

T H E S E S

présentées à la

F A C U L T E D E S S C I E N C E S

D E L'U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES (Mention Sciences Appliquées)

par

Jacques CHAUSSY

-°-

1ère THESE

CHALEURS SPECIFIQUES ET PROPRIETES DE TRANSPORT
DE NITRURES DE TERRES RARES

2ème THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

1967 devant la Commission d'Examen

M.	L. WEIL	Président
M.	B. DREYFUS	
M.	A. LACAZE	Examineurs
M.	J.J. VEYSSIE	

LISTE DES PROFESSEURS

DOYENS HONORAIRES : M. MORET
M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique
HEILMANN R.	Chaire de Chimie	BESSON J.	Chaire de Chimie
KRAVTCHEK J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques
CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	MICHEL R.	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale
WEIL L.	Chaire de Thermodynamique	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotech.
FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	YOCOZ J.	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	DEELMAS J.	Chaire de Géologie Générale
BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARCIER J.C.	Chaire de Physique
OZENDA P.	Chaire de Botanique	GUYLE-RODIN M.	Chaire d'Electronique
FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	ARHAUD P.	Chaire de Chimie M.P.C.
KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques M.P.C.	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
HOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM. GALVANI O.	Mathématiques	PAUTHENET R.	Electrotechnique
REULOS R.	Théorie des Champs	BARJON R.	Physique Nucléaire
AYANT Y.	Physique Approfondie	SILBER R.	Mécanique des Fluides
GALLISSOT	Mathématiques	DREYFUS B.	Thermodynamique
Mlle LUTZ E.	Mathématiques	KLEIN J.	Mathématiques
BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
LLIBOUTRY L.	Géophysique	BRISSONNEAU P.	Physique
GERBER R.	Mathématiques	Mme KOFLER L.	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GIDON P.	Géologie et Minéralogie	ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des Fluides	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD P.	Géologie	UCROS P.	Minéralogie Cristallogra.	ROBERT A.	Chimie Papetière
PERRET R.	Servomécanisme	GLENAT R.	Chimie	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie	LACAZE A.	Thermodynamique	BONNET G.	Electronique
Mme SOUTIF J.	Physique	BARRA J.	Mathématiques Appliquées	CAQUIS G.	Chimie Générale
COHEN J.	Electrotechnique	COUMES A.	Electronique	BONNETIER L.	Chimie Minérale
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides	DEGRANGE C.	Zoologie	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées	PEBAY PEROULA	Physique		

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. HAPP-ZINN	Botanique	PARTHE E.	Physique du Solide
ANAR H.	Physique du Solide	MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DODU J.	Mécanique des Fluides	DES RE P.	Chimie S.C.P.N.	SOHM J.C.	Electrochimie
HACQUES G.	Calcul Numérique	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.	ZADWORYN F.	Electronique
LAUCIA R.	Physique Automatique	VALENTIN P.	Physique M.P.C.	DURAND F.	Chimie Physique
Mme KAHANE J.	Physique	BERTRANDIAS JP.	Mathématiques Appliquées	CARLIER G.	Biologie Végétale
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique		T.M.P.	AUBERT G.	Physique M.P.C.
DESPORTES C.	Chimie	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
Mme BOUCHE L.	Mathématiques		T.M.P.	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures	CHIBON P.	Biologie Animale
Mme BONNIER M.J.	Chimie	PAYAN J.J.	Mathématiques	IDELMAN S.	Physiologie Animale
KAHANE A.	Physique Générale	Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.	BLOCH D.	Electrotechnique
DOLIQUE J.M.	Electronique	LONGQUEU J.P.	Physique	BRUGEL L.	I. U. T.
BRIERE G.	Physique M.P.C.	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées	SIBILLE R.	I. U. T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. RADELLI L.	Géologie	SANCZUK A.	Mécanique des Fluides	YAMADA O.	Physique du Solide
KEYSTON J.	Thermodynamique	CHEEKE J.	Thermodynamique	WITROWSKI A.	Physique Générale
WAKIYAMA T.	Physique du Solide				

-- A MES PARENTS --

Le travail exposé dans cette thèse a été effectué dans les laboratoires du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures dirigés par Monsieur le Doyen L. WEIL à qui j'adresse mes sentiments de profonde reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements.

Je remercie Monsieur le Professeur B. DREYFUS et Monsieur le Professeur A. LACAZE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Ce fut un plaisir, pour moi, que de travailler sous la direction de Monsieur J.J. VEYSSIE, Maître de Recherches, qui n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements. Je suis heureux de l'en remercier ici.

Je ne puis oublier, la précieuse et amicale collaboration de Monsieur BERTON, ainsi que l'aide compréhensive de Monsieur FAURE-BRAC et des techniciens de son atelier.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	pages
CHAPITRE I - PROPRIETES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES DES NITRURES DE TERRES RARES.....	
1) Introduction.....	1
2) Propriétés magnétiques.....	2
3) Propriétés de transport.....	5
CHAPITRE II - APPAREILLAGE EXPERIMENTAL -- CHALEURS SPECIFIQUES..	
A/ <u>Introduction</u>	8
1) Réalisation des basses températures - Ensemble cryogénique.....	9
2) Mise en température et isolement thermique de l'échantillon.....	11
3) Mesure de la chaleur spécifique.....	12
4) Etalonnage des thermomètres secondaires.....	15
a) Etalonnage $T > 4^{\circ}K$ { 1 - Stabilisation de la température..	16
2 - Mesure de T au thermomètre à gaz.....	17
b) Etalonnage $T < 4^{\circ}K$ { 1 - Stabilisation de la température..	25
2 - Mesure de T.....	25
5) Exploitation des résultats expérimentaux.....	26
a) Formules d'interpolation.....	26
b) Calcul de C.....	28
6) Précision des mesures	29
B/ Résistivité électrique.....	33
C/ <u>La boîte à gants</u>	34
CHAPITRE III - ETUDE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DE Gd N et de Dy N	
A/ <u>Introduction</u>	36
1) Chaleur spécifique de Gd N.....	37
a) Séparation des différentes contributions à la chaleur spécifique.....	38
b) Détermination de γ et β	38
1)- Evaluation de la contribution électronique..	39
2)- Evaluation de la contribution du réseau....	39

c) Etude de la chaleur spécifique magnétique.....	43
1)- pour $T > T_c$	44
2)- pour $T < T_c$	44
2) Chaleur spécifique de Dy N.....	46
a)- Obtention de r.....	47
b)- Le champ cristallin.....	48
CHAPITRE IV - <u>PROPRIETES DE TRANSPORT</u>	52
A) Résistivité.....	52
B) Pouvoir thermoélectrique.....	61
C) Conductivité thermique.....	61
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	63

CHAPITRE I -- PROPRIETES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES
DES NITRURES DE TERRES RARES

1 - INTRODUCTION

Les composés des terres rares avec les métalloïdes de la colonne V du tableau périodique (N, P, As, Sb, Bi) ont été l'objet de nombreux travaux ces toutes dernières années (1,2,3,4,5). Jusqu'à présent c'est l'étude de leur comportement magnétique qui a plus particulièrement retenu l'attention des chercheurs. Sans doute peut-on en trouver la raison essentielle dans la simplicité de leur structure cristalline qui est celle du Chlorure de Sodium. Pour l'ensemble des composés des terres rares étudiés auparavant, l'existence de structures cristallines complexes et parfois même la présence d'autres ions magnétiques compliquaient sérieusement l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans le cas particulier des nitrures, l'ion terre rare se trouve dans un environnement rigoureusement cubique. Des expériences de diffraction⁽⁴⁾ de rayons X réalisées jusqu'à 6°K sur HoN n'ont pas permis de déceler d'écart à la symétrie cubique et ceci avec une précision de 1/5000. Cette symétrie a été confirmée par l'étude⁽⁶⁾ des raies de résonance magnétique nucléaire du Gd¹⁵⁵ et du Gd¹⁵⁷ dans Gd N ordonné : celles-ci ne présentent en effet aucune structure attribuable à une interaction quadrupolaire.

Malgré cette situation privilégiée, le comportement magnétique des nitrures de terres rares n'était pas encore parfaitement clair. Si l'on soupçonnait l'importance des interactions cristallines celles-ci n'avaient pas encore été

chiffrées. Quant aux propriétés de transport, on avait mis en évidence des anomalies au voisinage des températures de transition magnétique très vraisemblablement attribuables aux interactions des électrons de conduction avec la couche 4f incomplète. Cependant, le mécanisme responsable de ces phénomènes n'était pas parfaitement élucidé.

C'est donc ces deux problèmes : importance du champ cristallin, anomalie des propriétés de transport que nous avons tenté d'éclaircir. Nous allons faire le point des connaissances sur l'une et l'autre de ces questions pour situer plus précisément le but de notre travail.

2. - PROPRIETES MAGNETIQUES

On dispose, d'une part, de mesures de susceptibilité et d'aimantation dans un domaine étendu de température et de champ et, d'autre part, d'expériences de diffraction neutroniques sur quelques nitrures. L'ensemble des résultats est résumé tableau 1.

D'après le théorème de Kramers, on sait que, pour les nitrures de terres rares qui ont un nombre impair d'électrons 4f et pour lesquels le moment angulaire total J est demi-entier, le champ électrique d'origine cristalline pourra, au mieux, décomposer l'état fondamental de l'ion en $\frac{2J + 1}{2}$ doublets, dits doublets de "Kramers". Le niveau le plus bas étant donc obligatoirement dégénéré, le système pourra s'ordonner magnétiquement. C'est effectivement le cas des nitrures de Nd, Gd, Dy, Er. Parmi les nitrures de terres rares de J entier, l'existence d'un ordre magnétique à basse température dépendra essentiellement des valeurs relatives du champ

	N Ce	N Pr	N Nd	N Pm	N Sm	N Eu	N Gd	N Tb	N Dy	N Ho	N Er	N Tm	N Yb
Etat fondamental de l'ion R ³⁺	4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³
	2F _{5/2}	3H ₄	4I _{9/2}	5I ₄	6H _{5/2}	7F ₀	8S _{7/2}	7F ₆	6H _{15/2}	5I ₈	4I _{15/2}	3H ₆	2E _{7/2}
	6/7	4/5	8/11	3/5	2/7		2	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7
	1 indep. T	0	+ 19				+ 60	+ 38	+ 22	+ 19	+ 5	0	- 90
	2	0	+ 24			-200	+ 69	+ 34	+ 20	+ 12	+ 4	- 18	
3		+ 25				+ 69							
4								+ 42	+ 26	+ 18	+ 5		
5		- 11	+ 15				+ 75					- 21	- 102
T _c para (°K)													
	2,54	3,58	3,82	2,68	0,84	0	7,94	9,72	10,63	10,60	9,59	7,57	4,54
		3,66	3,71				8,2	9,5	10,6	10,3	9,2	7,5	4,8
		3,70	4,0			~ 5	8,15	10,0	10,9	10,7	9,4	7,60	
Moment paramagnétique (μ _B)			3,64				7,87						
								9,7	10,6	10,6	9,6		
							7,86					7,32	4,93
		3,2	3,27										
							-7	9	10	10	.9		
Moment magnétique ordonné (μ _B)													
							6,96	5,4	5,2	6,5	5,5		
								6,7 - 7,0	4,8 - 7,4	6,0 - 8,9	3,0 - 5,0		
		0,24				7,03							

TABLEAU 1

- (1) d'après Didchenko et Gortseva (1963)
(2) d'après Busch et ses collaborateurs (1964)
(3) d'après Veyssié et ses collaborateurs (1965)
(4) d'après Child et ses collaborateurs (1963)
(5) d'après Wallace et ses collaborateurs (1965)

crystallin et du champ d'échange. Ainsi pour Pr N, Eu N et Tm N aucun ordre magnétique n'a pu être décelé jusqu'à des températures de l'ordre de 1°K. Par contre, Tb N et Ho N s'ordonnent, sans doute parce que l'énergie d'échange est supérieure au "splitting" cristallin de l'état fondamental. C'est là une première indication du rôle des effets du champ cristallin dans cette série de composés.

Trammel⁽⁷⁾ a aussi attribué aux mêmes effets l'écart observé entre la valeur expérimentale du moment magnétique ordonné et la valeur théorique maximale $g_J J \mu_B$ correspondant aux ions libres, ainsi que les fortes anisotropies magnétiques que l'on observe expérimentalement. Remarquons d'ailleurs que, dans le cas du Gd N où l'ion terre rare est dans un état S, donc au premier ordre insensible au champ cristallin, on trouve la valeur : $g_J J \mu_B$ avec une très bonne précision (moment expérimental en $\mu_B = 6,96$, moment théorique 7). Signalons enfin que les calculs de Trammel prévoient correctement les directions des moments dans tous les cas étudiés par diffraction neutronique. Ils montrent de plus que, conformément à l'expérience, aucun ordre magnétique ne peut s'établir dans le cas particulier de Tm N. Mais il faut souligner qu'en appliquant des champs magnétiques élevés (130 koe), Busch et ses collaborateurs⁽²⁾ ont mesuré des moments magnétiques dans l'état ordonné tout à fait comparables à la valeur de l'ion libre.

Si l'on considère les résultats obtenus dans la région paramagnétique, on constate que les moments observés sont en excellent accord avec les valeurs théoriques $g_J (J (J + 1))^{1/2} \mu_B$ associées aux ions libres, sauf, comme il est normal, dans le cas du Sm et Eu pour lesquels l'écart entre le multiplet fondamental de structure fine et le premier état excité est relativement faible. Mais il est remarquable que, dans tous

Les autres cas, on retrouve expérimentalement le nombre effectif de magnétons de Bohr correspondant à des ions libres et ceci à des températures peu élevées, parfois même inférieures à la température ambiante. Ce résultat semble suggérer que le "splitting" du champ cristallin n'est pas grand par rapport à kT à température ambiante.

Le problème de l'importance relative des interactions cristallines et des forces d'échange se complique encore si l'on compare les résultats obtenus par diffraction neutronique sur quelques nitrures de terres rares lourdes par Child et ses collaborateurs⁽⁴⁾, avec les résultats de mesure d'aimantation de Busch. Child conclut de son étude que la structure magnétique ordonnée de Tb N, Dy N, Ho N, Er N n'est pas celle de ferromagnétiques simples. Il propose, pour interpréter ses résultats, un type plus complexe de structure en couches ferromagnétiques successives. A l'intérieur d'une couche, les moments seraient orientés parallèlement à une direction de facile aimantation, dans la couche suivante, parallèlement à une direction différente et ainsi de suite. On aurait donc affaire à une sorte d'hélimagnétisme contrarié par de fortes anisotropies cristallines. Par contre, en extrapolant en champ nul les résultats de leurs mesures d'aimantation, Busch et ses collaborateurs obtiennent une valeur des moments ordonnés voisine de $\frac{gJ}{\sqrt{3}} \mu_B$ donc attribuable à la seule géométrie de l'arrangement des moments. Ils en concluent que, dans l'état paramagnétique aussi bien que dans l'état ordonné, le blocage des moments angulaires est faible et peut-être même inexistant.

Ainsi, s'il est justifié d'invoquer l'action simultanée d'un champ cristallin et d'un champ d'échange au niveau de l'ion terre rare, il était bien difficile quand nous avons entrepris cette étude, de décider de leur importance relative. Nous nous sommes attachés à obtenir une estimation du "splitting" total du multiplet fondamental de structure fine de Dy N.

3 - PROPRIETES DE TRANSPORT

Le caractère métallique ou semi-conducteur des nitrures de terres rares a, pendant quelque temps, donné lieu à des spéculations plus ou moins justifiées. Des mesures récentes⁽⁸⁾ ont montré que, dans l'état de pureté et de stoechiométrie qu'il est possible d'obtenir actuellement, à l'exception de Eu N et Yb N, les conductivités électriques de ces composés sont de caractère métallique. Simultanément, il est apparu qu'au voisinage des points d'ordre magnétique, les différentes propriétés de transport ont, à un degré différent, un comportement anormal. C'est pour les résistances électriques que les anomalies sont les plus marquées, beaucoup plus accentuées que celles des métaux de terres rares correspondants.

On peut envisager différents processus responsables et actuellement, comme nous le verrons, aucun ne se révèle pleinement satisfaisant.

1°) Dans une collision inélastique d'un électron de conduction sur un ion, l'ion peut passer d'un sous-niveau cristallin à un autre, en prenant ou en cédant de l'énergie à l'électron. Il en résulterait une contribution supplémentaire à la résistivité.

2°) Selon l'état d'énergie qu'il occupe, un ion peut avoir des sections efficaces différentes pour la diffusion élastique des électrons. Cela produirait un excès de résistivité qui dépendrait essentiellement de la variation thermique des populations des différents sous-niveaux des ions terres rares.

Elliott⁽⁹⁾ a invoqué ces deux mécanismes pour expliquer les résistances électriques du Ce, Pr, Nd. Mais on ne peut guère invoquer l'existence de tels processus dans le cas du Gd N (état S) qui présente cependant une anomalie marquée.

3°) Plusieurs auteurs (Elliott et Wedgwood,⁽¹⁰⁾ Mackintosh⁽¹¹⁾) ont attribué les anomalies observées dans les métaux de terres rares à l'existence de surstructures magnétiques. En effet, si cette surstructure magnétique possède une périodicité différente de celle du réseau, elle introduit pour les électrons dans l'espace des k, des plans de discontinuité d'énergie qui viennent s'ajouter aux limites de zones de Brillouin. Il en résulte, une fois l'ordre établi, des déformations de la surface de Fermi, d'où des anomalies dans les propriétés de transport. La structure magnétique particulière des nitrures de terres rares étudiés à Oack Ridge peut être responsable des singularités observées.

4°) De Gennes et Friedel⁽¹²⁾ ont montré que l'existence d'un ordre magnétique à courte distance peut entraîner un comportement anormal de la résistivité au-dessus de la température de transition. Il s'agit alors d'une "diffusion critique" des électrons. L'éventualité d'un tel processus est aussi à envisager.

Pour établir clairement l'origine de ces anomalies, il est nécessaire d'étendre les résultats expérimentaux déjà obtenus. En particulier, l'étude des effets d'un champ magnétique peut être un facteur déterminant pour l'interprétation des propriétés de transport.

Au terme de ce bref résumé des propriétés magnétiques et électriques, il ressort que deux problèmes se sont posés à nous. Nous avons tenté de chiffrer les effets du champ cristallin en mesurant la chaleur spécifique de Gd N et Dy N entre 1°K et 300°K. Nous avons ensuite mesuré les propriétés de transport de Dy N et étudié l'influence d'un champ magnétique sur sa résistivité électrique.

Dans le chapitre II, nous décrivons les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Le chapitre III sera consacré à l'interprétation des courbes de chaleur spécifique de Gd N et Dy N. Les propriétés de transport de Dy N seront étudiées dans le chapitre IV. Enfin, viendra la conclusion générale de notre travail.

CHAPITRE II -- APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

-°- CHALEURS SPECIFIQUES -°-

A/ INTRODUCTION

Nous avons réalisé un ensemble cryogénique permettant de mesurer la chaleur spécifique de nos échantillons entre 1°K et 300°K. Le principe de la mesure des chaleurs spécifiques est simple : l'échantillon, amené à la température désirée T, est isolé thermiquement, on lui fournit alors une énergie connue ΔW et l'on mesure l'échauffement ΔT qui en résulte. On obtient ainsi la capacité calorifique moyenne entre T et T + ΔT à pression constante : $C_p(T) = \frac{\Delta W}{\Delta T}$. Les échauffements ΔT sont mesurés à l'aide d'un thermomètre secondaire de faible capacité calorifique : résistance de carbone ou résistance de platine. La non reproductibilité des résistances de carbone, qui peuvent évoluer à chaque cyclage thermique, exige qu'on les étalonne à chaque expérience. La manipulation se fait en deux temps : mesure de la chaleur spécifique proprement dite et étalonnage du thermomètre secondaire. Nous allons donc étudier successivement :

- I/ L'ensemble cryogénique
- II/ La mise en température et l'isolement thermique de l'échantillon
- III/ La mesure de la chaleur spécifique
- IV/ L'étalonnage du thermomètre secondaire
- V/ L'exploitation des résultats expérimentaux
 - a) Calcul de la température (formules d'interpolation)
 - b) Calcul de la chaleur spécifique

1 - REALISATION DES BASSES TEMPERATURES - ENSEMBLE CRYOGENIQUE -

Le premier problème à résoudre est l'obtention et la stabilisation des températures comprises entre 1,2°K et 300°K. Les fluides cryogéniques usuels : hélium, hydrogène, azote, dont nous disposons, ne permettent de couvrir que des plages relativement étroites de température. ($\text{He} \rightarrow 1,2^\circ\text{K} < T < 4,2^\circ\text{K}$; $\text{H}_2 \rightarrow 14^\circ\text{K} < T < 20^\circ\text{K}$; $\text{N}_2 \rightarrow 64^\circ\text{K} < T < 77^\circ\text{K}$). Les températures intermédiaires seront réalisées dans l'enceinte d'un calorimètre adiabatique et mesurées à l'aide d'un thermomètre à gaz.

a) Ensemble cryogénique

Le schéma de l'installation donné figure 1, montre comment la pression au-dessus du bain cryogénique peut être régulée, les vapeurs d'hélium récupérées, le gaz d'échange introduit ou pompé dans le calorimètre, le thermomètre à gaz rempli à la pression désirée.

