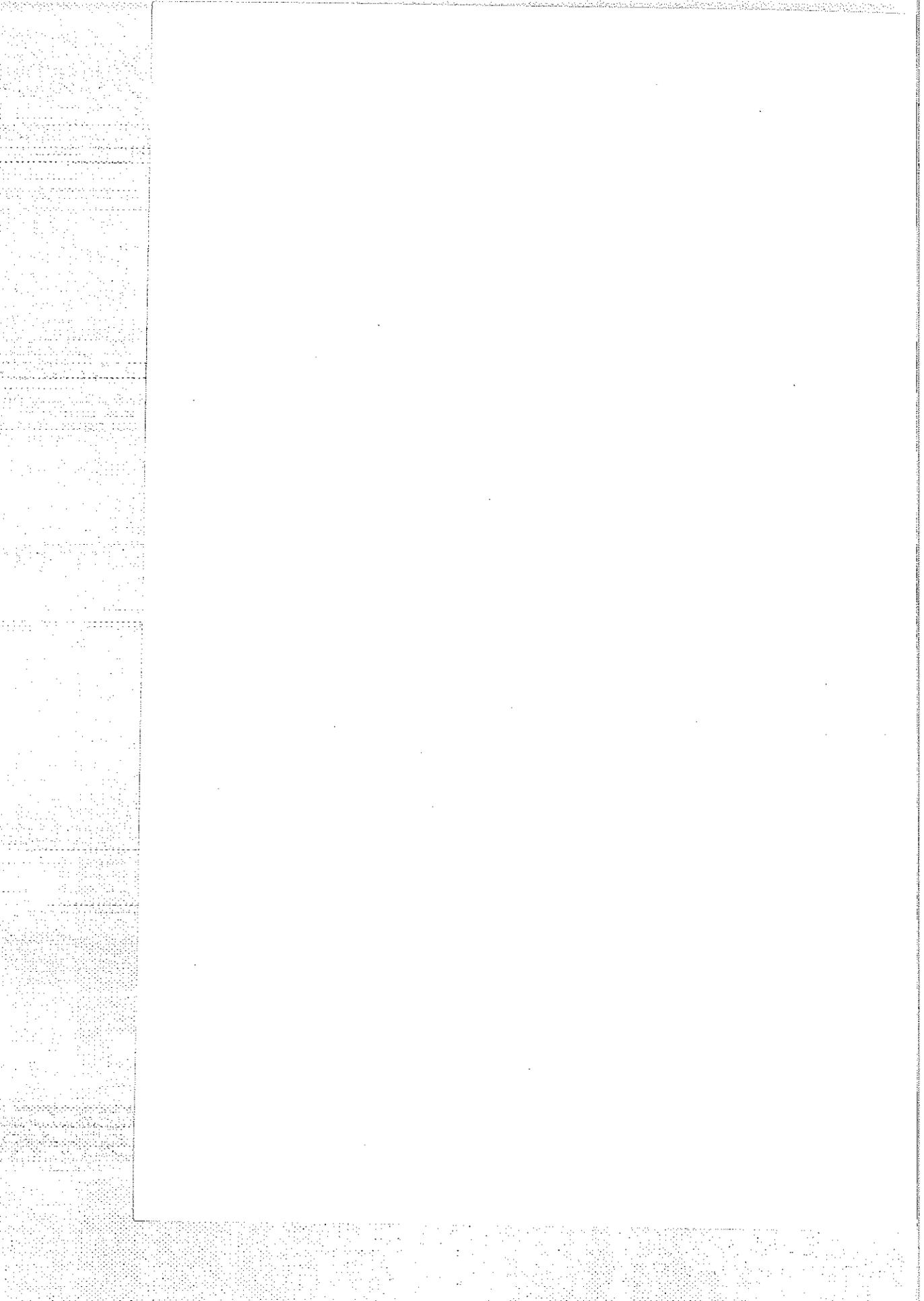


Figure 23 : Densités d'états et structures des bandes électroniques dans TiC, TiN et TiO.