Notons dès à présent que les nitrures de terres rares s'oxydent et s'hydrolysent très rapidement. Nous ne pouvons admettre au contact de l'échantillon que du gaz qui provient de la vaporisation de l'hélium liquide ou qui a été purifié par passage dans un piège à charbon actif refroidi à l'azote.

b) Réalisation des températures intermédiaires

L'échantillon est suspendu à l'intérieur du calorimètre dont le schéma est donné figure 2. Il est constitué par une enceinte en cuivre, entourée d'une seconde enceinte, elle aussi en cuivre, qui plonge dans le liquide cryogénique. Ces deux enceintes peuvent être vidées séparément ce qui permet de découpler thermiquement le calorimètre du bain cryogénique. Pour amener le calorimètre à une température supérieure à celle du bain on lui fournit, par effet Joule, une énergie

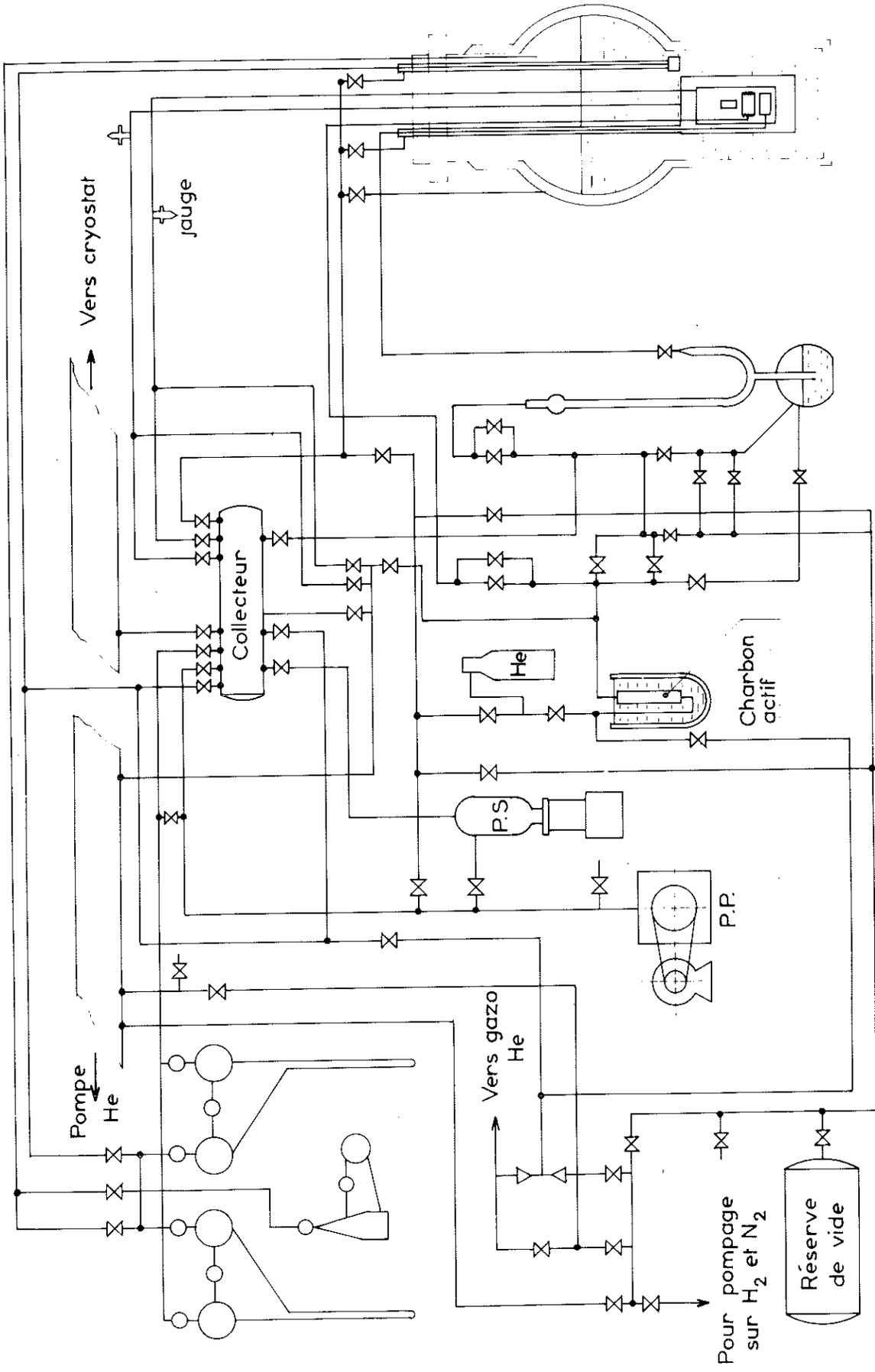
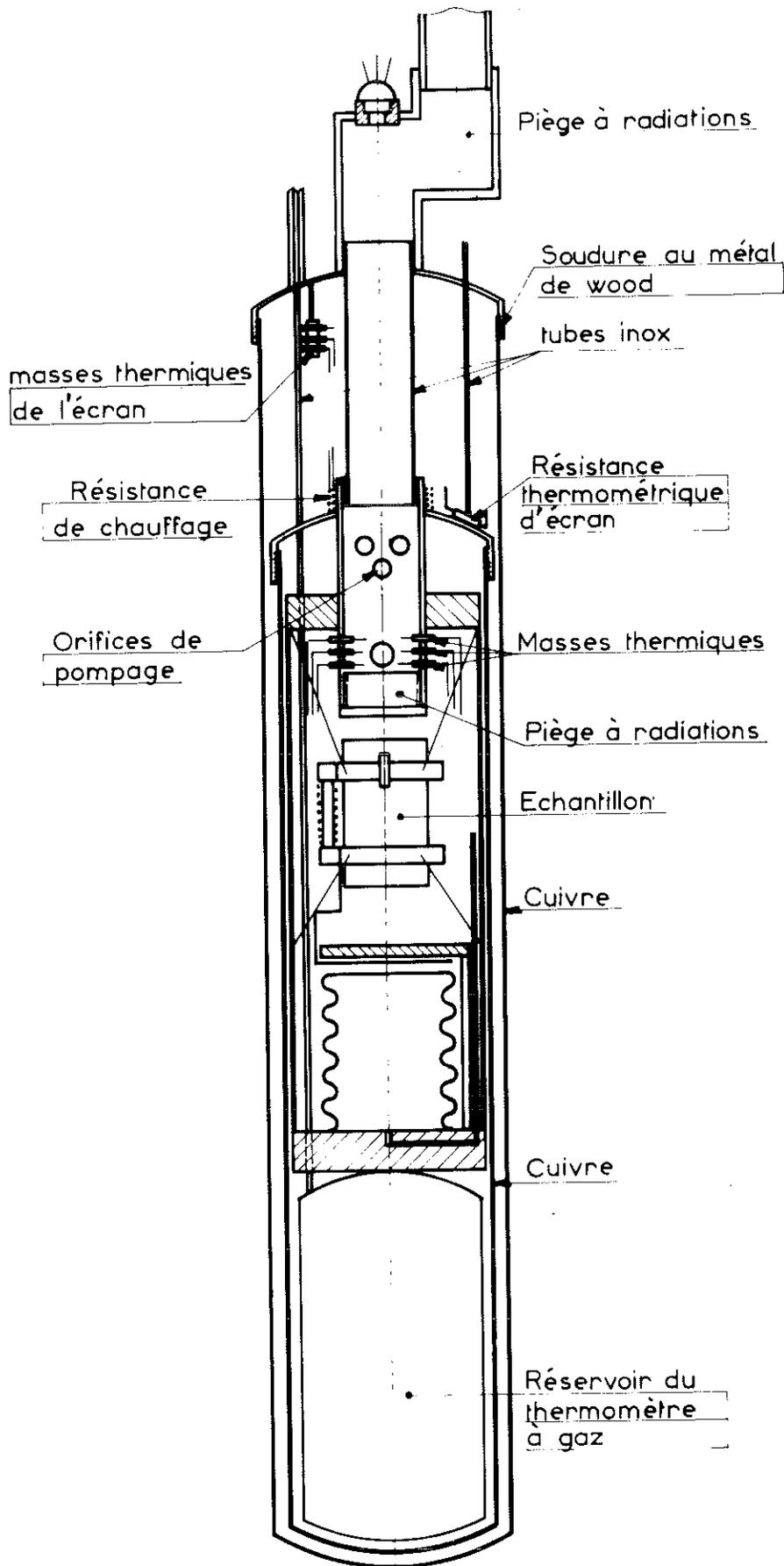


Fig:1 Ensemble cryogénique

Fig:2 Schéma du calorimètre



qui, à l'équilibre, est égale à la somme des pertes thermiques. Ces pertes sont dues :

1) A la conduction des tubes qui relie les deux enceintes. Il s'agit de tubes en acier inoxydable, très minces, donc de résistance thermique élevée.

2) Au rayonnement : les parois des deux enceintes sont argentées.

3) A la conduction du gaz résiduel, faible aussi car nous travaillons sous un vide poussé ($p < 10^{-6}$ Torr)

Le tableau 2 donne les valeurs expérimentales des énergies fournies au calorimètre pour maintenir l'équilibre thermique à différentes températures.

T ENCEINTE	T CALORIMETRE	PUISSANCE TRANSMISE (en mw)	FLUIDE UTILISE	VOLUME DE FLUIDE VAPORISE CM ³ /HEURE
4,2°K	5	0,35	He	0,5
	7	1,7		2,4
	8	2,55		3,6
	10	4,5		6,3
	12	6,85		9,63
	14	9,5		13,4
	16	12,5		17,6
	18	15,7		22
	20	19,3		27,1
20°K	28	2	H ₂	0,2
	30	5,5		0,63
	35	18		2
	40	32,5		3,7
	45	50		5,8
	50	68		7,8
	55	90		10,4
	60	115		13,2
	65	140		16
	70	160		18,4
75	180	20,7		
77°K	80	15	N ₂	0,315
	110	150		3,15
	140	325		6,8
	170	550		11,55
	200	825		17,3
	230	1150		24
	260	1500		31,5

Tableau 2 : Pertes thermiques entre le calorimètre et son enceinte extérieure

2 - MISE EN TEMPERATURE ET ISOLEMENT THERMIQUE DE L'ECHANTILLON

a) Mise en température

Lors des étalonnages des thermomètres secondaires l'échantillon est mis en contact thermique avec le calorimètre par conduction gazeuse d'hélium. Pour les mesures de chaleurs spécifiques, par contre, la mise en température se fait à l'aide d'un interrupteur mécanique dont le schéma de principe est donné figure 3. Ainsi, tout au long de l'expérience il règne dans le calorimètre un vide poussé ($p < 10^{-6}$ Torr) ce qui rend les pertes par conduction gazeuse négligeables. Grâce à cette méthode nous évitons aussi, durant les échauffements de l'échantillon, des dissipations incontrôlables d'énergie lors de l'adsorption ou la désorption de gaz résiduel par l'échantillon. A la rupture du contact, l'énergie dissipée est inférieure à 20 ergs. Mais la constante de temps de mise en température peut être assez grande : il faut attendre deux à trois heures dans les cas les plus défavorables pour atteindre les températures les plus basses.

b) Isolement thermique

Nous avons cherché à minimiser les pertes thermiques. Pour ce qui est de la conduction gazeuse, nous venons de voir que nous travaillons sous un vide poussé. Les pertes par rayonnement ont été pratiquement éliminées : les tuyaux de pompage sont munis de piège à radiations, et une régulation automatique maintient la température du calorimètre très voisine de celle de l'échantillon ($\Delta T < 1^\circ K$). Les seules pertes notables peuvent être attribuées à la conduction thermique le long des fils nylon de suspension ($\emptyset = 10/100$ mm) et le long des fils électriques de connexion en constantan ($\emptyset = 5/100$ mm). Le tableau 3 donne les valeurs des pertes que l'on aurait entre l'échantillon et le calorimètre si la température de ce dernier n'était pas maintenue voisine de celle de l'échantillon.

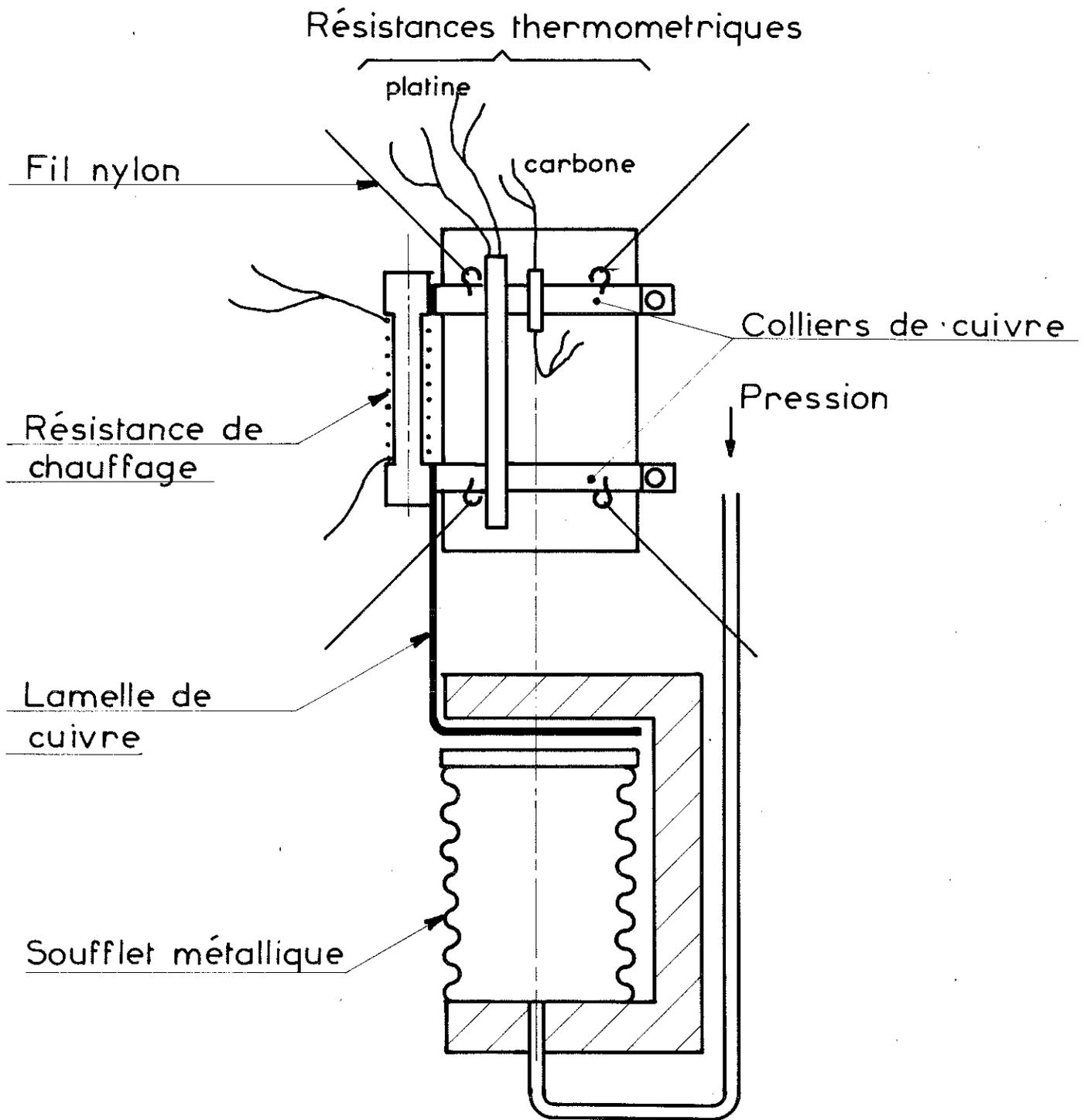


Fig:3 Groupe de mesure et contact mécanique

TEMPERATURE DU CALORIMETRE	TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON	PUISSANCE TRANSMISE PAR LES FILS DE NYLON (en erg/s)	PUISSANCE TRANSMISE PAR LES FILS DE CONSTANTAN (en erg/s)
1,2°K	4,2°K	0,23	0,12
4,2°K	20°K	8,23	7,3
20°K	80°K	134	93
77°K	300°K	753	423

Tableau 3 : Pertes thermiques entre l'échantillon et le calorimètre

Dans la pratique, ces différents fils sont portés à la température du calorimètre au niveau des masses thermiques. Les pertes le long de ces fils sont donc considérablement réduites puisque la température du calorimètre est toujours sensiblement égale à celle de l'échantillon.

Au total les pertes les plus importantes sont dues aux vibrations mécaniques transmises à l'échantillon. Expérimentalement, les pertes observées restent inférieures à 0,3 erg/seconde.

3 - MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Nous avons vu que la mesure de la capacité calorifique d'un échantillon se ramène aux mesures de ΔT et Δw : ΔT est obtenu en mesurant la variation de la résistance thermométrique. L'énergie Δw est fournie par le passage d'un courant I_{ch} pendant l'intervalle Δt dans la résistance R_{ch} .

Résistance de chauffage et résistance thermométrique doivent être en très bon contact thermique avec l'échantillon. Elles sont montées sur deux colliers de cuivre de façon à augmenter la surface d'échange, comme le montre la figure 3. Cet ensemble constitue le groupe de mesure dont la capacité calorifique, faible devant celle de l'échantillon, peut cependant être mesurée séparément. On la retranchera de la capacité calorifique totale pour obtenir celle de l'échantillon.

a) Mesure de Δw

$$\Delta w = R_{ch} I_{ch}^2 \Delta t$$

Le schéma du circuit de chauffage est donné figure 4. On mesure la tension aux bornes de la résistance de chauffage d'une part, et d'une résistance étalon d'autre part, à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P. On assure une bonne stabilité de l'alimentation en la faisant débiter soit dans la résistance de chauffage soit dans une résistance équivalente. Cette résistance de chauffage en constantan varie peu avec la température.

Δt est mesuré par un chronomètre électronique (fréquence-mètre Rochar) enclenché automatiquement au début du chauffage.

b) Mesure de ΔT

Si T_i est la température de l'échantillon avant échauffement et T_F la température après échauffement, on définit $\Delta T = T_F - T_i$. Il faut que ce ΔT soit suffisamment faible pour que l'on puisse admettre que $c(T)$ varie linéairement dans l'intervalle ΔT . Pratiquement, il suffit de prendre $\Delta T = \frac{3T_M}{100} (41)$ avec $T_M = \frac{T_i + T_F}{2}$, ce qui conduit à des échauffements de quelques centièmes de degré aux plus basses températures. Nous utilisons une résistance de carbone Allen-Bradley

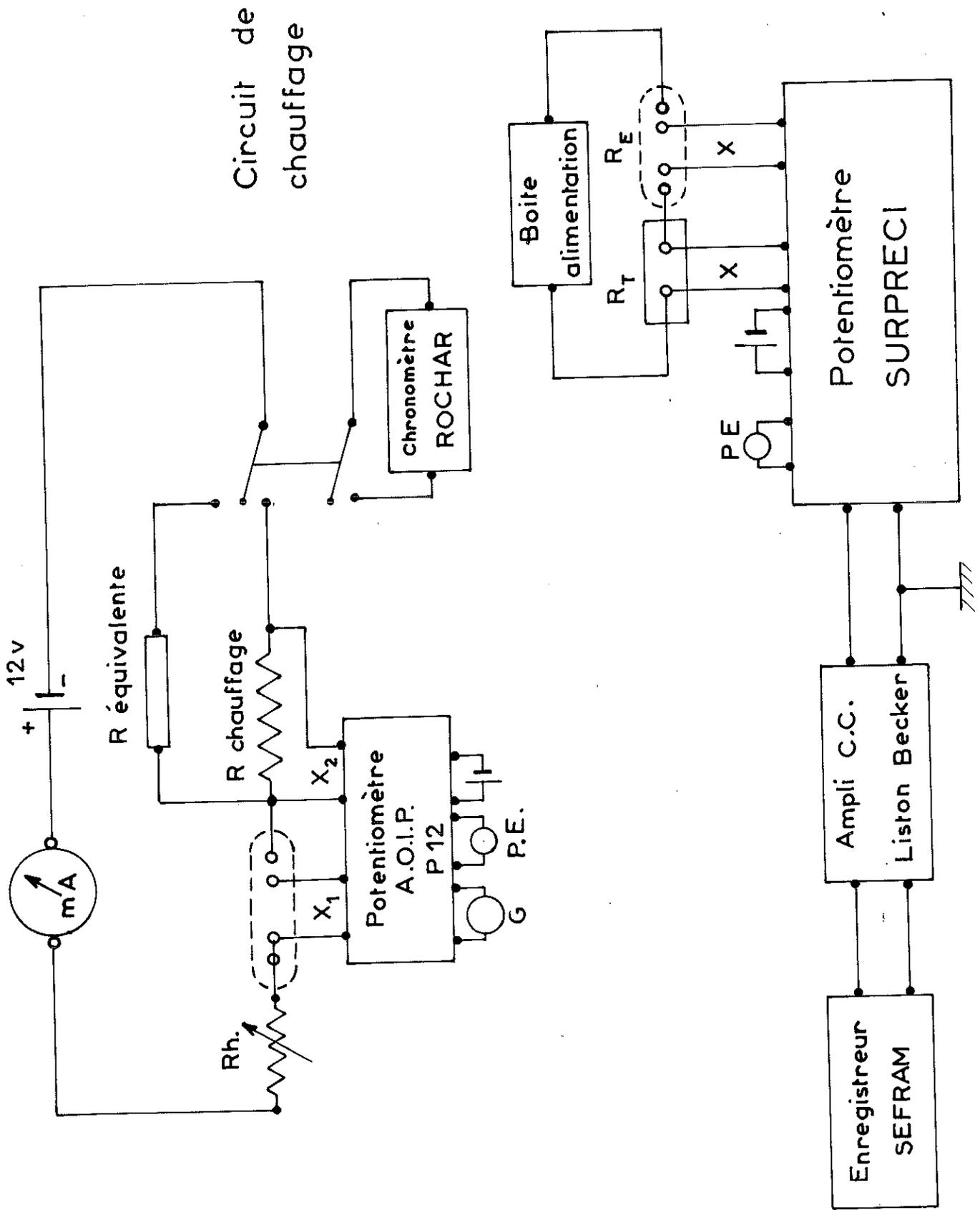


Fig: 4 Circuit thermométrique

(68 Ω ; 1/10 watt) entre 1,2°K et 20°K, et une résistance de platine ($R_0 = 100 \Omega$ pour $T = 273,15^\circ\text{K}$) entre 20°K et 300°K. Pour que l'énergie Joule dissipée dans ces résistances thermométriques ne perturbe pas la mesure, le courant qui les traverse doit être faible. Si l'on veut obtenir pour des intensités faibles, des variations de résistance ΔR , correspondant à de petits écarts de température ΔT , on doit mesurer R_T avec grande précision.

Le schéma du circuit thermométrique est donné figure 4. Un accumulateur alimente un circuit composé : d'une résistance étalon, de la résistance thermométrique et d'un ensemble de résistances de grande impédance devant R_T . Ainsi la variation de R_T avec la température ne modifiera pas le courant I_T de mesure. Un commutateur permet de choisir la valeur du courant désiré. La mesure de la tension aux bornes de R_T et de la résistance étalon est faite grâce à un potentiomètre "Surprec" A.O.I.P. donnant le dixième de μV par lecture directe. Le déséquilibre du potentiomètre est envoyé à un amplificateur à courant continu "Liston Becker" dont la sortie est reliée à un enregistreur potentiométrique "Sefram".

Ce système permet :

1) de faire des "mesures de zéro". Le zéro est défini, à une température donnée, par la tension qui apparaît aux bornes de R_T , circuit intensité fermé. Les forces électromotrices thermoélectriques sont inférieures à 3 μV . Nous mesurons R_T de cette façon à température fixe au cours de l'étalonnage.

2) d'enregistrer l'évolution de R_T au voisinage d'un équilibre. La figure 5 montre une courbe d'enregistrement obtenue lors de la mesure d'un point de chaleur spécifique.

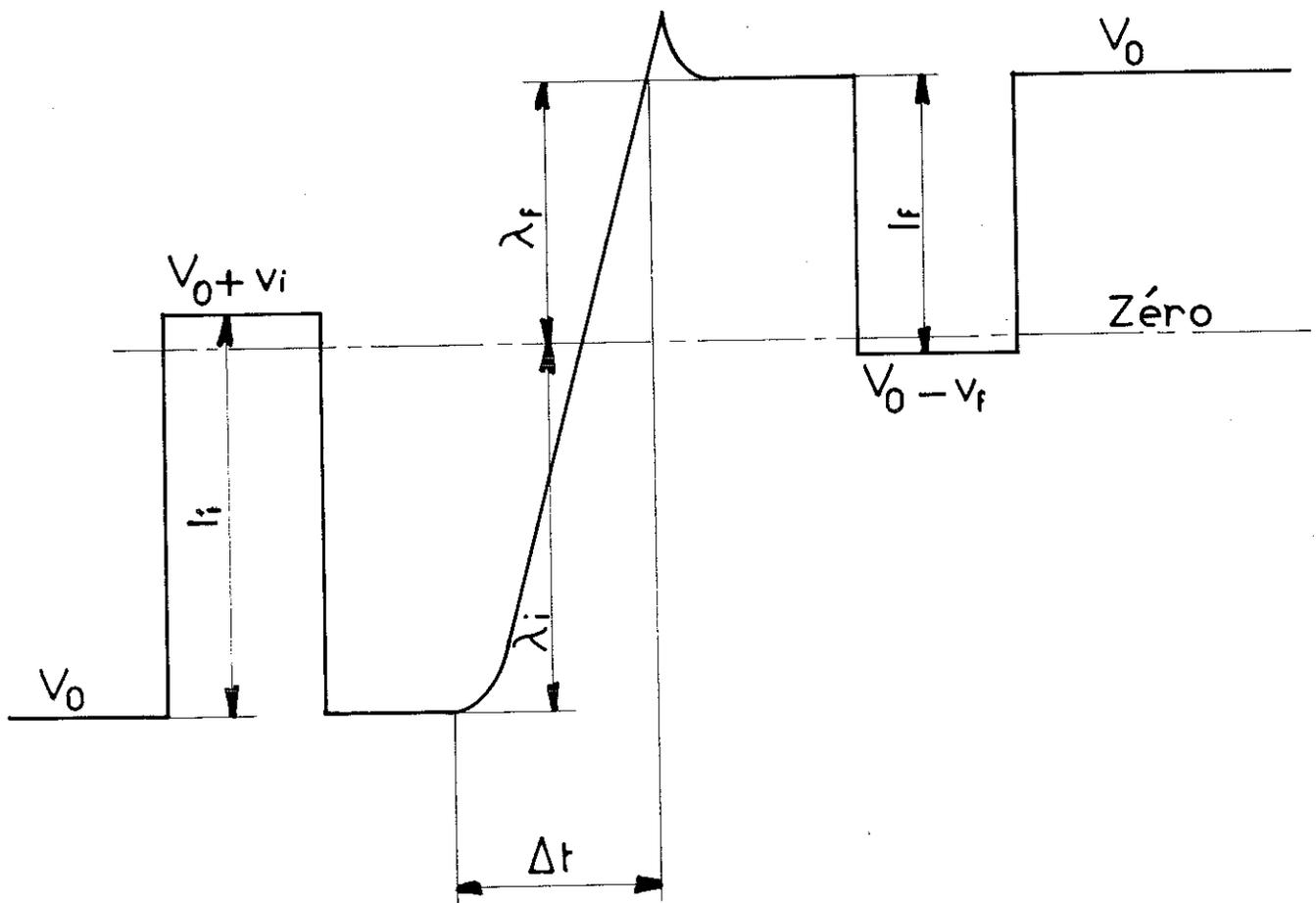


Fig: 5 Courbe d'échauffement

L'impédance du circuit varie assez rapidement à basse température. On détermine le gain avant et après échauffement en mesurant la déflexion de l'enregistreur pour un déséquilibre donné. Remarquons, en fin d'échauffement, la surchauffe du groupe de mesure qui est due à la grande capacité calorifique de nos échantillons et à leur très faible conductivité thermique.

Nous aurons :

$$R_i = \frac{1}{I_T} \left(V_0 + \frac{\lambda_i V_i}{I_i} \right), \quad \text{avant chauffage}$$

$$R_F = \frac{1}{I_T} \left(V_0 - \frac{\lambda_F V_F}{I_F} \right), \quad \text{après chauffage}$$

avec :

V_0 : tension affichée sur le potentiomètre

I_i : déflexion de l'enregistreur quand V_0 est augmenté de v_i

I_F : déflexion de l'enregistreur quand V_0 est diminué de v_F

λ_i : distance du palier (1) au "zéro" de tension

λ_F : distance du palier (2) au "zéro" de tension

4 - ETALONNAGE DES THERMOMETRES SECONDAIRES

On mesure R_T pour une série de températures bien définies. Nous allons donc voir comment stabiliser et mesurer les températures comprises entre 1°K et 300°K.

a) Etalonnage au-dessus de 4°K

Le calorimètre est découplé thermiquement du bain cryogénique en réalisant autour de lui un vide d'isolement poussé ($p < 10^{-6}$ mm Hg). Il est chauffé électriquement; sa température stabilisée automatiquement est mesurée au thermomètre à gaz. Pour couvrir le domaine de température s'étendant

entre 4 et 300°K, on réalise trois étapes successives :
de 4 à 20°K le liquide cryogénique est l'He liquide bouillant
sous pression atmosphérique, de 20 à 80°K : H₂ et de
80 à 300°K : N₂.

1) Stabilisation de la température au-dessus de 4°K
=====

Le système utilisé est maintenant classique dans
le laboratoire. L'énergie Joule nécessaire à élever la tempé-
rature est dissipée dans une résistance de constantan (60 Ω)
bobinée autour du calorimètre. Deux résistances servent de
sondes thermométriques : une résistance de platine (100 Ω à 0°C)
entre 300 et 40°K, une résistance de carbone (Speer 500 Ω
à T ambiante) entre 40 et 4°K. Les performances des résistances
"Speer" dans cette gamme de températures nous les ont fait
préférer aux résistances "Allen-Bradley".

Soit R_T la résistance de la sonde utilisée ; elle
constitue une des branches d'un pont de Wheatstone alimenté
en continu (figure 6). Les autres branches sont composées respec-
tivement de R_1 et R_2 fixes et d'une résistance R_3 variable.
Le choix de R_3 détermine la valeur de R_T qui équilibre le pont
et, par là même, la température d'équilibre du calorimètre.
Hors de l'équilibre une tension apparaît entre A et B ; celle-ci
est amplifiée puis envoyée aux bornes de la résistance de
chauffage par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance. Le
transistor d'entrée de cet adaptateur est bloqué pour une pola-
risation négative de sa base. Le système n'alimente donc la
résistance de chauffage que si la tension de déséquilibre du
pont correspond à un "refroidissement" de la branche R_T . La
puissance maximum disponible est de 2 watts.

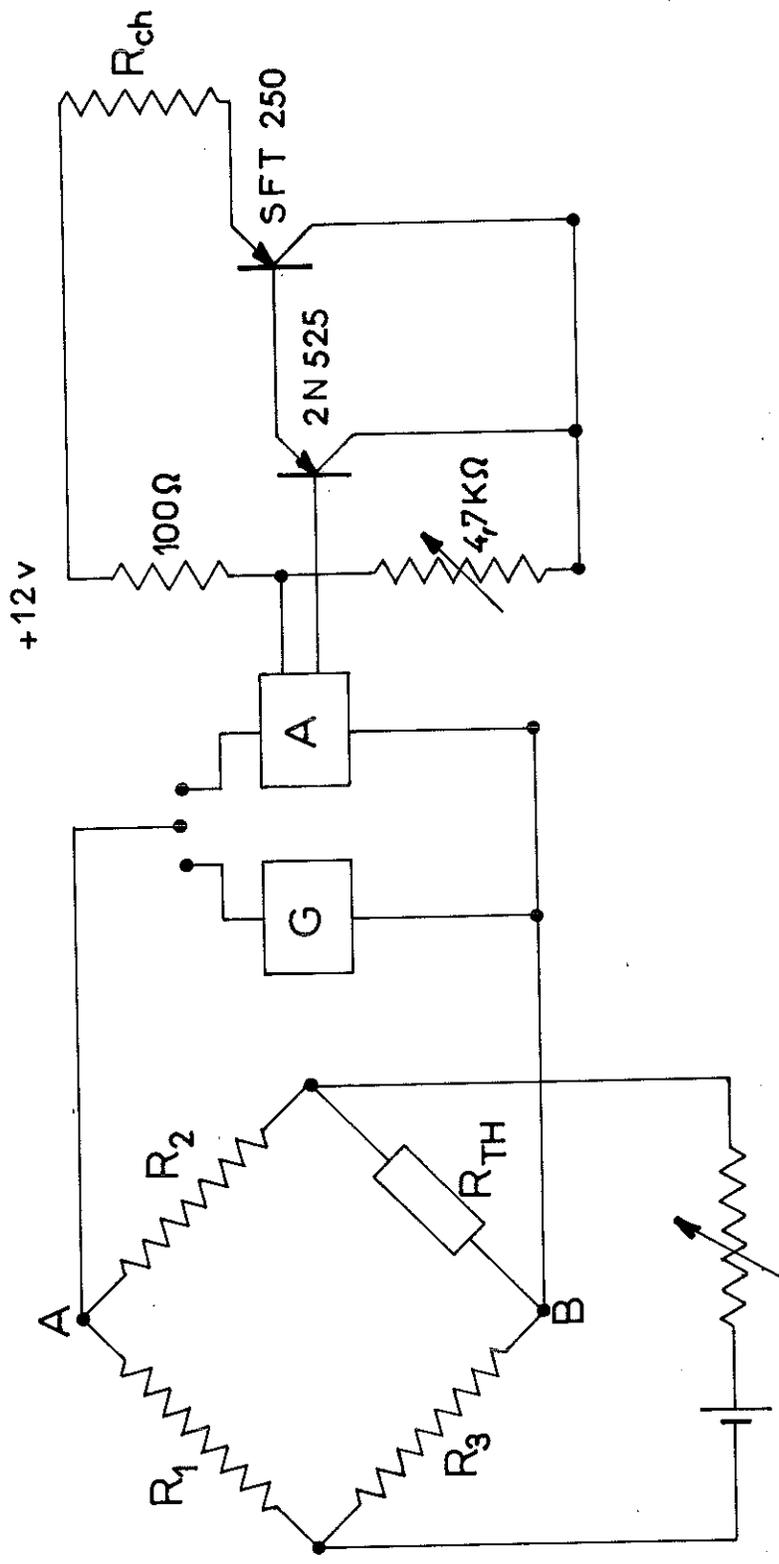


Fig: 6. Circuit de stabilisation de la température

Pour obtenir une stabilisation rapide de la température il faut que cette puissance disponible soit grande devant la puissance nécessaire pour compenser les pertes thermiques du calorimètre. C'est pourquoi aux températures supérieures à 150°K une énergie complémentaire constante est dissipée sur le calorimètre. L'énergie d'appoint est fournie par la régulation. En principe, la température du calorimètre est stable dès que la puissance délivrée par la régulation devient constante. Nous contrôlons cette stabilité : d'une part à l'aide de la résistance thermométrique du groupe de mesure dont on suit l'évolution en permanence, d'autre part en mesurant à intervalles réguliers la température donnée par le thermomètre à gaz.

Entre 4 et 20°K on peut ainsi stabiliser la température à quelque 10^{-4} °K près, aux températures les plus élevées à quelque 10^{-3} °K.

2) Mesure de la température

=====

Une fois stabilisée, la température du calorimètre est mesurée à l'aide d'un thermomètre à gaz à volume constant. Le schéma en est donné figure 7. Il se compose d'un réservoir en cuivre (104 cm^3) relié à un manomètre à phtalate de butyle par un capillaire. A l'extérieur du cryostat, ce capillaire est en cuivre ($0,8 \times 1 \text{ mm}$) ; à l'intérieur en acier inoxydable ($0,8 \times 1 \text{ mm}$). Celui-ci est protégé par une enceinte de vide ($P < 10^{-6}$). Un seul de ses points (D) est à la température du fluide cryogénique. La répartition en température le long de ce capillaire est donc indépendante du niveau du fluide cryogénique et tout risque d'oscillations spontanées de la colonne d'hélium gazeux est ainsi évité⁽¹³⁾.

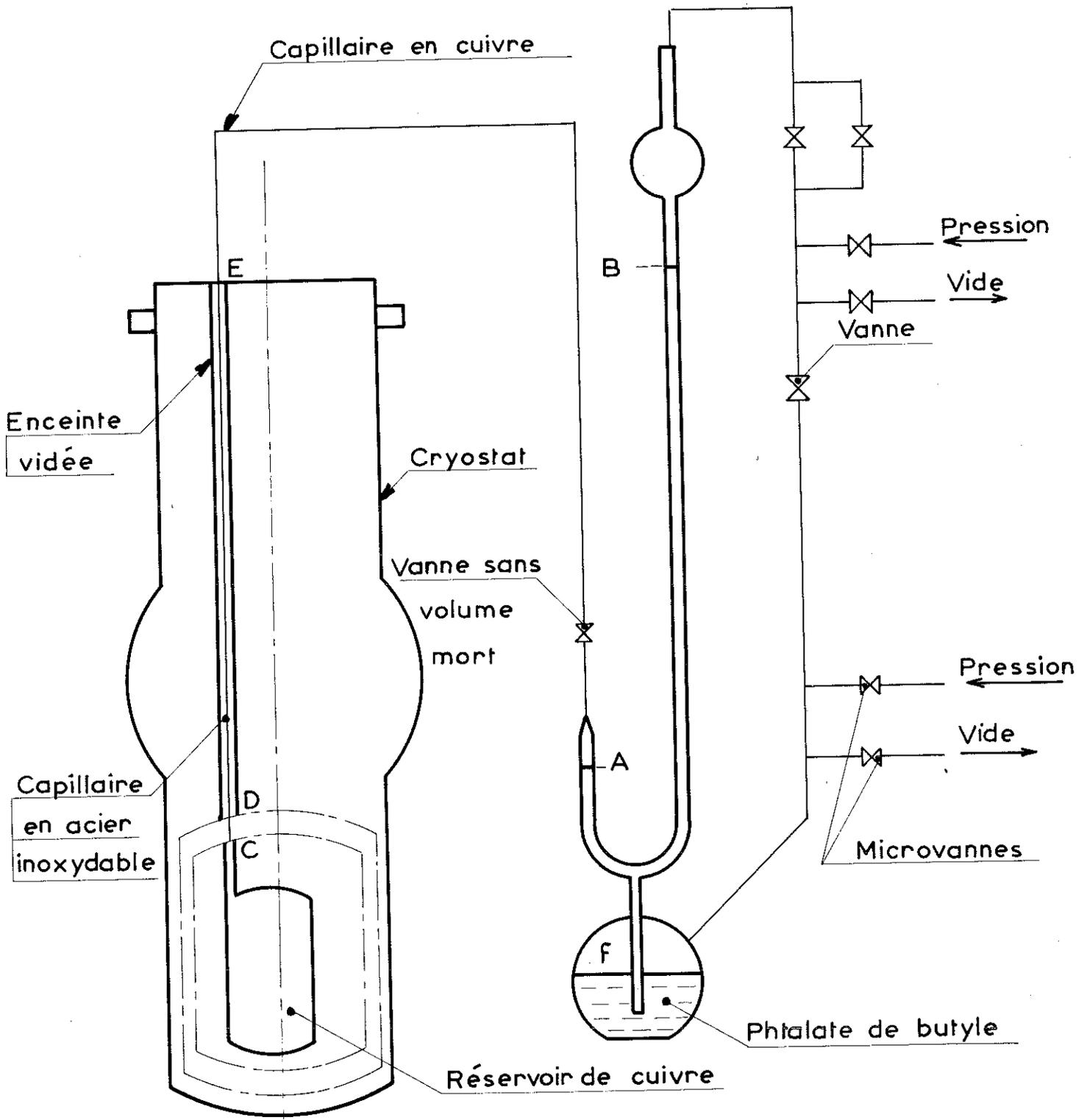


Fig: 7 Schéma de principe du thermomètre à gaz

Pour mesurer la pression qui règne dans le thermomètre le ménisque A est amené au niveau d'un repère fixe en faisant varier la pression en F. Au-dessus de B règne un vide secondaire. La distance des deux ménisques A et B est mesurée au cathétomètre.

Pression thermomoléculaire

La pression, mesurée au cathétomètre, doit être corrigée de la pression thermomoléculaire pour obtenir celle qui règne dans le réservoir du thermomètre.

En effet⁽¹⁴⁾, dans un tube dont les extrémités sont à des températures différentes, il s'établit un gradient de pression.

Le libre parcours moyen des molécules λ , est donné par la relation :

$$\lambda \text{ (en cm)} = 2,159 \times 10^{-5} \frac{T^{1,147}}{P \text{ (mm Hg)}}$$

$$20 \text{ mm Hg} < P < 120 \text{ mm Hg}$$

$$4^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$$

Le capillaire a un diamètre intérieur (d) de 0,8 mm, nous sommes toujours dans la région $\frac{\lambda}{d} < 1$, c'est à dire dans la région hydrodynamique pour laquelle :

$$\Delta P = 724,2 \times \frac{1}{(R \times p)^2} \times \left(1 - \left(\frac{T}{\theta}\right)^{2,294}\right)$$

θ : température ambiante

R : rayon capillaire

p : pression régnant dans ce capillaire

Equation du thermomètre à gaz

Il s'agit de relier la pression P de l'hélium contenu dans le réservoir à la température T. En première approximation on a :

$$\frac{T}{p} = \text{cte}$$

Pour étalonner le thermomètre à gaz il suffit de mesurer la pression P_0 correspondant à une température connue T_0 (point fixe). On en déduit une température approchée $T_a = T_0 \times \frac{p}{p_0}$

En fait, pour avoir la température réelle, nous devons tenir compte successivement de l'imperfection du gaz, de l'existence d'un volume de mort et des déformations éventuelles du réservoir (essentiellement sa dilatation).

a) Imperfection du gaz

L'équation d'état de l'hélium peut s'écrire :

$$p V = n (RT + B(T) p + \dots)$$

nous ne tiendrons pas compte du troisième coefficient du viriel car les corrections qui en résultent sont négligeables. Les valeurs de B(T) utilisées sont celles données par Keesom⁽¹⁴⁾.

b) Volumes morts

Soit n le nombre total de molécules, c'est la somme des n_1 molécules contenues dans le réservoir et des n_2 molécules contenues dans le capillaire (volumes morts).

$$n_1 = \frac{p \cdot V}{RT \left(1 + \frac{B(T)}{RT} p \right)}$$

$$n_2 = \int_T^{\theta} \frac{p \, dv}{RT \left(1 + \frac{B(T)}{RT} p \right)}$$

T : température du réservoir

θ : température de l'extrémité chaude du capillaire

posons :

$$g_{\theta}(T) = \int_T^{\theta} \frac{dv}{T + \frac{B(T)p}{R}} = S \int_T^{\theta} \frac{dx}{T}$$

il vient $n_2 = \frac{p}{R} g_{\theta}(T)$ en négligeant, pour calculer ce terme correctif la correction de pression thermomoléculaire et en admettant une équation d'état simplifiée $pV = nRT$

$$n = n_1 + n_2 = \frac{pV}{RT \left(1 + \frac{B(T)p}{RT}\right)} \left(1 + \frac{T}{V} g_{\theta}(T) \left(1 + \frac{B(T)p}{RT}\right)\right) \quad (1)$$

Le nombre total de molécules est constant, donc à T_0 (température d'un point fixe) :

$$n = \frac{p_0 v_0}{RT_0 \left(1 + \frac{B(T_0)p_0}{RT_0}\right)} \times \left(1 + \frac{T_0}{v_0} g_{\theta}(T_0) \left(1 + \frac{B(T_0)p_0}{RT_0}\right)\right) \quad (2)$$

En divisant (1) et (2) membre à membre on obtient :

$$T = T_a \times \frac{v}{v_0} \times \frac{\left(1 + \frac{B(T_0)p_0}{RT_0}\right)}{\left(1 + \frac{B(T)p}{RT}\right)} \times \frac{\left(1 + \frac{T}{v} g_{\theta}(T) \left(1 + \frac{B(T)p}{RT}\right)\right)}{\left(1 + \frac{T_0}{v_0} g_{\theta}(T_0) \left(1 + \frac{B(T_0)p_0}{RT_0}\right)\right)} \quad (3)$$

c) Déformation du réservoir

Le réservoir peut se déformer :

- sous l'effet de la pression
- sous l'effet de la température (dilatation)

La pression maximum dans le bulbe est toujours inférieure à 150 mm de Hg, soit environ 1/7 d'atmosphère. Ce bulbe est un cylindre de cuivre à fonds bombés de 0,5 mm d'épaisseur. Un calcul rapide ⁽⁴¹⁾ montre que la variation de volume sous l'effet de la pression est négligeable. Nous l'avons vérifié expérimentalement. On obtient à température

constante la même valeur de P qu'il règne dans le calorimètre le vide ou une pression de une atmosphère.

Si α désigne le coefficient moyen de dilatation thermique linéaire du cuivre dans l'intervalle (T_0, T) , on a :

$$V = v_0 (1 + 3\alpha (T - T_0)) \quad (4)$$

dans la pratique on prendra : $T = T_a$.

En se limitant aux termes correctifs du 1er ordre l'équation (3) peut s'écrire :

$$T = T_a \left[1 + \left(\frac{B(T_0)p_0}{RT_0} - \frac{B(T)p}{RT} \right) + \frac{1}{v_0} [T_a g_\theta(T_a) - T_0 g_\theta(T_0)] + 3\alpha(T_a - T_0) \right]$$

Pour les calculs des termes correctifs on a remplacé T par sa valeur approchée $T_a = T_0 \times \frac{p}{p_0}$ et on utilisera l'équation d'état simplifiée $pV = nRT$.