- Les états (4s) du titane sont repoussés vers les énergies les plus hautes, au-dessus des bandes 3d. Cependant leur énergie diminue quand la charge nucléaire du métalloïde augmente. Dans le cas de TiO la partie supérieure de la bande d est fortement mélangée à ces états 4s.

- L'interaction 3d, métal-métal, est forte pour les trois composés. L'interaction 3d - 2p, métal-métalloïde, décroît du carbure à l'oxyde.

Ces résultats semblent donc confirmer le caractère (3 d) des états occupés de la bande, ce qui entraîne un accroissement de l'énergie de liaison métal-métal dans les composés interstitiels. Mais l'importance simultanée du caractère (3 d) dans les sphères titane et (2 p) dans les sphères carbone permet de conclure que la liaison doit avoir un caractère covalent marqué. Enfin il faut noter qu'en tout état de cause les mélanges entre bandes sont très importants.



APPENDICE II

VALEURS NUMÉRIQUES  
DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DE NLa et NNd

Chaleur spécifique de NLa

T (°)	C(m <sub>J</sub> /°)	T (°)	C(m <sub>J</sub> /°)
1,352	11,21	1,930	11,03
1,373	11,22	1,950	11,09
1,394	11,25	1,970	11,13
1,417	11,32	1,990	10,96
1,447	11,05	2,011	11,21
1,474	11,14	2,037	11,01
1,505	11,32	2,065	11,17
1,540	11,10	2,096	11,24
1,568	11,15	2,126	11,12
1,579	11,16	2,188	11,17
1,588	11,13	2,224	11,13
1,598	11,01	2,234	11,52
1,607	10,96	2,299	11,17
1,617	11,30	2,318	11,33
1,627	10,97	2,336	11,34
1,638	11,25	2,356	11,38
1,649	11,03	2,377	11,37
1,661	11,26	2,399	11,27
1,671	11,11	2,421	11,26
1,681	11,04	2,445	11,29
1,703	11,11	2,470	11,26
1,711	10,97	2,496	11,28
1,721	11,46	2,524	11,35
1,732	11,11	2,553	11,27
1,744	11,30	2,674	11,61
1,757	11,05	2,711	11,61
1,770	11,02	2,754	11,54
1,783	11,10	2,800	11,63
1,805	11,04	2,849	11,86
1,819	11,13	2,901	11,71
1,833	11,07	2,937	11,73
1,849	11,15	2,974	11,95
1,874	11,10	3,015	11,81
1,891	11,10	3,060	11,81
1,910	11,22	3,109	12,10

Chaleur spécifique de NLa

T (°)	C(m <sub>J</sub> /°)	T (°)	C(m <sub>J</sub> /°)
3,160	12,17	4,865	19,49
3,218	12,34	4,954	19,90
3,246	12,47	5,045	20,63
3,288	12,64	5,138	20,86
3,334	12,71	5,240	21,96
3,382	12,76	5,350	22,85
3,428	13,02	5,481	24,20
3,478	13,01	5,611	24,90
3,581	13,55	5,680	25,40
3,642	13,40	5,754	26,39
3,712	13,69	5,840	27,31
3,780	13,93	5,895	27,29
3,780	13,54	5,954	27,70
3,808	13,80	6,013	28,30
3,836	14,03	6,075	29,26
3,865	14,01	6,139	29,88
3,896	14,19	6,185	30,79
3,927	14,27	6,251	31,14
3,958	14,20	6,323	31,33
3,996	14,55	6,396	32,82
4,033	14,77	6,475	33,85
4,073	14,80	6,524	34,23
4,112	14,85	6,603	35,28
4,151	14,97	6,688	36,40
4,247	15,17	6,777	37,17
4,290	15,57	6,871	39,65
4,342	16,00	6,971	40,84
4,400	16,09	7,137	41,73
4,454	16,36	7,235	44,65
4,508	16,42	7,346	45,85
4,353	16,59	7,465	48,29
4,440	17,04	7,595	50,67
4,536	17,82	7,732	52,89
4,710	18,46	7,874	57,14
4,785	18,95	8,156	62,77