Nous écrivons donc :

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

Nous allons voir ce que vaut chacune de ces corrections pour le thermomètre à gaz que nous avons utilisé.

1) Correction d'imperfection du gaz ΔT_1
 =====

$$\Delta T_1 = \frac{p_0}{RT_0} (B(T_0) - B(T_a)) \times T_a$$

Nous avons représenté graphiquement $\frac{\Delta T_1}{p_0} = f(T_a)$ figures 8 et 9

2) Correction de volume mort ΔT_2
 =====

$$\Delta T_2 = \frac{T_a}{v_0} (T_a g_\theta(T_a) - T_0 g_\theta(T_0))$$

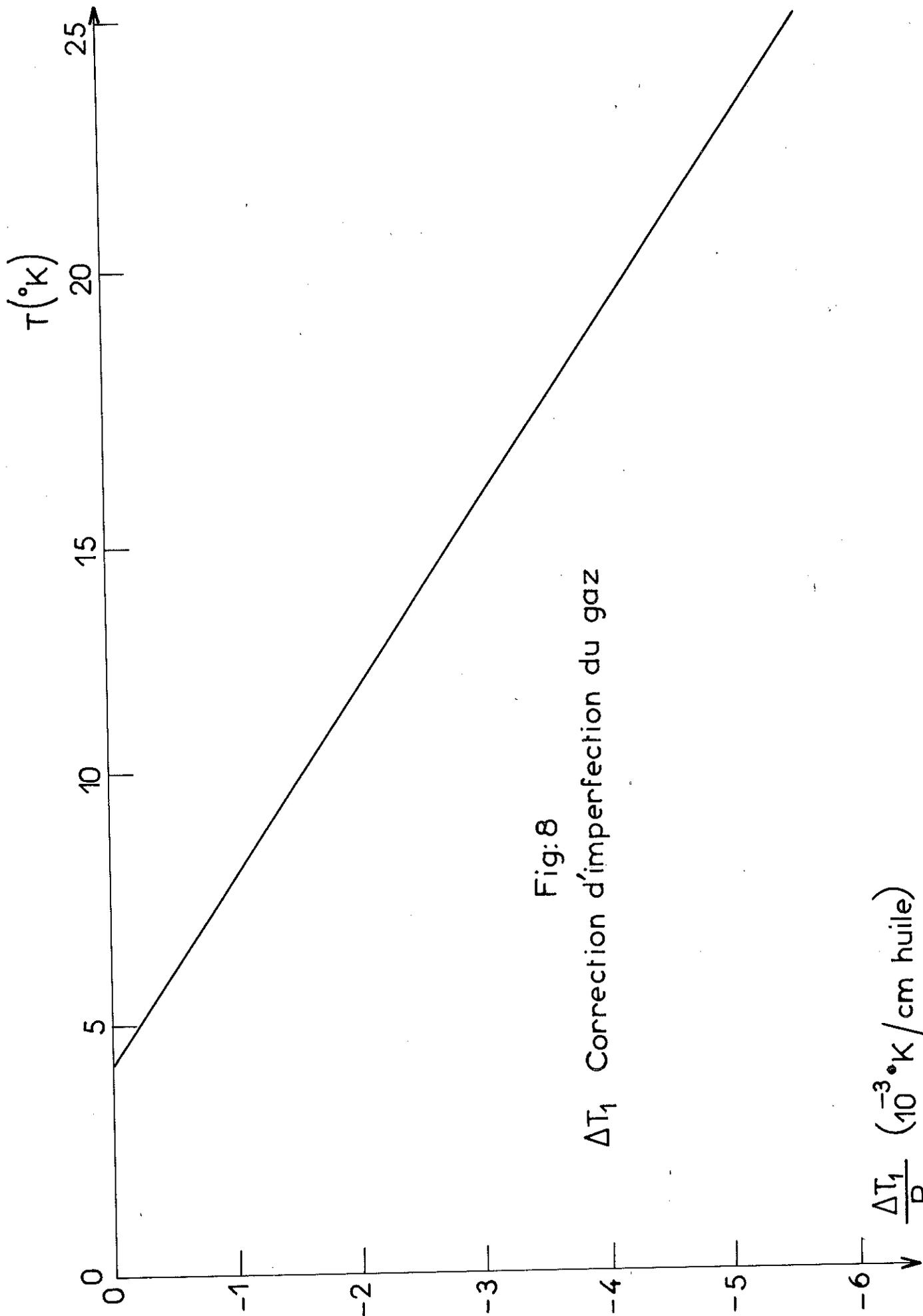
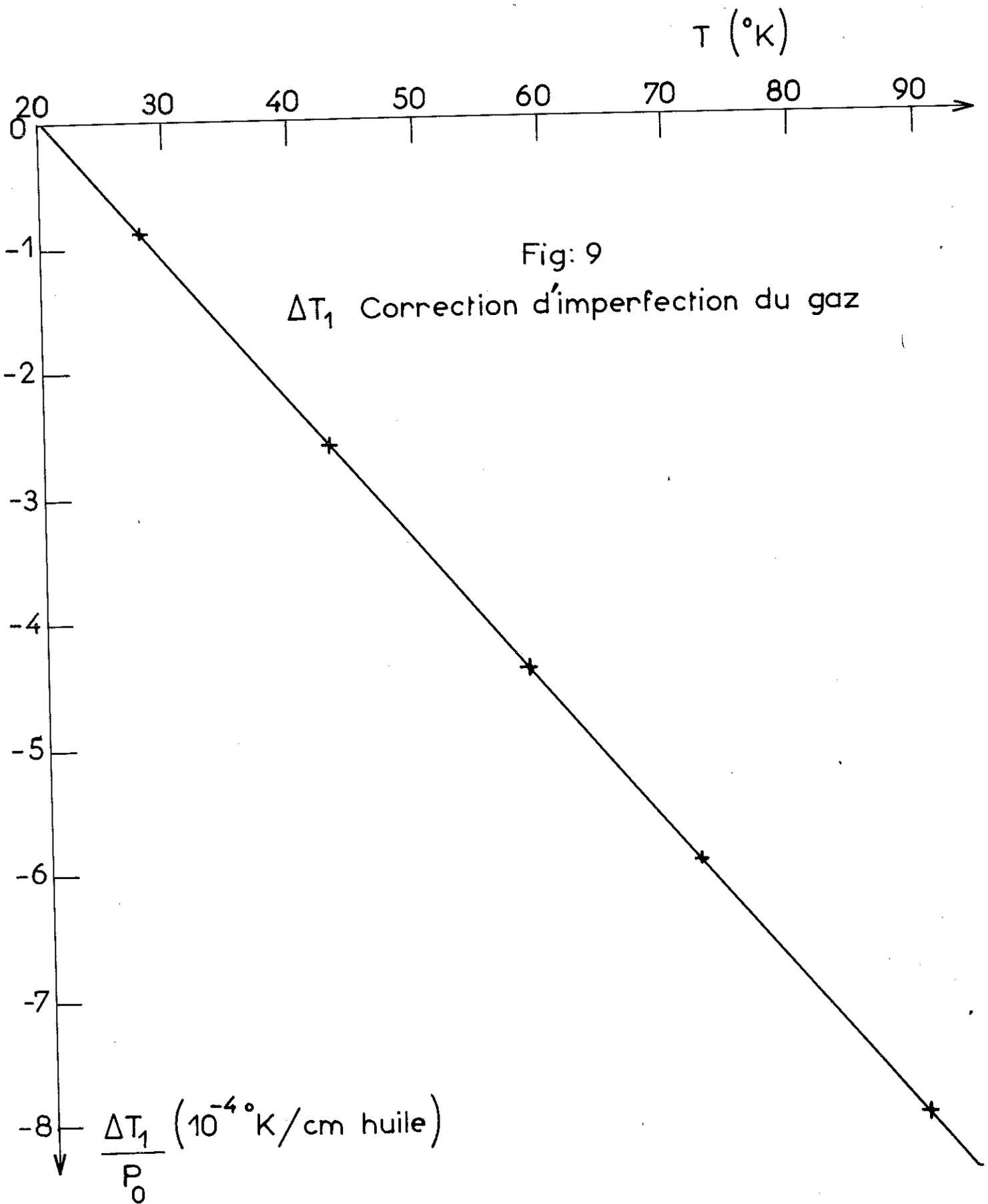


Fig:8
 ΔT_1 Correction d'imperfection du gaz

$$\frac{\Delta T_1}{P_0} \text{ (} 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{K/cm huile)}$$



Le calcul de $g_{\theta}(T)$ exige de connaître la répartition $T(x)$ de la température le long du capillaire. Nous avons vu que celui-ci est protégé par une enceinte de vide. Les pertes par convection sont donc nulles et, en première approximation, on négligera l'effet du rayonnement. Cette répartition de température est imposée par la conductivité thermique du métal constituant le capillaire. Si Σ est la section du métal, l'équation de Fourier donne :

$$k \Sigma \frac{dT}{dx} = w = \text{cte} \quad \text{d'où } w = \frac{\Sigma}{L} \int_T^{\theta} k(T) dT$$

$$g_{\theta}(T) = S \int_T^{\theta} \frac{dx}{T} = V \frac{\int_T^{\theta} \frac{k(T)}{T} dT}{\int_T^{\theta} k(T) dT}$$

où V est le volume du capillaire. En fait, nous devons séparer $g_{\theta}(T)$ en trois termes correspondant aux volumes V_{AE} , V_{ED} , V_{DC} comme le montre la figure 7.

$$g_{\theta}(T) = \frac{V_{AE}}{\theta} + V_{ED} \frac{\int_{T_{\text{fluide}}}^{\theta} \frac{k(T)}{T} dT}{\int_{T_{\text{fluide}}}^{\theta} k(T) dT} + V_{DC} \frac{\int_{T_a}^{T_{\text{fluide}}} \frac{k(T)}{T} dT}{\int_{T_a}^{T_{\text{fluide}}} k(T) dT}$$

Pour chacune des trois étapes d'étalonnage (4 - 20°K ; 20 - 80°K ; 80 - 300°K) la température du fluide cryogénique et la température ambiante restent constantes. Seul le troisième terme de l'expression précédente variera au cours d'une même manipulation. A partir de la courbe $k(T)$ ⁽¹⁵⁾ on calcule $g_{\theta}(T)$ par intégration graphique et l'on en déduit la variation ΔT_2 en fonction de la température (figures 10, 11 et 12).

$\Delta T_2 (10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K})$

Fig:10 Correction de volume mont ΔT_2

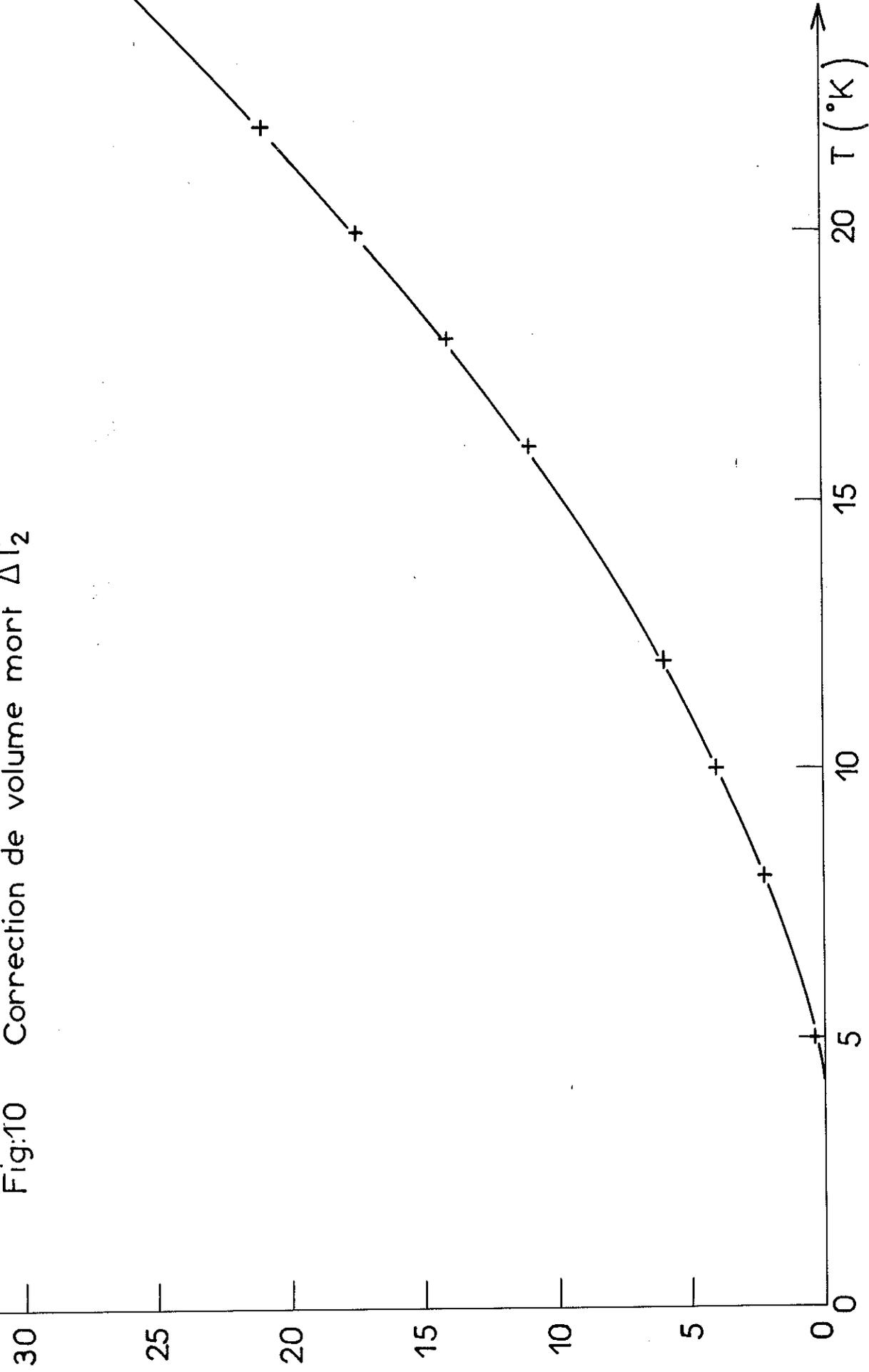
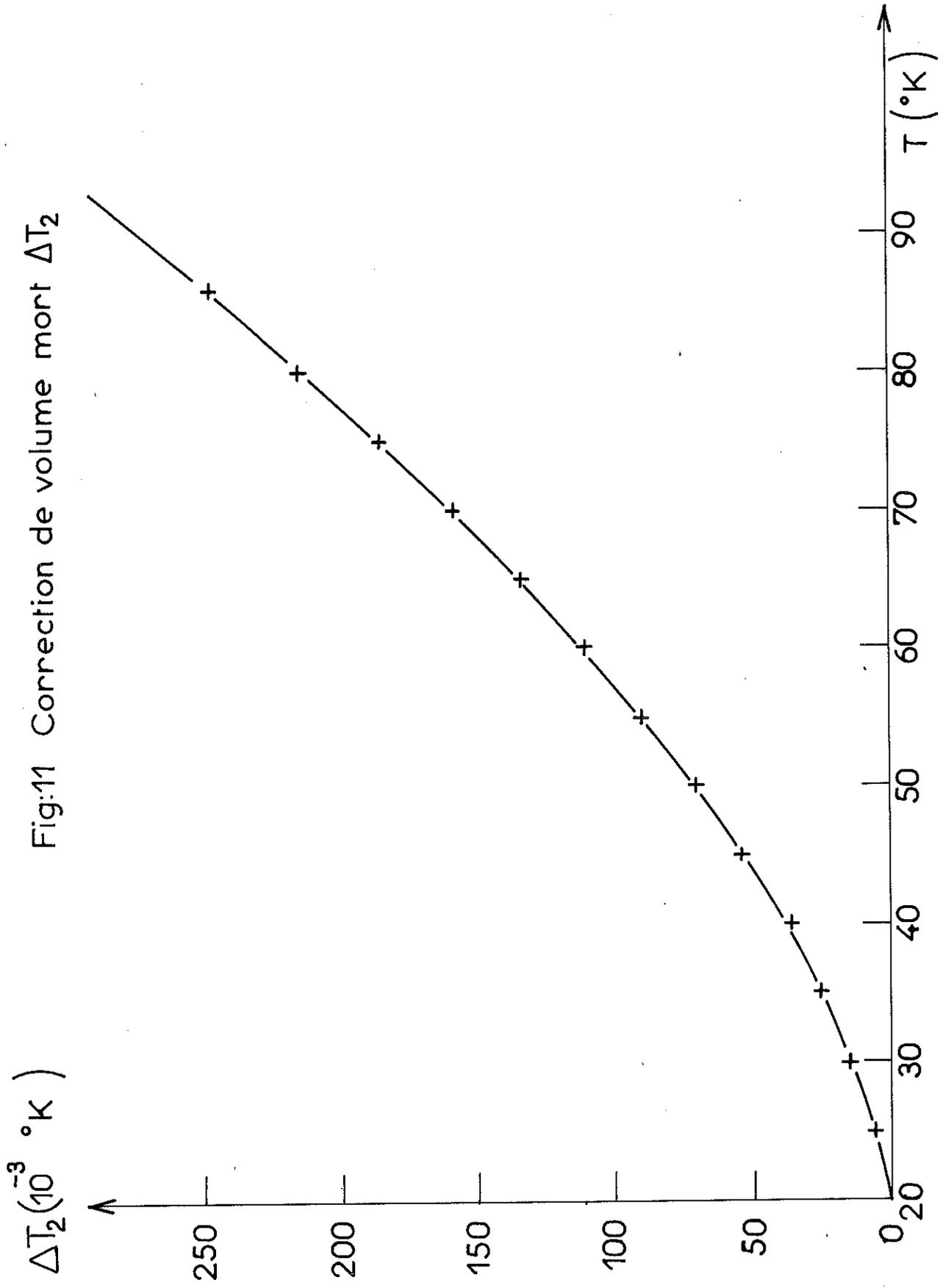
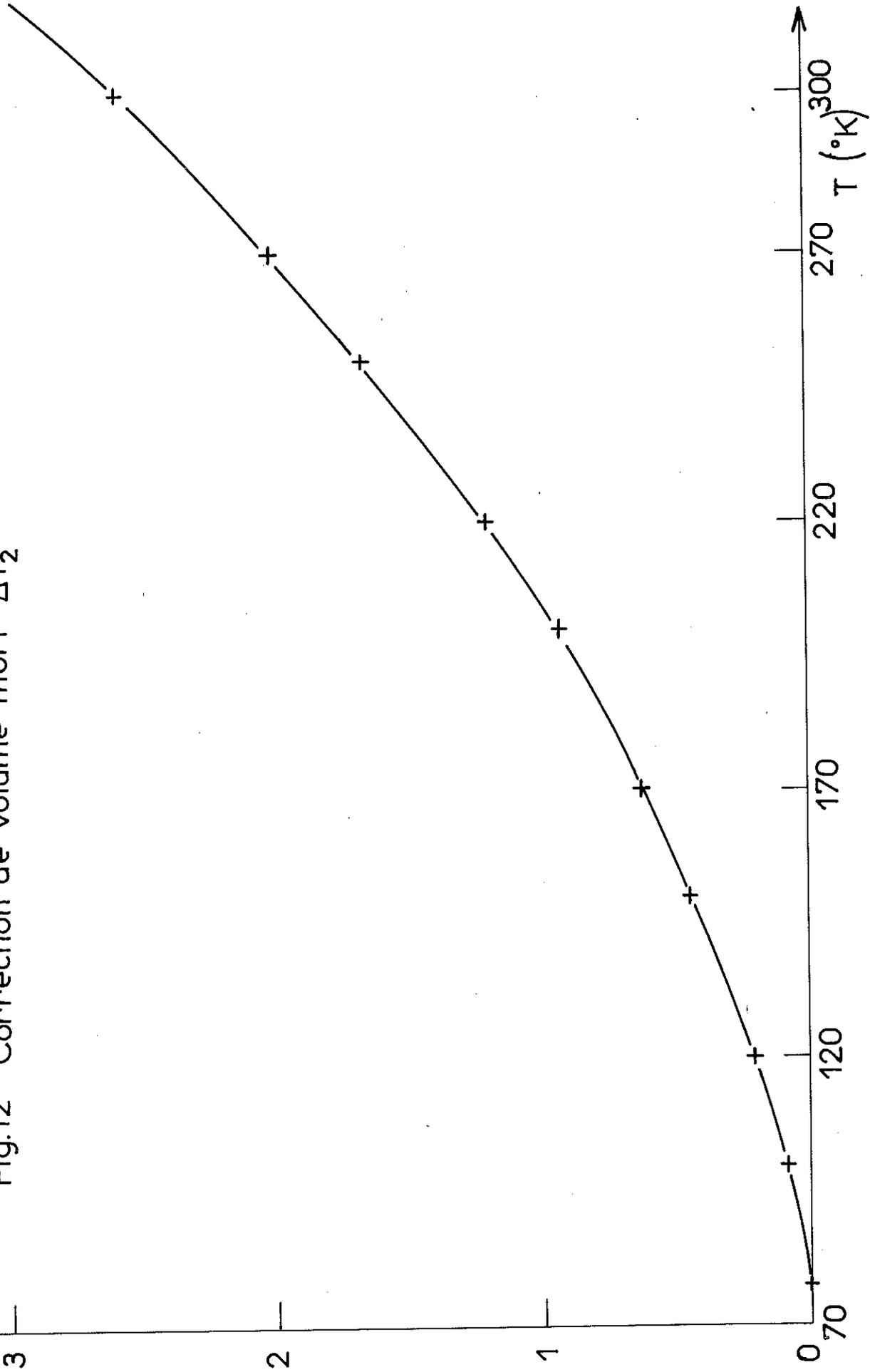


Fig:11 Correction de volume mort ΔT_2



ΔT_2 ($^{\circ}\text{K}$)