Chaleur spécifique de NLa

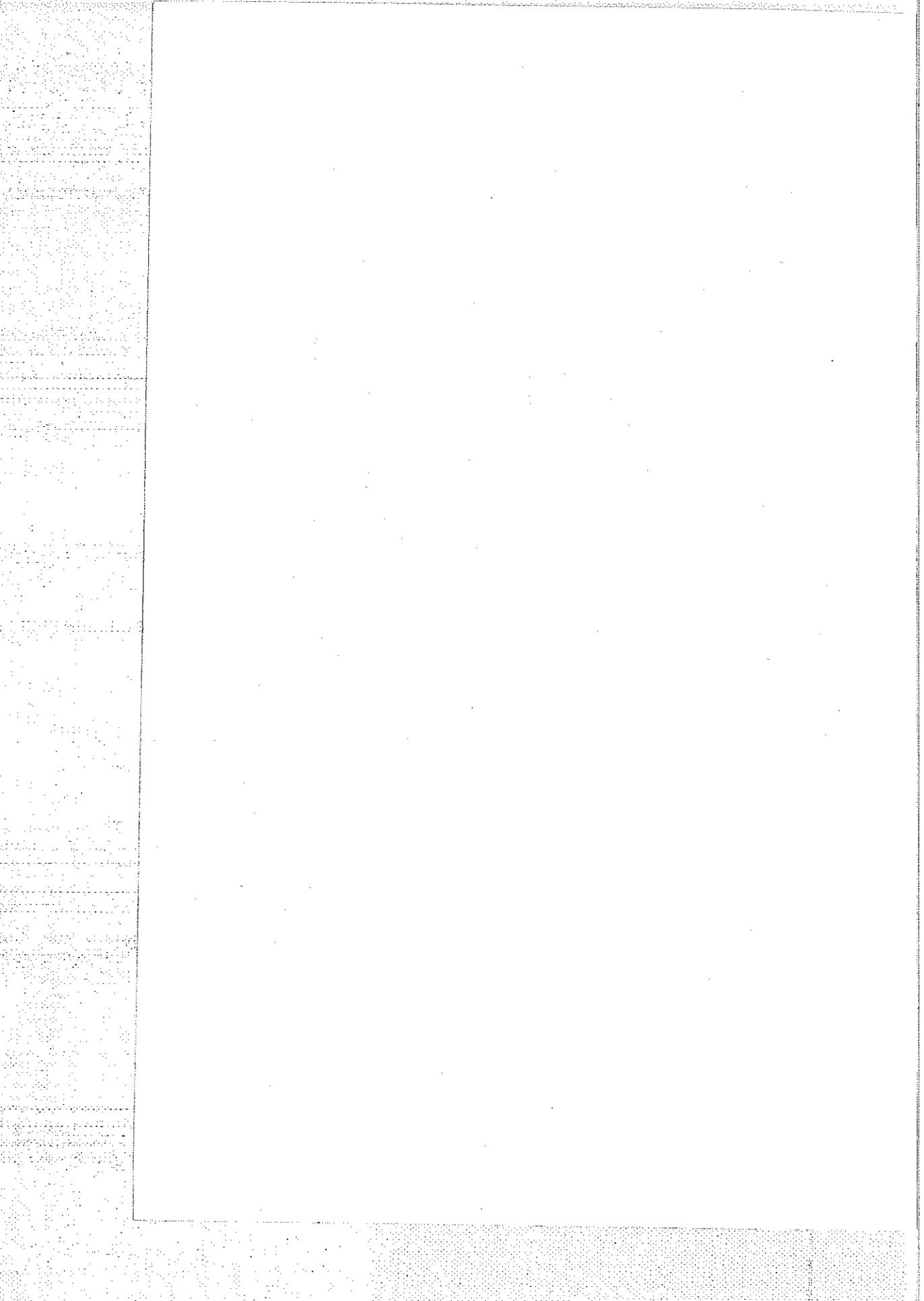
T (°)	C(m <sub>j</sub> /°)	T (°)	C(m <sub>j</sub> /°)
8,327	65,28	15,27	488,4
8,514	70,29	15,59	524,7
8,637	72,67	15,90	559,5
8,755	75,52	16,23	621,6
8,876	78,27	16,61	653,5
9,006	82,45	17,02	714,8
9,139	86,39	17,46	796,8
9,282	90,60	17,82	835,9
9,431	95,34	18,23	912,0
9,582	99,80	18,68	997,2
9,746	105,1	19,14	1 078
9,922	112,2	19,63	1 162
10,24	127,6	20,56	1 380
10,43	131,5	21,15	1 510
10,56	135,0	21,77	1 635
10,70	140,8	22,44	1 774
10,84	147,4	23,86	2 166
10,99	153,4	24,69	2 377
11,15	161,9	25,63	2 671
11,31	170,4	27,15	3 140
11,49	180,1	28,25	3 493
11,67	187,7	29,46	3 887
11,86	196,8	31,05	4 337
12,07	212,6	32,07	4 608
12,30	227,5	33,11	5 068
12,81	261,0	34,24	5 402
13,07	282,9	35,45	5 955
13,34	301,7	36,64	6 521
13,64	327,3	38,14	7 055
13,96	355,5	39,49	7 504
		40,92	7 964