Fig:12 Correction de volume mort ΔT_2



$\Delta T_3 (10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K})$

60

50

40

30

20

10

0

Fig:13 Correction de dilatation ΔT_3

$T (^\circ\text{K})$

90

80

70

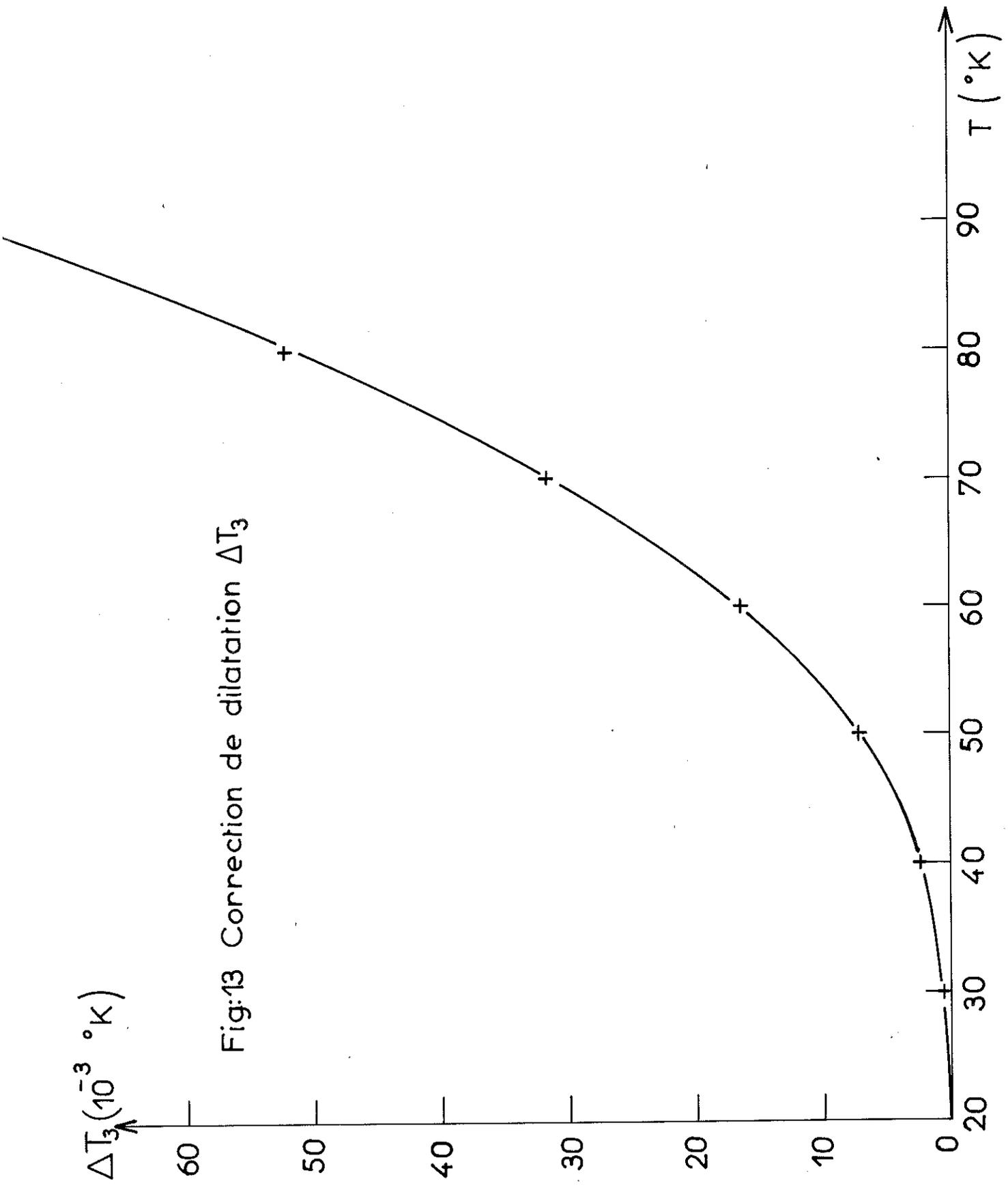
60

50

40

30

20



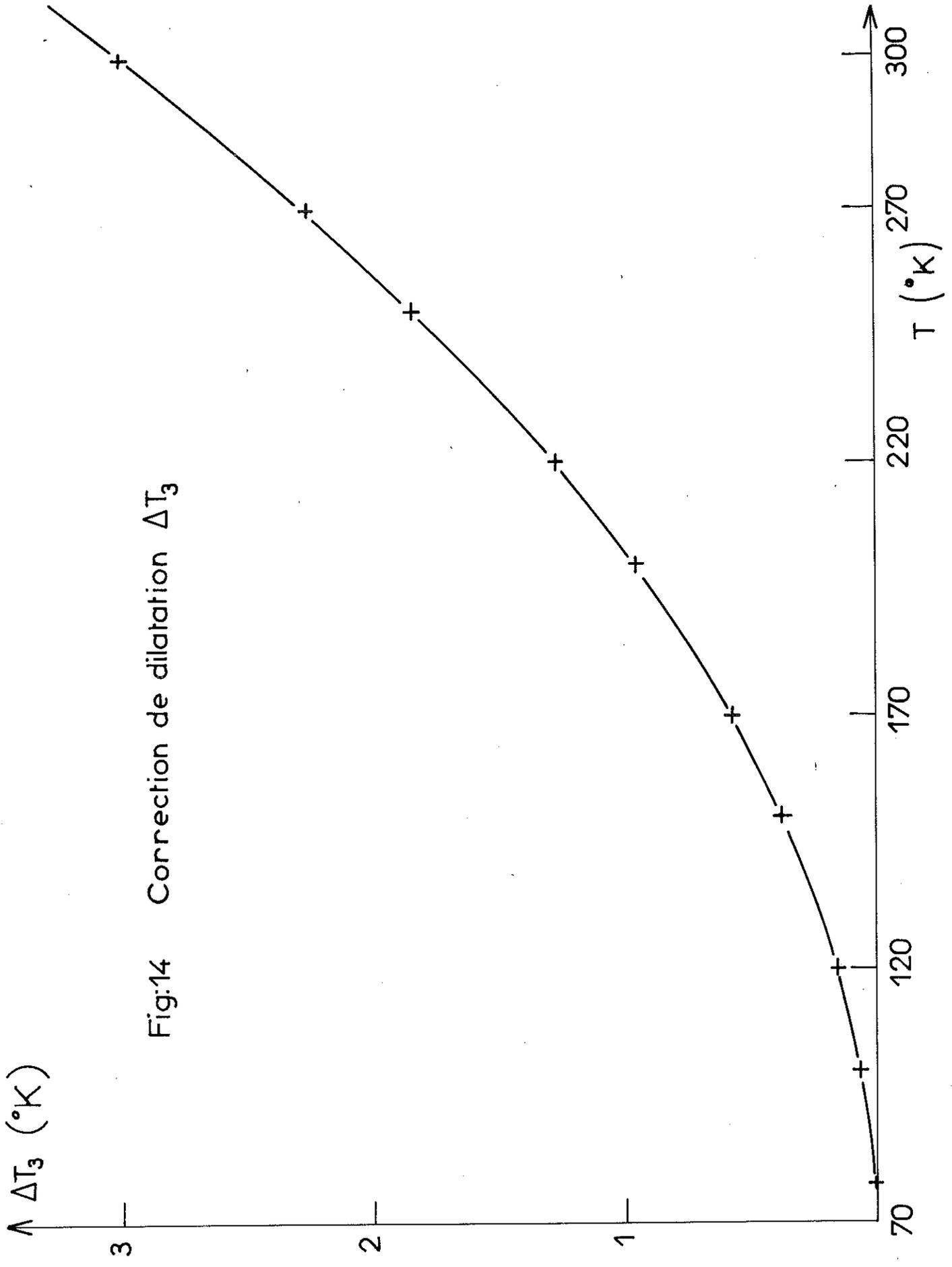


Fig:14 Correction de dilatation ΔT_3

Précision des mesures

La précision sur la détermination de T dépendra directement des erreurs commises sur T_0 , P_0 et P. On réalise facilement $\frac{\Delta T_0}{T_0} < 10^{-3}$.

Si on mesure la hauteur de phtalate à 0,05 mm près, comme $P > 200$ mm, on a : $\frac{\Delta P}{P} < 2,5 \cdot 10^{-4}$ d'où $\frac{\Delta T}{T} < 1,5 \cdot 10^{-3}$.

En vue de contrôler expérimentalement la précision de notre thermomètre à gaz, nous avons mesuré les températures obtenues à partir du para-hydrogène, de l'oxygène et de la glace fondante. Les résultats sont donnés tableau 4.

TEMPERATURES MESUREES AU THERMOMETRE A GAZ	TEMPERATURES REELLES	ΔT
H ₂ (para) 20,210	20,180	+ 0,03
O ₂ 90,307	90,157	+ 0,150
Glace fondante 273,56	273,15 ± 0,1	+ 0,41 ± 0,1

Tableau 4 : Vérifications des températures mesurées au thermomètre à gaz pour quelques points fixes

La vérification faite au point d'ébullition normal du para-hydrogène n'a pu être faite qu'une fois. On a pu, par contre, procéder à plusieurs vérifications tant à la température d'ébullition de l'oxygène qu'à la température de la glace fondante avec des remplissages différents du thermomètre. Chacune d'elles a donné des résultats reproductibles avec un écart relatif inférieur à 10^{-3} .

b) Etalonnage $1^{\circ}\text{K} < T < 4,2^{\circ}\text{K}$

Dans cette région de température, les points fixes sont obtenus par ébullition de l'hélium sous pression réduite.

1) Stabilisation de température

=====

Une résistance de carbone est immergée au fond du cryostat. Une résistance de chauffage (constantan 60Ω), placée au-dessus d'elle, est contenue dans un bloc de cuivre. On utilise le même système de régulation que celui qui a été décrit au paragraphe (a 1).

Et l'on procède de la façon suivante : à l'aide d'un système de vannes on règle la pression au-dessus du bain de façon qu'elle soit légèrement décroissante dans le temps (environ 5 mm huile/10 minutes) et l'on passe en régime automatique. L'énergie dissipée dans la résistance de chauffage augmente alors le taux de vaporisation de l'hélium et la pression se stabilise.

2) Mesure de la température

=====

Une fois stabilisée, la pression est mesurée au cathétomètre et la température correspondante est donnée par les tables ⁽¹⁶⁾. Encore faut-il tenir compte de la pression hydrostatique de l'hélium liquide. On utilise donc un bulbe à tension de vapeur dont le réservoir est situé sur le chapeau du calorimètre.

Pour les températures inférieures à la température du point λ , il suffit de mesurer la pression au-dessus du bain d'hélium. La prise de pression est constituée par un simple tube de diamètre suffisamment grand pour que les corrections de pression thermomoléculaire soient négligeables.

5 - EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Formules d'interpolation pour R(T)

a) Résistance de carbone

Différentes formules d'interpolation ont été proposées (17). Elles sont toutes de même type, mais peuvent subir un certain nombre de variantes qui les rend mieux adaptées à tel ou tel type de résistances.

L'expérience nous donne une série de couples de valeurs (R, T), (tableau 5). Nous utiliserons des formules d'interpolation pour établir quel que soit T la correspondance entre R et T.

1) 1°K < T < 4°K
=====

Nous utilisons la formule :

$$\frac{1}{T} = a \text{ Log } R + b + \frac{c}{\text{Log}R} + \frac{d}{(\text{Log}R)^2} + \frac{e}{(\text{Log}R)^3}$$

Les cinq coefficients, a, b, c, d, e sont déterminés par une méthode de moindres carrés. Les écarts entre les températures mesurées (points d'étalonnage) et les températures calculées par cette formule sont inférieurs à 10⁻³°K donc imputables aux erreurs expérimentales.

2) 4°K < T < 20°K
=====

Dans cette gamme de températures nous n'avons pas trouvé de formule d'interpolation qui représente assez bien la variation T(R). Nous procédons donc en deux étapes. On calcule d'abord une température formelle donnée par

$$\frac{1}{T_F} = a \text{ Log } R + b + \frac{c}{\text{Log}R}$$

T(°K)	R(Ω)	$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} (^{\circ}K)^{-1}$	T(°K)	R(Ω)	$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} (^{\circ}K)^{-1}$
1,35	67 . 220	3,91	6,00	642	0,25
1,45	47 . 230	3,52	7,00	506	0,21
1,60	29 . 520	2,84	8,00	417	0,14
1,70	22 . 060	2,81	9,00	361	0,13
1,80	17 . 210	2,32	10,00	320	0,11
1,95	12 . 560	1,99	12,0	263	0,08
2,30	6 . 830	1,46	14,0	228	0,06
2,80	3 . 730	1,03	17,0	194	0,05
3,00	2 . 920	0,94	20,5	170	0,03
3,40	2 . 085	0,75	25,5	147	0,023
3,80	1 . 610	0,61	31,0	131	0,017
4,00	1 . 440	0,56	35,5	122	0,014
4,35	1 . 180	0,49	41,0	114,5	0,011
5,0	880	0,36			

TABLEAU 5 -- Résistance de carbone Allen-Bradley (68 Ω, 1/10 watt)

On représente les écarts par une loi du type :

$$T - T_F = a_0 + a_1 T_F + a_2 T_F^2 + a_3 T_F^3 + a_4 T_F^4$$

Les coefficients a, b, c, d d'une part, les coefficients a₀, a₁, ..., a₄ d'autre part sont déterminés par une méthode de moindres carrés à partir des différents points d'étalonnage.

On atteint ainsi : $T - T_F < 3 \cdot 10^{-2} \text{°K}$

et $(T - T_F) - (a_0 + a_1 T_F + a_2 T_F^2 + a_3 T_F^3 + a_4 T_F^4) < 5 \cdot 10^{-3} \text{°K}$

b) Résistance de platine : $20 \text{°K} < T < 300 \text{°K}$

Il n'existe pas de loi mathématique reliant la valeur R d'une résistance de platine à la température pour tout l'intervalle 20 à 300°K. Il est donc nécessaire d'avoir un étalonnage "serré" (donnant R de degré en degré) pour pouvoir procéder à une interpolation valable. On représente alors la fonction R(T) par un polynôme du 4e degré que l'on ajuste sur des intervalles de température de trois degrés.

En fait, il existe des étalonnages de résistance de platine (tableau 6). Soit R_A une telle résistance dont on connaît la valeur de degré en degré. Nous avons pu vérifier qu'il n'était pas nécessaire d'étalonner la résistance R_x que nous avons utilisé de façon aussi "dense". En effet on peut relier simplement R_A(T) à R_x(T). On peut écrire en première approximation :

$$R_x(T) = R_{0x} + A_x \int_i (T)$$

$$R_A(T) = R_{0A} + A_A \int_i (T)$$

T(°K)	R(Ω)	$\frac{dR}{dT}(\Omega(^{\circ}K)^{-1})$	T(°K)	R(Ω)	$\frac{dR}{dT}(\Omega(^{\circ}K)^{-1})$
20	0,4689	0,0743	160	54,1659	0,4158
30	1,7935	0,1904	170	58,3128	0,4137
40	4,2840	0,2988	180	62,4398	0,4118
50	7,6712	0,3704	190	66,5482	0,4100
60	11,5965	0,4093	200	70,6392	0,4083
70	15,7969	0,4268	210	74,7138	0,4067
80	20,1032	0,4335	220	78,7730	0,4052
90	24,4511	0,4346	230	83,3627	0,4038
100	28,7818	0,4315	240	86,8484	0,4024
110	33,0808	0,4284	250	90,8661	0,4012
120	37,3500	0,4255	260	94,8712	0,3999
130	41,5914	0,4228	270	98,8642	0,3987
140	45,8067	0,4203	273,15	100,0000	0,3984
150	49,9977	0,4180			

Tableau 6 -- Résistance de Platine ($R_{\theta} = 100 \Omega$, $T = 273,15^{\circ}K$)

$\rho_i(T)$ étant la résistivité intrinsèque du platine, R_{ox} et R_{oA} étant les résistances résiduelles des deux thermomètres que l'on compare. En éliminant $\rho_i(T)$ entre les 2 équations on obtient :

$$R_A(T) - R_X(T) = \frac{(A_A - A_X)}{A_X} (R_X(T) - R_{ox}) + R_{oA} - R_{ox}$$

on a donc une loi de la forme :

$$R_A(T) = A R_X(T) + B \quad (1)$$

Il suffirait en principe d'étalonner R_X pour deux températures. En fait, nous avons mesuré R_X tous les 5 degrés environ ce qui nous a permis de vérifier l'équation (1) et d'en calculer les coefficients avec précision.

Dès lors on peut calculer par l'intermédiaire de R_A la température correspondant à une valeur R_X quelconque.

b) Calcul de C

A partir des courbes d'échauffement décrites au paragraphe (3) le calcul de la chaleur spécifique est simple. Des valeurs de la résistance thermométrique

$$R_i = \frac{1}{I_T} (V_o + \frac{\lambda_i V_i}{T_i})$$

et
$$R_F = \frac{1}{I_T} (V_o - \frac{\lambda_f V_f}{T_F})$$

on tire les températures initiale et finale T_i et T_F

On a par ailleurs : $W = R_{ch} I_{ch}^2 \Delta t$

$$\text{d'où} \quad \frac{C(T_i + T_F)}{2} = \frac{W}{T_F - T_i}$$

8 - PRECISION DES MESURES

Nous allons faire le bilan des diverses incertitudes de mesure. Pour plus de clarté nous étudierons séparément les erreurs sur la mesure de la température et les erreurs et sur la mesure de la chaleur spécifique. Pour chacune de ces études nous distinguerons les erreurs accidentelles ou aléatoires et les erreurs systématiques. Les premières seront responsables de la dispersion expérimentale, les secondes causeront une distorsion de la courbe expérimentale.

-- ERREURS SUR LA MESURE DE LA TEMPERATURE :

I) $T < 4,2^\circ\text{K}$. L'erreur sur T provient dans ce domaine de températures de l'erreur sur la mesure de la pression

a) Erreurs aléatoires

- Erreur due à la dilatation thermique de la colonne de mercure du manomètre. La "1958 He₄ scale of temperature"⁽¹⁵⁾ donne la variation de la densité du mercure avec la température. Cette correction peut atteindre $4 \cdot 10^{-3}^\circ\text{K}$ aux plus basses températures.

- Les phénomènes de tension superficielle dans les deux branches du manomètre sont parfaitement compensés si les diamètres de ces deux tubes sont identiques et s'ils sont également propres. Si le diamètre est constant avec moins de 5 % de variation, l'erreur résultante est négligeable.

- Erreurs de lecture de la pression :

-- Manomètre à mercure $P(\text{mm Hg}) = H - h$

$$\Delta P = 2 \Delta H$$

On peut estimer ΔH à 0,05 mm d'où $\Delta P = 0,1$ mm

-- Manomètre à phtalate de butyle :

$P(\text{mm Hg}) = \frac{H - h}{A}$ où A est la densité relative du mercure et du phtalate de butyle.

$\Delta P = 2 \frac{\Delta H}{A} + P \frac{\Delta A}{A}$. L'erreur due à $P \frac{\Delta A}{A}$ est une erreur systématique. Nous avons $A = 13,00 \pm 0,02$ d'où avec $P < 60$ mm Hg $\Delta P < 0,03$ mm Hg. Il en résulte $T < \pm 1,5 \cdot 10^{-3} \text{°K}$ aux plus basses températures, soit $\frac{\Delta T}{T} < \pm 2 \cdot 10^{-3}$. Nous trouvons ici la cause directe des écarts entre les températures mesurées (points d'étalonnage) et les températures calculées par les formules d'interpolation.

b) Erreurs systématiques

Les causes principales sont :

- Les effets thermomoléculaires. Roberts (38) a calculé les quotients $\frac{P_F}{P_C}$ pour différentes valeurs du produit Rp où R est le rayon du tube de prise de pression P dans le cryostat ($R = 5$ mm). Aux plus basses températures $\frac{\Delta P}{P} < 10^{-3} \rightarrow \Delta T = 7 \cdot 10^{-4} \text{°K}$. Au-dessus de 2°K cette correction est négligeable.

- Le mercure utilisé dans le manomètre n'est pas parfaitement pur d'où un écart entre sa densité et celle du métal pur.

- g varie avec la latitude et l'altitude. Cette variation dans notre cas est négligeable.

On peut estimer que dès 2°K l'erreur systématique sur T est $\frac{\Delta T}{T} < 10^{-4}$.

II) $T < 4,2 \text{°K}$. Nous avons vu précédemment que les températures mesurées au thermomètre à gaz sont données avec une précision $\frac{\Delta T}{T} < \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$. Les erreurs aléatoires proviennent ici aussi de la mesure des pressions. Aux erreurs systématiques énumérées dans le paragraphe précédent, il convient d'ajouter une erreur systématique due à l'erreur sur les différentes

corrections du thermomètre à gaz.

En résumé, quel que soit le domaine de température où nous travaillons l'erreur ΔT faite sur T est donnée par :

$$\frac{\Delta T}{T} < \pm 2 \cdot 10^{-3}$$

-- ERREURS SUR LA CHALEUR SPECIFIQUE

a) Erreurs sur la mesure de c :

$$C_p = \frac{\Delta W}{\Delta T} = V \cdot c_h \times I_{ch} \times \Delta T \times \frac{1}{T_F - T_i}$$

Le courant de chauffage I_{ch} est connu en mesurant la tension aux bornes de la résistance étalon d'où :

$$I_{ch} = \frac{V_{ch}}{R_{et}} \quad \text{alors :}$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta R_{et}}{R_{et}} + 2 \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} + \frac{\Delta(T_F - T_i)}{T_F - T_i}$$

- ΔR_{et} provient de la définition de R_{et} et de sa variation avec la température $\frac{\Delta R_{et}}{R_{et}} < 10^{-4}$.

- $\frac{\Delta V}{V}$. Les tensions sont lues au potentiomètre P_{12} et connues à $2 \cdot 10^{-4}$ près. Deux causes d'imprécision viennent s'y ajouter. La résistance de chauffage bien qu'en constantan varie avec la température. Mais si l'on prend la précaution de mesurer cette valeur pour chaque point de chaleur spécifique, l'erreur résultante est négligeable. D'autre part, une partie de l'énergie de chauffage est dissipée dans les fils reliant la résistance de chauffage aux masses thermiques. Si l'on s'arrange pour que la résistance de ces fils soit au plus égale au 1/100 de la valeur de la résistance de chauffage, l'erreur systématique possible est négligeable.