Chaleur spécifique de NNd

T (°)	C(m <sub>j</sub> /°)	T (°)	C(m <sub>j</sub> /°)
1,227	53,39	2,959	121,3
1,246	53,69	2,985	124,3
1,257	53,79	3,012	124,7
1,269	54,24	3,042	126,5
1,281	54,56	3,074	128,1
1,309	53,16	3,107	130,8
1,326	54,67	3,143	131,8
1,345	54,74	3,180	132,2
1,365	54,98	3,229	135,8
1,388	55,48	3,265	137,9
1,412	55,72	3,307	141,5
1,449	55,39	3,350	143,3
1,473	56,79	3,393	143,3
1,499	57,23	3,438	146,7
1,528	58,20	3,485	150,8
1,593	58,98	3,537	154,5
1,629	60,57	3,595	155,3
1,671	61,57	3,722	161,2
1,774	64,61	3,760	164,7
1,824	66,97	3,800	163,1
1,884	69,03	3,843	165,2
1,954	72,92	3,886	172,1
2,068	76,44	3,933	173,8
2,135	79,32	3,981	178,2
2,212	83,10	4,031	179,7
2,275	86,30	4,084	180,0
2,326	88,83	4,140	181,6
2,384	91,72	4,199	185,1
2,450	95,34	4,262	189,3
2,522	98,79	4,361	195,2
2,556	100,5	4,553	205,9
2,591	102,1	4,886	221,9
2,630	104,2	5,094	233,1
2,671	106,8	5,278	243,0
2,716	109,1	5,428	253,1
2,763	111,8	5,800	279,2
2,867	116,9	6,024	294,5
2,888	117,9	6,201	306,1
2,911	119,1	6,324	315,4
2,933	119,6	6,455	325,2