- $\frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t}$ La durée de chauffage est mesurée au chronomètre Rochar

$$\frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} < 10^{-4}$$

- $\frac{\Delta(T_F - T_i)}{(T_F - T_i)}$. Nous avons étudié la définition de T. L'erreur sur $(T_F - T_i)$ proviendra de l'erreur sur le calcul de cette différence.

b) Erreurs dans le calcul de c

Erreur sur $(T_F - T_i)$. Nous avons vu qu'à partir des points d'étalonnage on déterminait à l'aide d'une calculatrice la loi $R(T)$ la plus probable. Les valeurs R_i et R_F correspondant aux températures T_i et T_F sont mesurées graphiquement sur les courbes d'échauffement.

$$R_i = \frac{1}{I_T} (V_0 + \frac{\lambda_i V_i}{T_i})$$

$$R_F = \frac{1}{I_T} (V_0 - \frac{\lambda_f V_f}{T_f})$$

$$\frac{\Delta(R_F - R_i)}{R_F - R_i} = 2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + 2 \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta I}{I} + 2 \frac{\Delta V}{V}$$

- λ et l sont des longueurs respectivement de 100 et 200 mm. On peut les apprécier à 0,5 mm près d'où $2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + 2 \frac{\Delta l}{l} = 1,5 \cdot 10^{-2}$.

- Les termes $\frac{\Delta I}{I}$ et $\frac{\Delta V}{V}$ sont négligeables devant les termes précédents. En somme, il y a deux causes d'erreurs principales sur $(T_F - T_i)$

a) L'imprécision sur la mesure de R, provenant du dépouillement graphique, qui entraîne : $\frac{\Delta(T_F - T_i)}{T_F - T_i} = \pm 10^{-2}$.

b) L'imprécision dans la détermination de la fonction $R(T)$ lors de l'étalonnage. L'écart entre la pente réelle et expérimentale de la courbe $R(T)$ donnera une erreur sur $(T_F - T_i)$. On peut estimer cette erreur : $\frac{\Delta(T_F - T_i)}{T_F - T_i} = 10^{-3}$.

A cette erreur aléatoire sur C viendrait s'ajouter différentes erreurs systématiques. $C_{\text{Molaire}} = (C_{\text{Brut}} - C_{\text{groupe de mesure}}) \times \frac{1}{M}$ où M est la fraction molaire.

- La masse de l'échantillon est connue à 10^{-3} g près. L'erreur résultant sur C est négligeable.

- Erreur sur la correction du groupe de mesure. Dans le cas le plus défavorable, c'est à dire aux plus hautes températures, la capacité calorifique du groupe de mesure représente 10 % de celle de l'échantillon. L'erreur sur C sera donc négligeable.

- Dans l'intervalle $(T_F - T_i)$, nous admettons que C varie linéairement avec T, il en résulte une erreur sur C. Nous avons vu (paragraphe 3 b) qu'en choisissant

$(T_F - T_i) = \frac{3T_M}{100}$ l'erreur sur C moyen est inférieure à 10^{-3} .

En conclusion, à la valeur d'un point de chaleur spécifique C_p à la température T, sont attachées deux erreurs :

- La première $\frac{\Delta C}{C} = \pm 10^{-2}$ provient du dépouillement graphique des courbes d'échauffement.

- La seconde $\frac{\Delta T}{T} < \pm 2 \cdot 10^{-3}$ a pour origine l'imprécision des étalonnages.

B/ RESISTIVITE ELECTRIQUE

L'ensemble cryogénique utilisé pour les mesures de chaleurs spécifiques est évidemment parfaitement adapté aux mesures de résistivité. La méthode utilisée est étroitement calquée sur celle que nous avons employée lors des étalonnages des résistances thermométriques. C'est la méthode des 4 fils.

Pour tenir compte des forces électromotrices parasites (inférieures à 3 μ V) on inverse le sens de parcours du courant dans l'échantillon.

Le porte-échantillon représenté figure 15, a été conçu de façon à réaliser de bons contacts électriques quelle que soit la température.

Lors d'une mesure, la stabilité de la température est contrôlée par l'enregistrement permanent d'une résistance thermométrique qui est en bon contact thermique avec l'échantillon.

De la mesure de la résistance on tire $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$. La précision sur ρ est limitée par la mesure des dimensions géométriques de l'échantillon. La distance entre les prises de tension est définie à 3 %. La section S est assez mal définie car il s'agit d'échantillons frittés.

- Mesure sous champ magnétique

Nous avons été amené à faire des mesures de résistivité sous champ magnétique. Nous avons utilisé une bobine supraconductrice donnant un champ de 30 K-oersteds pour un courant de 30 ampères. Le schéma du dispositif expérimental est indiqué figure 17.

C/ MISE EN PLACE DES ECHANTILLONS -- LA BOITE A GANTS --

Gd N et Dy N, comme d'ailleurs tous les nitrures de terres rares s'oxydent et s'hydrolysent très facilement. Ils sont fabriqués sous boîte à gants et conservés dans des ampoules de verre scellées⁽¹⁸⁾.

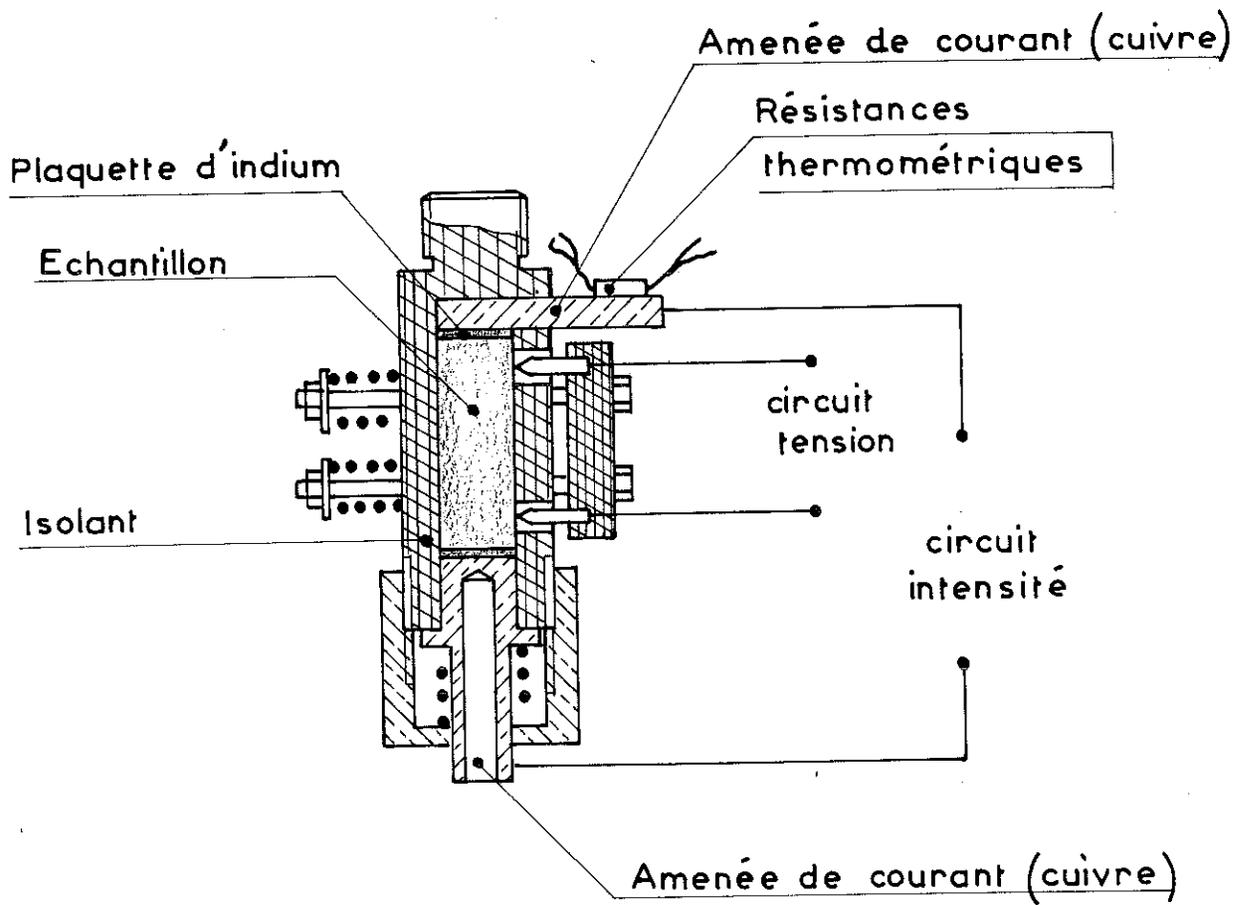


Fig: 15 Porte échantillon pour mesure de résistivité.

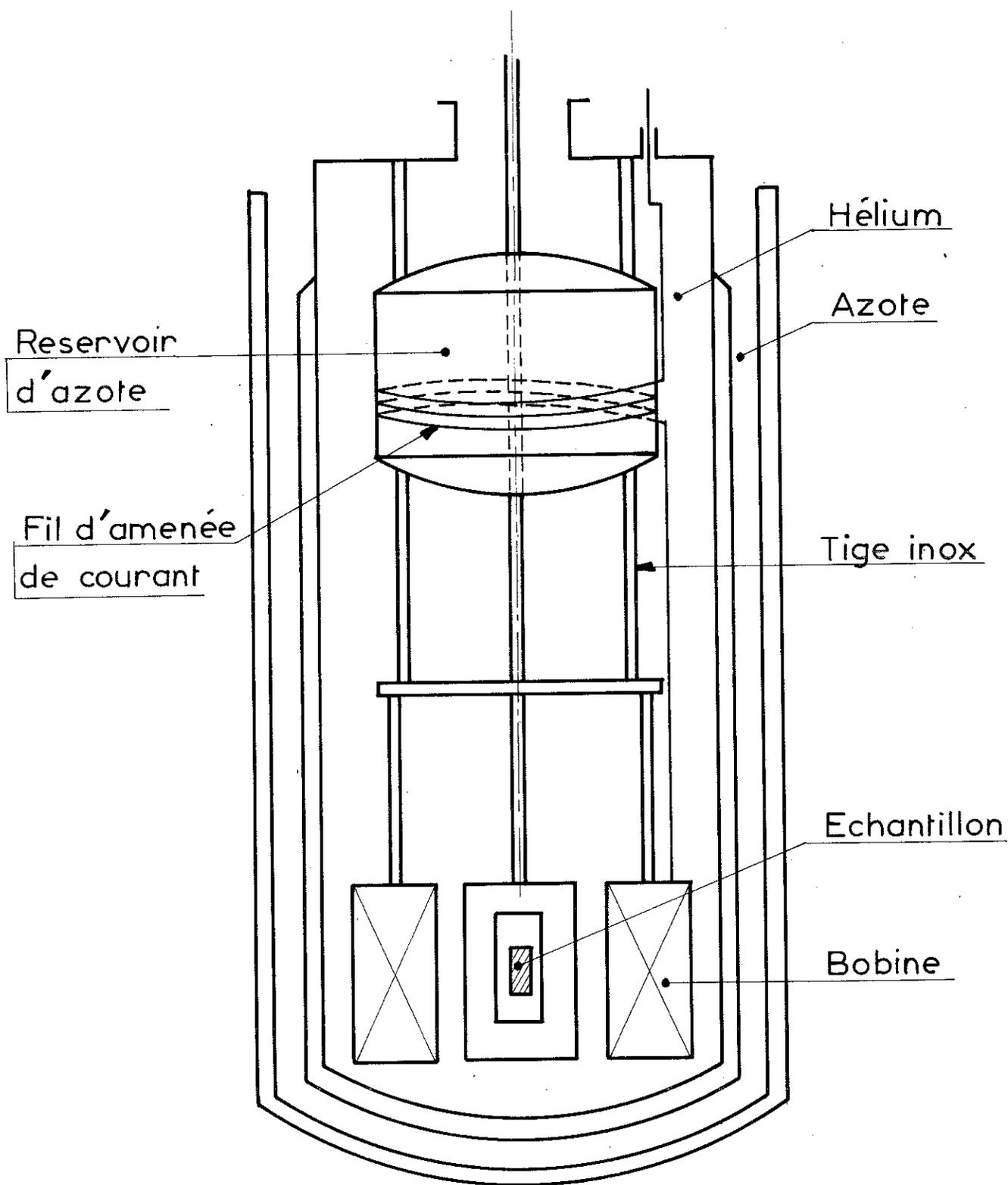


Fig: 17 Dispositif de mesure de la résistivité sous champ magnétique.

Nous avons utilisé un système étanche pour les mettre en place dans le calorimètre, à l'abri de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphérique. Une enceinte métallique démontable permet de mettre sous vide le calorimètre et les tuyaux qui y arrivent.

Autour de cette enceinte vient s'adapter une boîte à gants en plexiglass figure 16. Cette boîte est purgée de l'air qu'elle contient en gonflant à l'intérieur un ballon. Le ballon est dégonflé en admettant dans la boîte à gants de l'azote (R) desséché par passage dans un piège à la température de l'azote liquide. Nous procédons à 5 vidages et remplissages successifs. L'atmosphère de la boîte est en légère surpression. On la laisse alors en communication avec un piège à azote liquide pendant une vingtaine d'heures de façon à laisser diffuser vers celui-ci l'eau résiduelle retenue par les parois de la boîte et les gants.

On démonte, à l'intérieur de la boîte, l'enceinte métallique qui entoure le calorimètre. Il est alors accessible pour le montage et le démontage d'un échantillon.

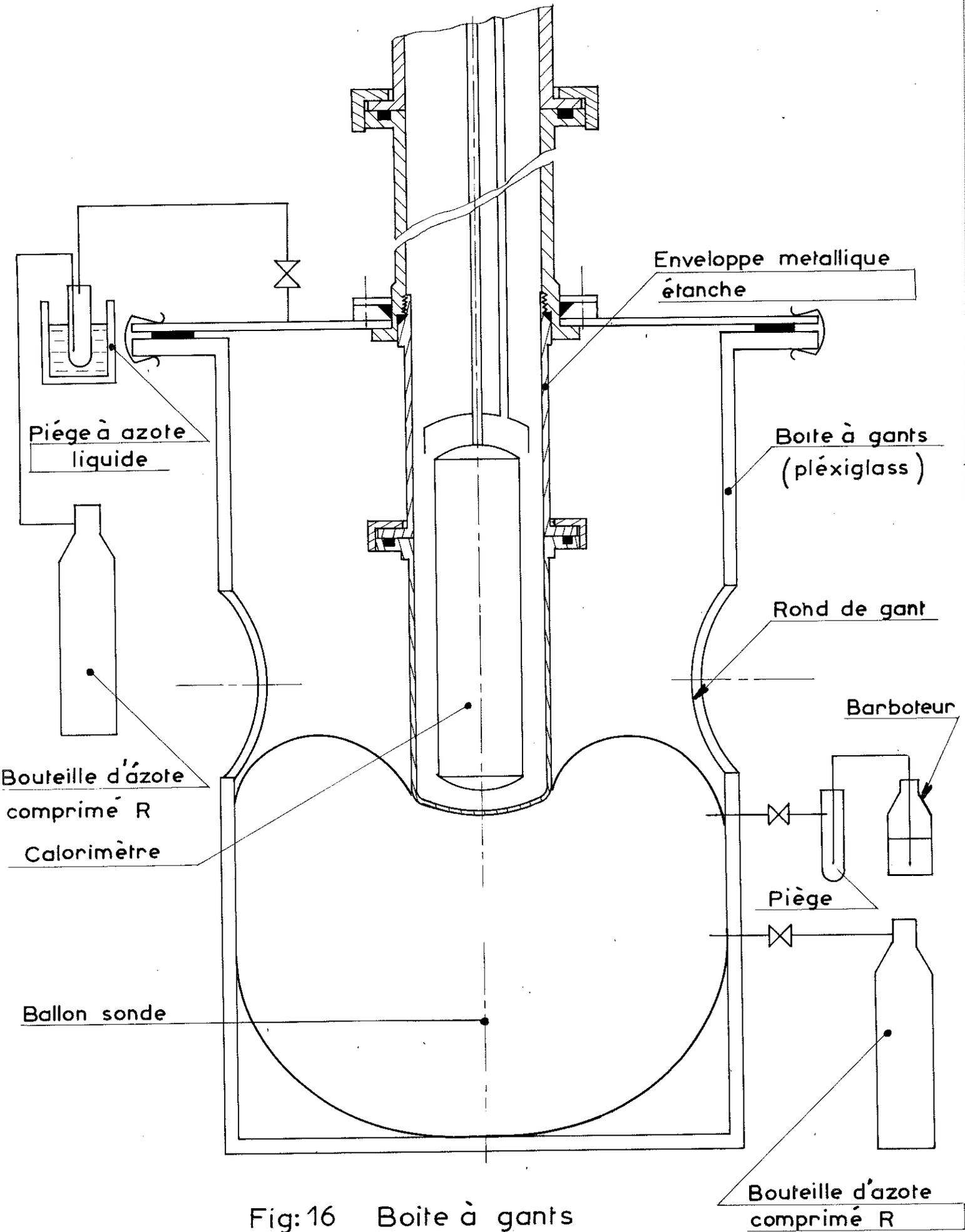


Fig:16 Boite à gants

CHAPITRE III -- ETUDE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DE Gd N et de Dy N

A/ INTRODUCTION

L'un des buts de notre étude est d'obtenir, à partir de mesures de chaleurs spécifiques, une estimation des effets du champ cristallin dans le nitrure de dysprosium. Les méthodes classiques de résonance électronique paramagnétique, en principe mieux adaptées à ce genre d'étude, sont difficilement praticables ici. La forte concentration des ions terres rares entraîne l'existence de trop grandes largeurs de raies. Quant aux méthodes d'absorption optique elles se heurtent à deux difficultés :

- d'une part les nitrures de terres rares sont conducteurs

- d'autre part, les chimistes n'ont pu obtenir, à ce jour, des monocristaux de taille suffisante.

La chaleur spécifique est sensible aux effets du champ cristallin car l'excitation thermique des différents sous-niveaux issus du multiplet fondamental de structure fine de l'ion terre rare donne une contribution supplémentaire sous la forme d'une anomalie de Schottky. Le problème essentiel est alors de séparer les différents termes qui contribuent à la chaleur spécifique : chaleur spécifique des électrons de conduction C_E , chaleur spécifique de réseau C_R , et chaleur spécifique magnétique C_M . Cette dernière provient à la fois de l'énergie qu'il faut fournir à basse température pour désordonner les moments magnétiques et de l'énergie qu'il faut fournir dans la région paramagnétique pour peupler les différents sous-niveaux de l'ion terre rare. En fait, C_M inclura toutes les contributions anormales à la chaleur spécifique.

Pour établir avec quelque sûreté une méthode de séparation de ces contributions il est nécessaire de connaître les chaleurs spécifiques de différents nitrures de comportements magnétiques distincts. Nous avons mesuré la chaleur spécifique de Gd N et de Dy N, et nous avons utilisé les résultats de A. Berton⁽¹⁹⁾ sur La N. Dans ce dernier composé, seuls les électrons et le réseau contribuent à la chaleur spécifique. Dans Gd N, l'ion terre rare est dans un état S donc insensible, au premier ordre, aux effets du champ cristallin. A des températures suffisamment grandes par rapport à la température de Curie paramagnétique T_C , la chaleur spécifique ne comporte plus que les termes C_E et C_R . En plus des renseignements que l'obtention de C_M nous apportera sur le comportement magnétique de ce composé, nous obtiendrons là un contrôle de validité de la méthode d'analyse adoptée. Cette méthode appliquée à Dy N permettra alors d'estimer le "splitting" total du multiplet fondamental $J = \frac{15}{2}$. Si ce "splitting" est faible, on ne trouvera à haute température une fois de plus que les contributions C_E et C_R . Par contre, si ce "splitting" est suffisamment grand pour qu'à T_C seuls les plus bas niveaux soient peuplés, l'excitation thermique des sous-niveaux supérieurs entraînera la persistance d'une contribution C_M bien au-delà de T_C .

2 - CHALEUR SPECIFIQUE DE Gd N

Des mesures magnétiques⁽³⁾ ont montré que Gd N est ferromagnétique, avec une température de Curie paramagnétique $T_C = 69^\circ\text{K}$. Le nombre effectif de magnétons de Bohr qui se déduit de la constante de Curie ($C_m = 7,87$ u.e.m.c.g.s.) est de 7,93, en excellent accord avec la valeur théorique de 7,94 qui correspond à l'état fondamental de l'ion Gd^{3+} ($S = 7/2$ $L = 0$). Dans l'état ordonné la valeur expérimentale du moment magnétique ($6,96 \pm 0,15 \mu_B$) est très voisine de celle de l'ion libre ($g_J J = 7 \mu_B$).

La courbe représentée figure 18 montre la variation de C_p en fonction de T entre 1,2 et 273°K. La transition magnétique est plus large que celle qui a été observée dans le Nd N⁽²⁰⁾. On peut vraisemblablement attribuer ce fait à la différence de stœchiométrie existant entre ces deux composés (Nd N_{0,97} et Gd N_{0,89}). Par contre, les mesures magnétiques au-dessus de 90°K n'ont pas permis de déceler la présence de gadolinium métallique à l'état libre. Compte tenu de la précision expérimentale, ces mesures seraient sensibles à la présence 1 % de gadolinium métallique à l'état libre dans notre échantillon.

a) Séparation des différentes contributions à la chaleur spécifique

$$\text{Nous avons vu que : } C = C_E + C_R + C_M$$

La connaissance de C_E et C_R déterminera C_M .

$$C_E = \gamma T \quad \text{où } \gamma = \frac{1}{3} \pi^2 K_B^2 N(E_F) v$$

K_B est la constante de Boltzmann, $N(E_F)$ la densité des états par unité de volume au niveau de Fermi et v le volume molaire.

A température suffisamment basse $C_R = \beta T^3$, où :

$$\beta = n \times \frac{464,4}{\theta_D^3} \quad (\text{en calories/mole } \cdot \text{K}^3)$$

n est le nombre d'atomes par molécule, θ_D la température de Debye.

b) Détermination de γ et β

Pour déterminer γ et β on se place dans une région de température où l'on a à la fois $T \ll \theta_D$ pour pouvoir écrire $C_R = \beta T^3$ et $T \ll T_c$ pour que le terme magnétique soit négligeable. On a alors $C = \gamma T + \beta T^3$; en portant $\frac{C}{T} = F(T^2)$, on obtiendra une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine γ . Malheureuse-

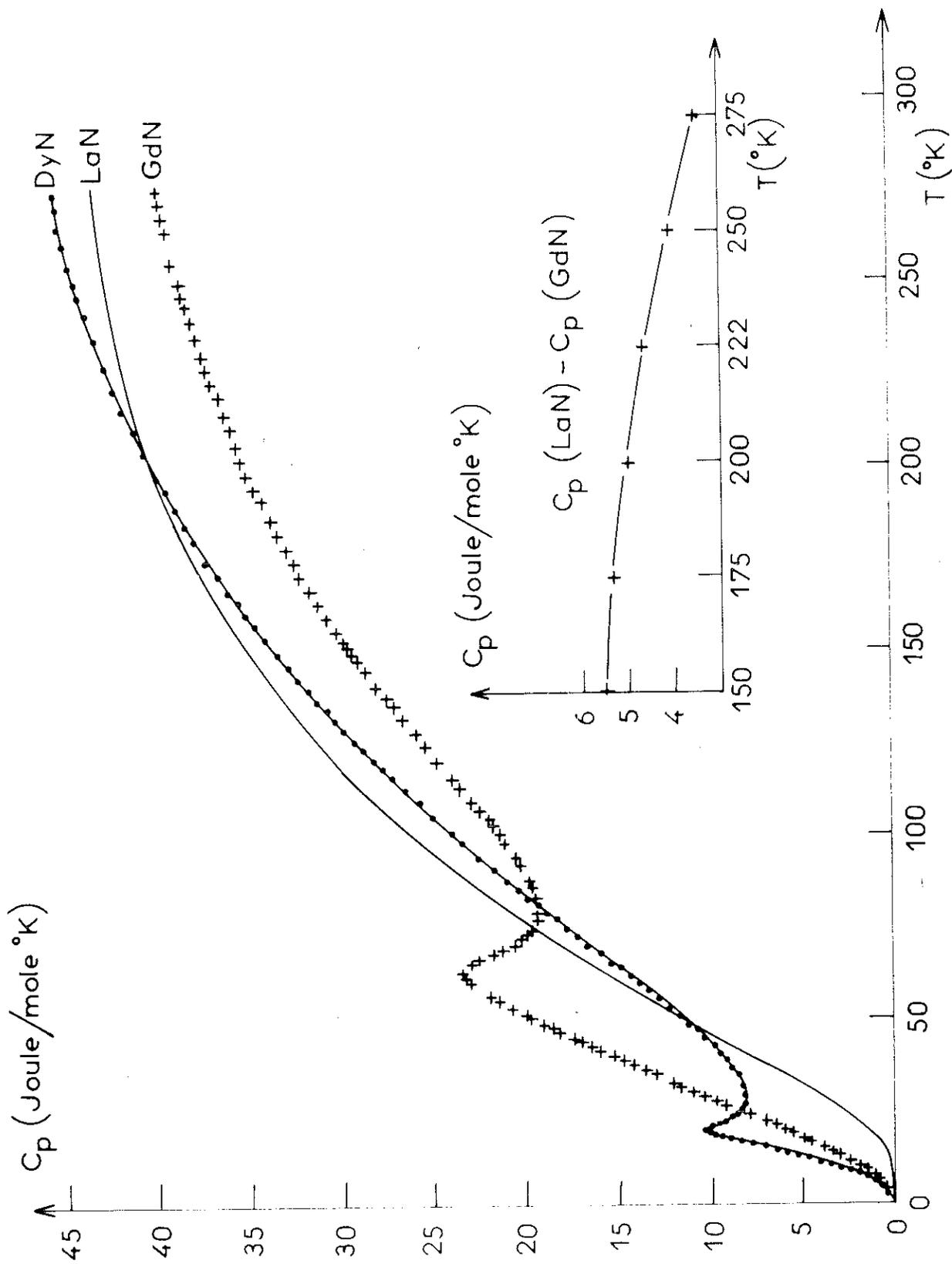


Fig:18 Chaleur spécifique de LaN, GdN, DyN.

ment la figure 23 montre qu'il existe aux températures de l'hélium liquide une anomalie de chaleur spécifique, qui interdit d'évaluer correctement γ et β , et que nous discuterons plus loin.

1) Evaluation de la contribution électronique
=====

Les nitrures de terres rares à l'exception de Yb N et Eu N sont tous de caractère métallique, avec des valeurs de résistivité assez voisines à la température ambiante.

On peut donc raisonnablement penser que leurs structures électroniques ne diffèrent guère, comme c'est le cas dans les métaux de terres rares, et que γ varie peu dans toute la série. En l'absence de tout autre renseignement nous supposons que $C_E(\text{La N}) = C_E(\text{Gd N})$. Si nous soustrayons $C_E(\text{La N})$ aux chaleurs spécifiques totales de Gd N et Dy N, seules restent les contributions C_R et C_M .

2) Evaluation de la contribution du réseau
=====

Nous donnons, figure 18, les courbes de chaleur spécifique de La N⁽¹⁹⁾, Gd N et Dy N. Nous avons également représenté $C_p(\text{La N}) - C_p(\text{Gd N})$ pour $T > 2 T_c(\text{Gd N})$ soit environ 150°K. A ces températures seules existent les contributions C_E et C_R . Il est clair que la différence $C(\text{La N}) - C(\text{Gd N})$ ne peut être attribuée à une variation du coefficient γ de chaleur spécifique électronique entre ces deux composés, car cette différence croîtrait alors avec la température. L'effet principal est dû aux variations de C_R et l'on ne peut pas espérer obtenir la contribution C_M avec une bonne précision en prenant $C_R(\text{Gd N}) = C_R(\text{La N})$. Par contre, nous écartons momentanément la comparaison des chaleurs spécifiques de La N et Dy N car nous ignorons encore si $C_M(\text{Dy N})$ est nulle à haute température.

Il faut aussi rejeter l'approximation simple de constante de forces, identique pour les différents nitrures qui conduirait à prendre la température de Debye proportionnelle à $M^{-1/2}$ où, pour chacun d'eux, M est la masse molaire. Dans cette hypothèse on aurait $C_R(\text{La N}) < C_R(\text{Gd N})$ ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux. En fait θ_D augmente avec le numéro atomique par suite de la diminution de la maille du réseau. Et nous sommes très vraisemblablement dans une situation analogue à celle que l'on rencontre dans les métaux de terres rares⁽²¹⁾.

Nous allons chercher si la contribution du réseau à la chaleur spécifique et à l'entropie obéit à une loi des états correspondants. C'est à dire, si l'on peut écrire :

$$S_R(T) = \theta(T/\theta)$$

$$C_R(T) = \frac{T}{\theta} \theta'(\frac{T}{\theta})$$

où θ est une même fonction pour une série de composés isomorphes et θ une température caractéristique de chacun d'eux.

Soit $S(\text{Gd N}, T)$ l'entropie du nitrure de gadolinium diminuée de $S_E(\text{Gd N}, T)$ l'entropie due aux électrons de conduction avec $S_E(\text{Gd N}, T) = S_E(\text{La N}, T)$. L'entropie du réseau sera donnée par :

$$S^*(\text{Gd N}, T) = S(\text{Gd N}, T) - R \text{Log}(2S + 1) \quad (1)$$

pourvu que le désordre de spins soit total.

A une température T où l'entropie magnétique n'est pas complètement excitée, donc inférieure à $R \text{Log}(2S + 1)$, $S^*(\text{Gd N}, T)$ calculé avec la formule (1) est inférieur à

l'entropie réelle du réseau à cette température T. A partir des courbes données figure 19 on peut déterminer, pour chaque température T, la température T' pour laquelle

$$S(\text{La N}, T') = S^*(\text{Gd N}, T)$$

Posons :

$$r_S(\text{Gd N}) = \frac{T}{T'}$$

De la même façon, si C_p représente la chaleur spécifique totale diminuée de la contribution électronique, on peut déterminer graphiquement la température T" pour laquelle :

$$C_p(\text{La N}, T'') = C_p(\text{Gd N}, T)$$

Soit :

$$\frac{T}{T''} = r_C(\text{Gd N}, T)$$

Si le principe des états correspondants est vérifié $r_C(\text{Gd N}, T)$ et $r_S(\text{Gd N}, T)$ doivent tendre vers une valeur commune indépendante de T, quand T est suffisamment grand pour que le désordre magnétique de Gd N soit complet. On doit donc avoir :

$$r_S(\text{Gd N}, T) = r_C(\text{Gd N}, T) = \frac{\theta_D(\text{Gd N})}{\theta_D(\text{La N})}$$

La figure 20 donne l'évolution de ces deux quotients en fonction de T.

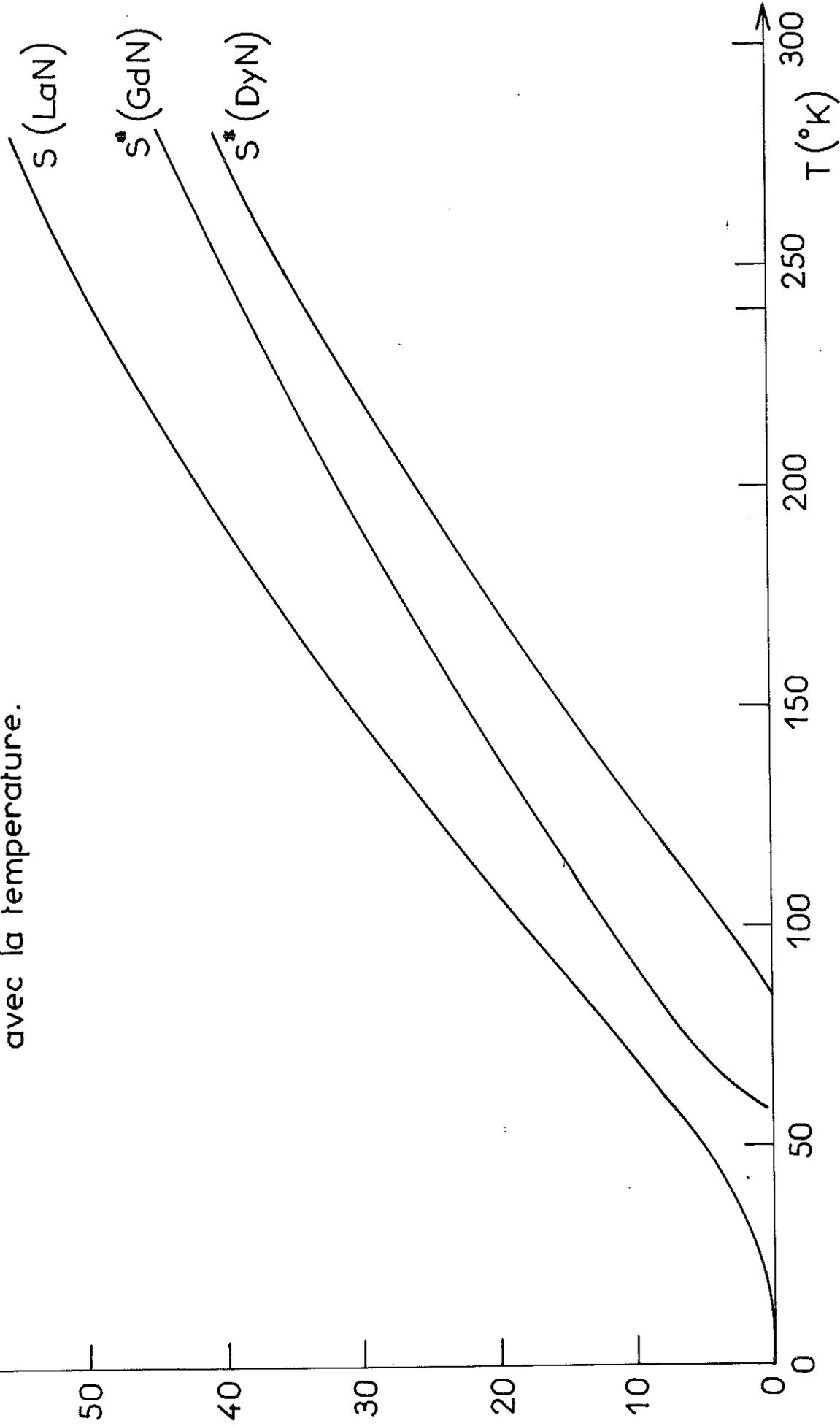
On trouve $r_S(\text{Gd N}, T) = r_C(\text{Gd N}, T) = 1,30$ pour $140^\circ\text{K} < T < 230^\circ\text{K}$:

- Pour $T < 140^\circ\text{K}$ $r_S(\text{Gd N}, T)$ décroît avec T car l'entropie magnétique n'a pas atteint sa valeur limite $R \log(2S + 1)$. Simultanément $r_C(\text{Gd N}, T)$ croît car $C_M(\text{Gd N}, T)$ n'est plus identiquement nul.

- Pour $T > 230^\circ\text{K}$, l'écart observé sur r_C peut être attribué à l'imprécision attachée à sa détermination. En effet, à haute température la pente des courbes $C_p(T)$ décroît très

ΔS (Joule/mole $^{\circ}$ K)

Fig: 19 Evolution de S (LaN), S^* (DyN), S^* (GdN) avec la température.



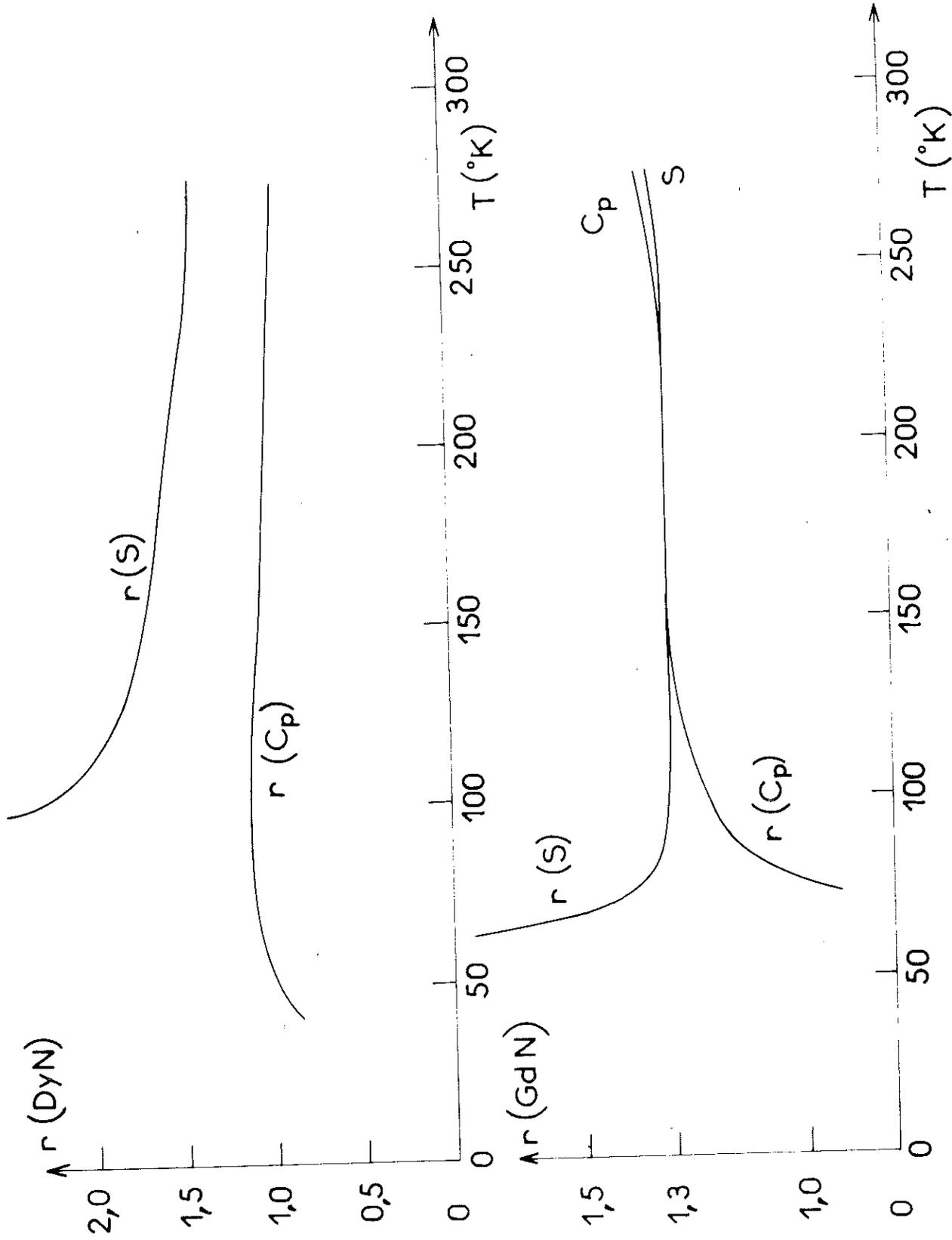


Fig 20 Evolution de $r(Cp)$ et $r(S)$ pour DyN et GdN en fonction de T

rapidement pour tendre vers zéro quand C_p atteint la limite de Dulong et Petit. L'erreur que l'on commet sur la détermination de T' et T augmente fortement, d'où l'imprécision sur r_C . Par contre l'erreur sur r_S n'augmente pas aussi rapidement à haute température puisque la fonction entropie est une fonction toujours croissante.

Remarquons toutefois que des mesures de chaleurs spécifiques sur Nb C ont montré⁽²²⁾ qu'à haute température la chaleur spécifique augmente quand la stoechiométrie s'améliore. Rappelons que notre échantillon Gd N est moins stoechiométrique que l'échantillon La N ($Gd N_{0,89}$, $La N_{0,97}$). Ceci peut contribuer à l'écart observé sur $r_C(Gd N, T)$ à haute température.

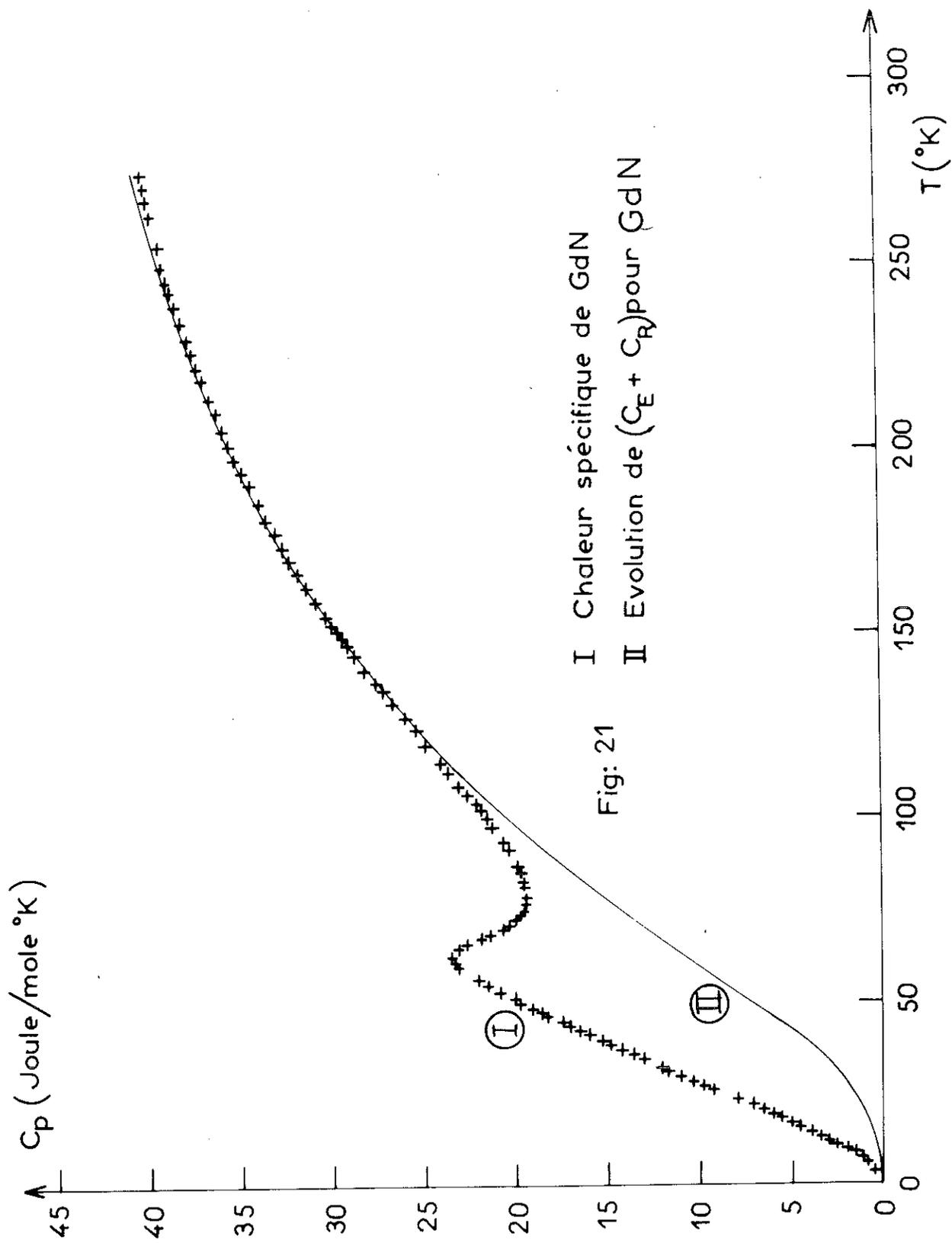
En résumé, pour déterminer la chaleur spécifique du réseau, nous procédons de la façon suivante : à partir de $S^*(Gd N, T)$ et $S(La N, T)$ on détermine $r_S(Gd N, T)$; les courbes $C_p(Gd N, T)$ et $C_p(La N, T)$ serviront à déterminer $r_C(Gd N, T)$. Si r est la valeur limite commune, égale au rapport des températures de Debye de Gd N et de La N, la chaleur spécifique du réseau Gd N à la température T correspond à la chaleur spécifique du réseau de La N à la température $\frac{T}{r}$.

D'où :

$$C_M(Gd N, T) = C(Gd N, T) - C_R(La N, \frac{T}{r})$$

Sur la figure 21 nous représentons la chaleur spécifique totale de Gd N et d'autre part la chaleur spécifique de réseau calculée et augmentée de $C_E(La N)$.

La validité de cette méthode doit trouver sa pleine justification dans l'étude de la contribution magnétique $C_M(Gd N, T)$ qu'elle permet d'obtenir.