Chaleur spécifique de NNd

T (°)	C(m <sub>j</sub> /°)	T (°)	C(m <sub>j</sub> /°)
6,594	339,6	16,74	5392
6,744	354,9	17,13	5791
6,909	371,4	17,51	6277
7,084	392,4	17,93	6696
7,440	436,1	18,36	7349
7,672	468,3	18,92	7923
7,930	502,0	19,25	8395
8,137	538,5	19,64	9085
8,304	571,2	20,08	9671
8,481	603,0	20,54	10110
8,665	653,4	21,02	11400
8,861	670,3	21,52	12480
9,358	799,7	22,09	12830
9,611	849,4	22,70	15090
9,865	931,6	23,36	16990
10,15	1021	24,36	19880
10,37	1118	25,00	22510
10,63	1193	25,72	25300
10,92	1303	26,42	28880
11,23	1424	27,11	33000
11,56	1562	27,91	33300
11,87	1717	28,81	26200
12,42	1992	29,68	18160
12,74	2131	30,47	14500
13,03	2312	31,35	12800
13,25	2484	34,28	10370
13,49	2617	35,21	10170
13,74	2747	36,14	10260
14,01	2946	37,13	10250
14,98	3672	38,21	10100
15,22	3902	39,43	10140
15,48	4173	40,65	10330
15,78	4405	41,99	10360
16,07	4729	44,92	11430
16,40	5001	-	-



## RÉFÉRENCES

- ANSELIN F. - 1963, C.R. Ac. Sc., 256, p. 2616.
- BARDEEN J. et SCHRIEFFER J.A. - 1961, Progress in low temperature physics. C.J. GORTER éd. Vol. IV, p. 211.
- BEAL M.T. - 1961, J. Phys. Chem. Sol. 18, p. 150.
- BETHOUX O., THOMAS P. et WEIL L. - 1961, C.R. Ac. Sc 253, p. 2043.
- BILZ H. - 1958, Zeitschrift für Physik, 153, p. 338.
- BONNIN B. - 1965, Thèse ingénieur docteur GRENOBLE.
- BUSCH G., JUNOD P., VOGT O. et HULLIGER F. - 1963, Phys. lett. 6 p. 79.
- BUSCH G., SCHWOB P., VOGT O. et HULLIGER F. - 1964, Phys. lett. 11 p. 100.
- BUSCH G., MARINCEK O., MENTH A. et VOGT O. - 1965, Phys. lett. 14 p. 262.
- BUSCH G., JUNOD P., LEVY F., MENTH A. et VOGT O. - 1965, Phys. lett. 14, p. 264.
- BUSCH G., VOGT O. et HULLIGER F. - 1965, Phys. lett. 15, p. 301.
- CALLAWAY J. - 1962, Il nuovo cimento 26, p. 625.
- CHILD N.R., WILKINSON M.K., CABLE J.W., KOEHLER W.C. et WOLLAN E.O. - 1963, Phys. Rev. 131, p. 922.
- COSTA P. et CONTE R.R. - 1964, Int. Symposium on compounds of interest in : nuclear reactor tech. WABER J.T., CHIOTTI P. et MINER W.N. éd. nuclear metallurgy, Vol. 10, p. 3.
- COSTA P. - 1965, Colloque international sur les dérivés semi-métalliques, Orsay (à paraître).
- DARBY M.I. et TAYLOR K.N.R. - 1965, Phys. lett. 14, p. 179.
- DEMPSEY E. - 1963, Phil. Mag. 8 p. 285.
- DIDCHENKO R. et GORTSEMA F.P. - 1963, J. Phys. Chem. Sol. 24, p. 863.
- VAN DIJK H., DURIEUX M., CLEMENT J.R. et LOGAN J.K. - 1960, Journal of research of the N.B.S. Physics and Chemistry Vol. 64 A, n°1.

- DIMMOCK J.O. et FREEMAN A.J. - 1964, Phys. Rev. Lett. 13, p. 750.
- EICK H.A., BAENZIGER N.C. et EYRING L. - 1956, J. Am. Chem. Soc. 78, p. 5987.
- ELLIOTT R.J. - 1954, Phys. Rev. 94, p. 564.
- ELLIOTT R.J. et WEDGWOOD F.A. - 1963, Proc. Phys. Soc. 81, p. 846.
- ENDTER F. - 1948, Z. anorg. chem. 257, p. 127.
- ERN V. et SWITENDICK A.C. - 1965, Phys. Rev. 137 A, p. A 1927.
- FRIEDEL J. - 1962, J. Phys. Rad. 23, p. 501.
- DE GENNES P.G. et FRIEDEL J. - 1958, J. Phys. Chem. Sol. 4, p. 71.
- DE GENNES P.G. - 1958, C.R. Ac. Sc. 247, p. 1836.
- DE GENNES P.G. - 1962, J. Phys. Rad., 23, p. 510.
- GIORGI A.L., SZKARZ E.G., STORMS E.K. et BOWMAN A.L. - 1963, Phys. Rev. 125, p. 837.
- GOODINGS D.A. - 1963, Phys. Rev. 132, p. 542.
- GOODMAN B.B. - 1962, I.B.M. Journal 6, p. 63.
- GORTER C.J. et CASIMIR H.B.G. - 1934, Physica 1, p. 306.
- HAEN P. - 1965, Thèse Ingénieur docteur GRENOBLE (à paraître).
- HAGG G. - 1930, Z. Physik Chem. (B.) 6 p. 221.  
1931, Z. Physik Chem. (B.) 12 p. 33.
- HOLTZBERG F., Mc GUIRE T.R., METHFESSEL S. et SUITS J.C. - 1964, Journal of applied physics 35, p. 1033.
- IANDELLI A. et BOTTI E. - 1937, Atti Accad. d. Lincei Rend. 25, p. 129.
- IANDELLI A. - 1961, Rare earth research. E.V. KLEBER éd. p. 135.
- KAPLAN T.A. - 1961, Phys. Rev. 124, p. 329.
- KEESOM W.H. - 1942, Hélium, Elsevier, Amsterdam.
- KLEMM W. et WINKELMANN G. - 1956, Z. anorg. Chem. 288, p. 87.
- LALLEMENT R. - 1965, Colloque international sur les dérivés semi-métalliques, Orsay, (à paraître).
- LEA K.R., LEASK M.J.M. et WOLF W.P. - 1962, J. Phys. Chem. Sol. 23, p. 1381.
- MACKINTOSH A.R. - 1962, Phys. Rev. Lett. 9, p. 90.
- MATTHIAS B.T. - 1957, Progress in low temperature physics, C.J. GORTER éd. Vol. 11, Chap. V.
- MATTIS D., ANTHONY N. et HORWITZ L. - 1963, I.B.M. Research Report, RC. 945.
- MOTT N.F. et JONES H. - 1958, Theory of the properties of metals and alloys, Oxford Univ. Press.
- ROCHER Y.A. - 1962, Adv. in Phys. II, p. 233.
- RUNDLE R.E. - 1948, Acta Cryst. I, p. 180.

- SCLAR N. - 1962, Journal of applied physics 33, p. 2999.
- SCLAR N. - 1964, Journal of applied physics 35, p. 1534.
- SLACK G.A. - 1961, Phys. Rev. 122, p. 1451.
- SUEMUNE Y. et IKAWA H. - 1964, J. Phys. Soc. Japan 19, p. 1986.
- TOTH L.E., RUDY E., JOHNSTON J. et PARKER E.R. - 1965, J. Phys. Chem. Sol. 26, p. 517.
- TRAMMEL G.T. - 1963, Phys. Rev. 131, p. 932.
- UBBELOHDE A.R. - 1931, Trans. Faraday Soc. 28, p. 284.  
1937, Proc. Roy. Soc. A 159, p. 295.
- UMANSKI J.S. - 1943, Acad. Sci. URSS anal. 26, p. 127.
- VAN VLECK J.H. - 1952, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford Univ. Press.
- YOUNG R.A. et ZIEGLER W.T. - 1952, J. Am. Chem. Soc. 74, p. 5251.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu :  
Grenoble, le 2/10/65  
Le Président de la thèse  
L. NEEL

Vu :  
Grenoble, le 2/11/65  
Le Doyen de la Faculté des Sciences  
L. WEIL

Vu, et permis d'imprimer,  
Le Recteur de l'académie de Grenoble  
R. TREHIN

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques  
TYPO-OFFSET  
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 63  
1966