I Chaleur spécifique de GdN
 II Evolution de $(C_E + C_R)$ pour GdN

Fig: 21

C/ ETUDE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE MAGNETIQUE :

L'évolution de la chaleur spécifique magnétique du Gd N est donnée figure 22. A partir de cette courbe on peut calculer l'accroissement d'entropie quand le système passe de l'état ordonné à l'état désordonné. On sait que cette entropie magnétique est $S_M = R \text{Log}(2S + 1)$. Par intégration graphique directe nous trouvons $\Delta S = 2,09 R \pm 0,2$ alors que : $R \text{Log}(2S + 1) = R \text{Log} 8 = 2,08 R$; l'accord est donc très satisfaisant. On calcule aussi la quantité $\int_0^\infty C_M dT$ qui est l'aire comprise sous la courbe $C_M(T)$. C'est l'énergie E_M nécessaire pour désordonner le système de spins. Si on écrit l'énergie d'échange entre plus proches voisins sous la forme :

$E_{ex}(i J) = -2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ où J est l'intégrale d'échange et \vec{S}_i, \vec{S}_j les spins des atomes i et J , Van Vleck a montré que $E_M = N Z S^2 |J|$ où Z est le nombre de plus proches voisins d'un atome donné.

Alors :
$$\frac{J}{k_B} = \frac{E_M}{R Z S^2} \quad (1)$$

Ici $Z = 12, S = \frac{7}{2}$, par intégration on obtient $E_M = 700 \pm 30$ Joules. On en tire : $\frac{J}{k_B} = 0,57 \pm 0,03^\circ K$

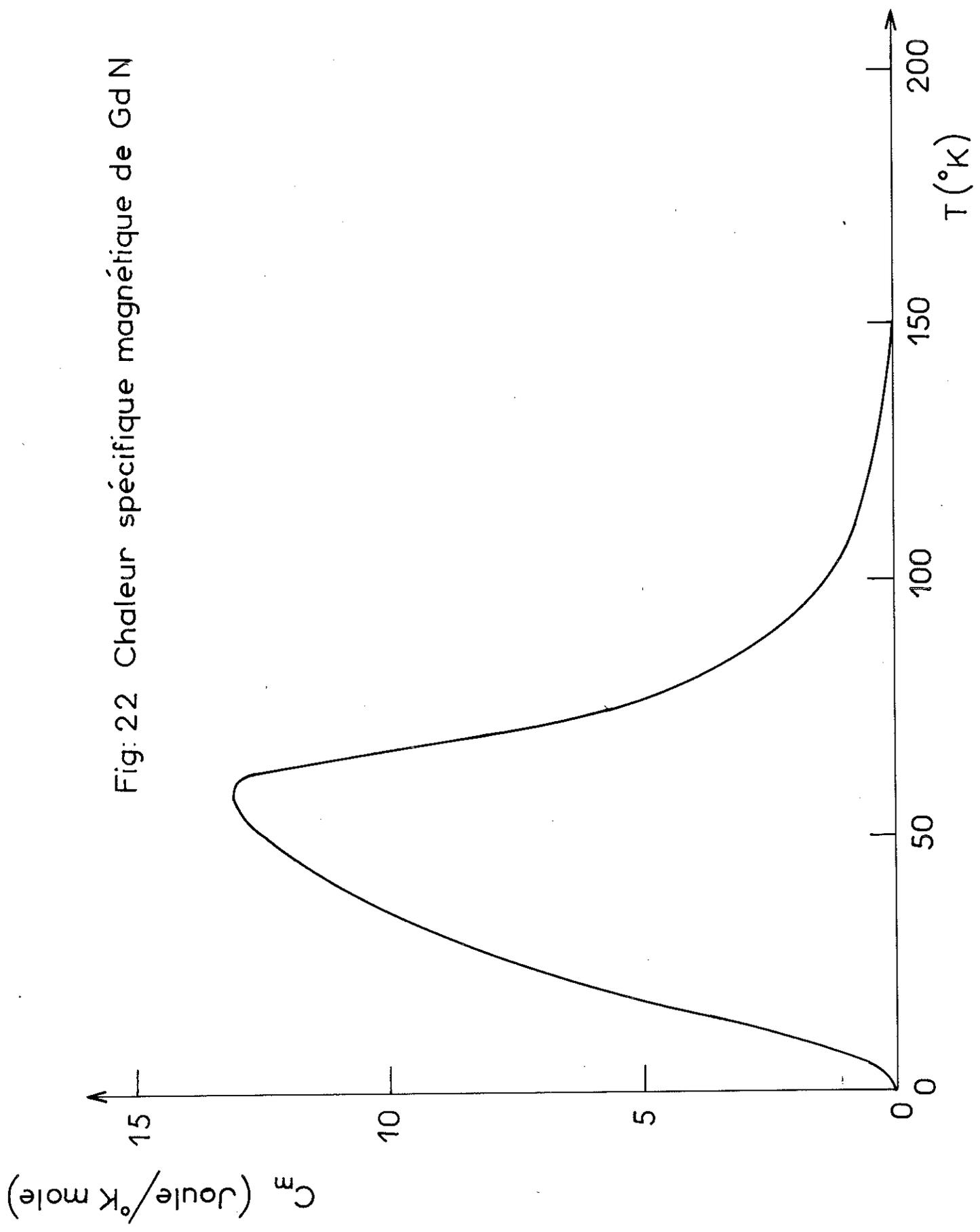
Par ailleurs la théorie du champ moléculaire donne :

$$\frac{J}{k_B} = \frac{3(T_c)_{para}}{2Z S(S+1)} \quad (2)$$

Soit avec $(T_c)_{para} = 69^\circ K$ $\frac{J}{k_B} = 0,55^\circ K$.

Enfin, en combinant (1) et (2) on obtient $\frac{E_M}{RT_c} = \frac{3S}{2(S+1)}$. La valeur expérimentale $\frac{E_M}{RT_c}$ est de 1,2 alors que la valeur théorique est de 1,17. Remarquons que, si l'on tient compte de l'ordre

Fig: 22 Chaleur spécifique magnétique de GdN



à courte distance, la valeur théorique de $\frac{E_M}{RT_C}$ peut augmenter sensiblement⁽²³⁾.

L'ensemble de ces résultats constitue à posteriori une solide justification de la méthode adoptée pour séparer les différentes contributions à la chaleur spécifique.

1) Etude de C_M pour $T > T_C$
 =====C

Pour des températures supérieures à $1,5 T_C$, Opechowski a montré⁽²⁴⁾ que :

$$\frac{C_M T^2}{R} = 2Z S^2 (S + 1)^2 \frac{J^2}{3K^2}$$

soit ici environ 5 000 Joules/Mole ($^{\circ}K$)². On pourrait espérer vérifier cette formule pour $T > 100^{\circ}K$. Mais dès $100^{\circ}K$

$(C_M)_{théorique} = 0,5 \text{ J/mole}^{\circ}K$ alors que l'erreur expérimentale sur C_M . $\Delta(C_M) = \Delta(C_{Gd N}) + \Delta(C_{La N})$ atteint $0,4 \text{ J/mole}^{\circ}K$

pour : $\frac{\Delta C(Gd N)}{C(Gd N)} = \frac{\Delta C(La N)}{C(La N)} = 1 \%$. Il est donc exclu d'obtenir

ainsi une nouvelle estimation de l'intégrale d'échange.

2) Etude de C_M pour $T < T_C$
 =====C

Nous avons vu qu'aux plus basses températures la chaleur spécifique de Gd N présente une anomalie marquée (figure 23).

On peut éliminer successivement une contribution nucléaire à la chaleur spécifique et un effet du champ cristallin. En effet :

a) Couplage hyperfin

Dans le gadolinium naturel deux isotopes le Gd¹⁵⁵ et le Gd¹⁵⁷ de spins 7/2 ont respectivement des moments nucléaires

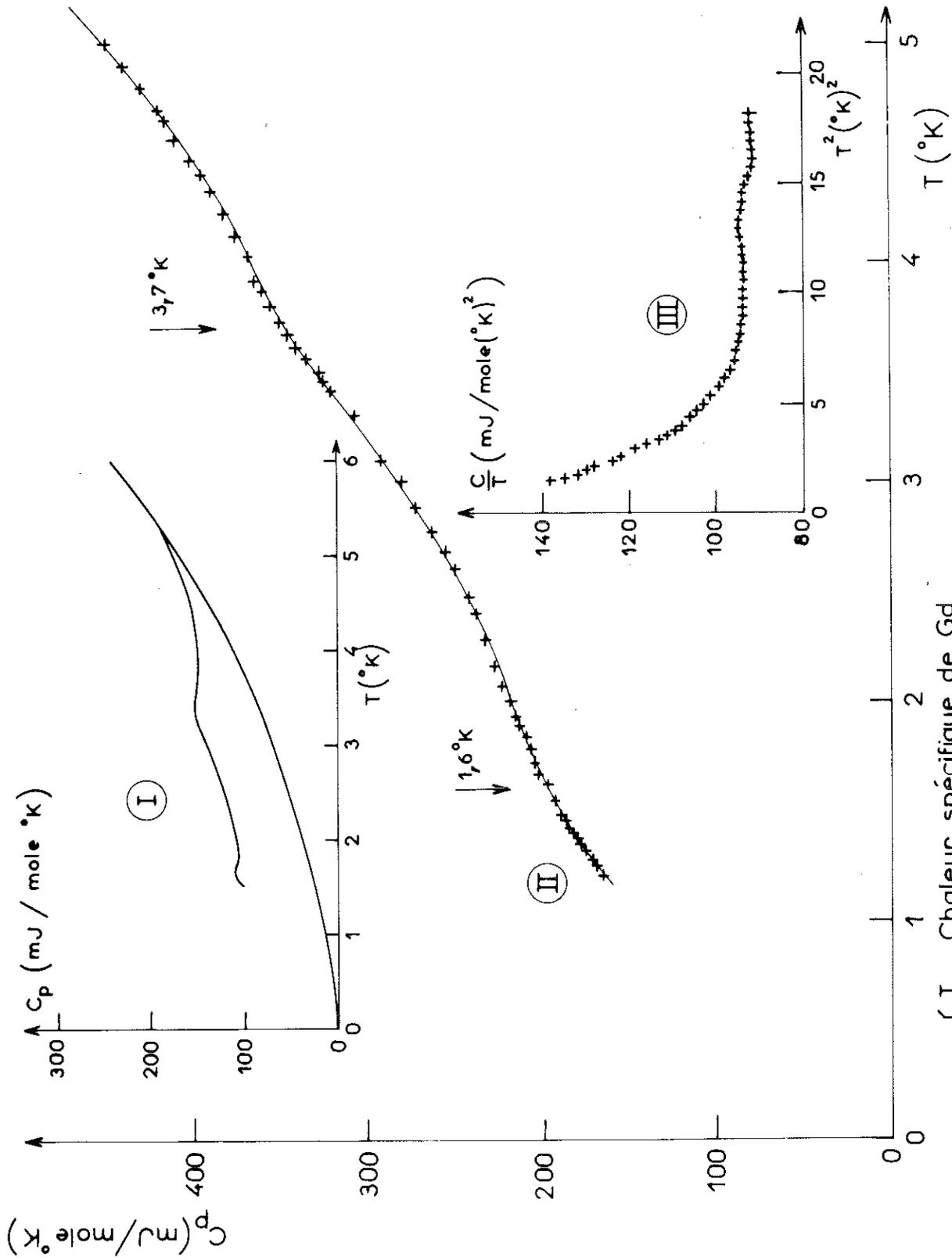


Fig:23 { I Chaleur spécifique de Gd
 II Chaleur spécifique de GdN
 III $C/T = f(T)^2$ pour GdN

de $0,24$ et $0,32 \mu_N$ où $\mu_N = \frac{eh}{4\pi mc}$ est le magnéton nucléaire, m étant la masse du proton. La résonance nucléaire de ces deux isotopes a été observée par Boyd et Gambino⁽⁶⁾ dans Gd N ordonné. A 2°K les fréquences de résonance sont respectivement pour Gd^{155} de $44,2 \text{ Mc/s}$ et de $58,7 \text{ Mc/s}$ pour Gd^{157} . Ces expériences n'ont pas permis de déceler les effets d'une interaction quadrupolaire que l'on estime en conséquence inférieure à 300 Kc/s . L'interaction hyperfine est de l'ordre de 370 Koe et aurait une contribution négligeable à la chaleur spécifique dans le domaine de températures que nous avons exploré.

b) Influence du champ cristallin

L'ion gadolinium ($8S_{7/2}$) n'a pas de dégénérescence orbitale et au premier ordre le champ cristallin ne lèvera pas la dégénérescence d'ordre 8 du fondamental. Cependant, on a mis en évidence de faibles "splitting" du niveau fondamental de Gd^{3+} dans quelques composés, soit par des mesures de résonance⁽²⁵⁾, soit par des mesures de chaleurs spécifiques.

Wybourne⁽²⁵⁾ (1966) a passé en revue huit mécanismes différents responsables d'un tel "splitting", sans parvenir toutefois à un accord convenable entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Il en résulterait une décomposition du fondamental en deux doublets séparés par un quadruplet. La séparation de ces différents sous-niveaux observée expérimentalement est de l'ordre de 1°K . Mais dans le cas de Gd N qui est ferromagnétique ($T_c = 69^\circ\text{K}$), la dégénérescence d'ordre 8 du fondamental est levée à basse température sous l'effet du champ d'échange. Et ces effets du second ordre dus au champ cristallin ne semblent pas devoir intervenir.

c) Présence d'oxyde

Dans le gadolinium métallique les expériences de Crane⁽²⁶⁾ d'une part, et de Lounasmaa^(27, 28) d'autre part, ont mis en évidence deux anomalies de chaleur spécifique dont les maxima se trouvent respectivement à 1,6°K et 3,7°K. Ces anomalies sont attribuées à la présence d'oxyde. La figure 23 montre de façon frappante que les anomalies que nous avons observées dans le nitrure sont de même type que celles qui ont été trouvées dans le métal. Il est donc très vraisemblable de les attribuer elles aussi à la présence d'oxyde. Notons d'ailleurs qu'en extrapolant jusqu'à une température nulle, la courbe $\frac{C(T)}{T}$, des considérations grossières d'entropie permettent d'estimer à 1 % la proportion en poids d'oxyde de gadolinium dans notre échantillon.

REMARQUE : Dans l'analyse précédente, nous avons confondu C_p et C_v . Si C_p est accessible à l'expérience directe, seul C_v peut être calculé théoriquement. C_p est relié à C_v par :

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 T v}{k}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p$$

$$k = - \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp} \right)_T$$

v = volume molaire

dans le cas de Gd N, $k = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/cm}^2\text{)}^{-1}$ (29)
 $\alpha = 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ (42) d'où $\frac{C_p - C_v}{C_p} = 0,5 \cdot 10^{-2}$. Cette différence est inférieure à la dispersion expérimentale $\left(\frac{\Delta(C_p)}{C_p} \right) = 10^{-2}$.
 Ce qui justifie l'identification que nous avons faite de C_p et C_v .

2 - CHALEUR SPECIFIQUE DE Du_N

La courbe représentée figure 18 donne la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température. Elle présente une anomalie au point de transition magnétique semblable

à celle de Gd N. A basse température, la contribution magnétique à la chaleur spécifique est encore importante ainsi à 4°K, $C_{DyN} = 535$ mJ/mole (°K) alors que $C_{LaN} = 15$ mJ/mole (°K). Dans ces conditions, la détermination directe du coefficient γ de la chaleur spécifique électronique et de Θ_D est impossible. Nous admettons, comme dans le cas de Gd N, que la contribution électronique à la chaleur spécifique de Dy N est sensiblement égale à celle de La N. Pour ce qui est du réseau, nous avons calculé pour Dy N $r_C(Dy N, T)$ et $r_S(Dy N, T)$ selon la méthode utilisée pour Gd N. A haute température, (figure 20), ces rapports ne sont ni égaux, ni indépendants de T. On peut attribuer ce comportement à deux raisons : soit que l'on mette en cause le principe des états correspondants, soit qu'aux plus hautes températures atteintes la chaleur spécifique magnétique C_M ne soit pas nulle et que nous ayons encore superposition des trois contributions C_E , C_R et C_M . Les résultats obtenus pour Gd N tendent à trouver qu'en première approximation du moins, l'utilisation du principe des états correspondants est justifiée. Ajoutons que des expériences ultérieures faites par A. Berton⁽¹⁹⁾ ont permis d'en obtenir une nouvelle confirmation. Comme $r_S(Dy N, T)$ varie peu avec la température pour T supérieur à 230°K, on peut raisonnablement admettre que dans cette région de température, la contribution magnétique à l'entropie ne constitue plus qu'une faible fraction de l'entropie totale. $r_S(Dy N, T)$ a donc presque atteint sa valeur limite que nous pouvons estimer égale à 1,40. Notons cependant qu'il est impossible à ce stade de définir la précision qui est attachée à cette quantité. L'étude de l'entropie magnétique va nous permettre d'éclaircir ce point.

a) Obtention de r :

Pour une valeur de r donnée, on calcule la contribution du réseau à la chaleur spécifique et de la valeur expérimentale, on déduit la contribution magnétique attachée à cette valeur particulière de r. Figure 24, nous donnons la variation

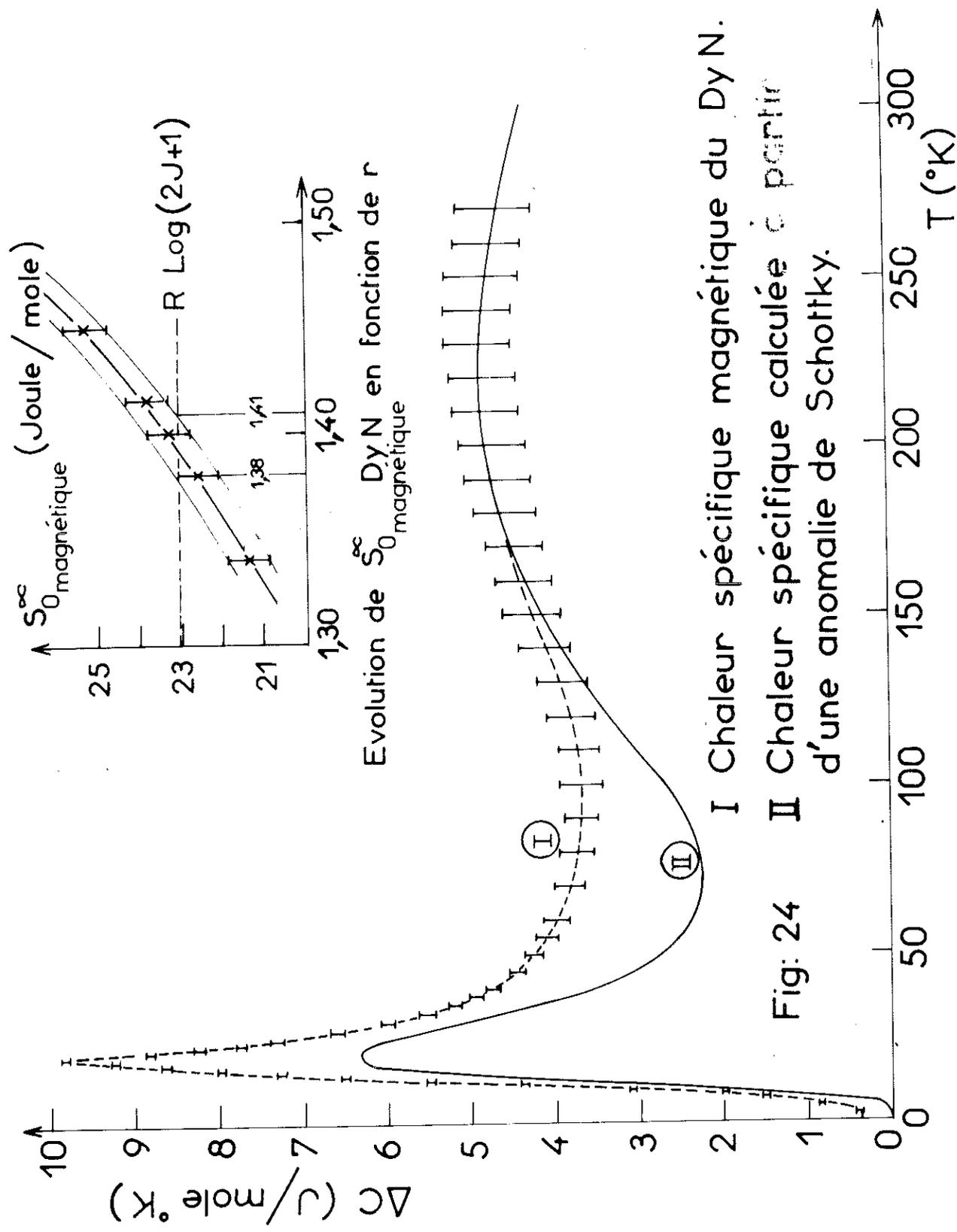


Fig: 24 I Chaleur spécifique magnétique du DyN.
 II Chaleur spécifique calculée à partir d'une anomalie de Schottky.

avec la température de la contribution magnétique C_M que l'on obtient pour $r = 1,40$.

A température infinie, l'entropie magnétique $S_{\text{mag}}(\infty)$ doit être égale à la valeur théorique $R \text{Log}(2J + 1)$. L'état fondamental de l'ion Dy^{3+} est un état $J = \frac{15}{2}$, on doit donc avoir $S_{\text{mag}}(\infty) = R \text{Log} 16 = 2,77 R$.

$\frac{C_M(T)}{T}$ Nous avons tracé pour diverses valeurs de r les courbes que l'on peut assez facilement extrapoler jusqu'à zéro vers les hautes températures. De ce réseau de courbes on tire les valeurs $S_{\text{mag}}(\infty)$ qui correspondent aux différents r choisis. Sur la figure 24, nous avons représenté l'évolution avec r de $S_{\text{mag}}(\infty)$. On constate qu'à la précision que l'on peut attendre d'une telle méthode graphique la valeur théorique $R \text{Log}(2J + 1)$ est effectivement atteinte si : $1,38 < r < 1,41$. En conséquence, nous avons : $r = 1,40 \pm 0,02$. La contribution magnétique C_M que l'on obtient alors est représentée figure 24. Nous y avons fait figurer l'amplitude de l'incertitude due, d'une part à la dispersion expérimentale et, d'autre part à l'imprécision de r . C'est à partir de cette contribution C_M que nous allons chercher à estimer les paramètres du champ cristallin.

b) Le champ cristallin

Les ions magnétiques voient la dégénérescence spatiale de leurs moments angulaires, levée sous l'effet du champ électrostatique dû aux charges des ions environnants. Lea, Leask et Wolf⁽³⁰⁾ ont étudié l'influence du champ cristallin sur le multiplet fondamental des ions terres rares quand ils sont placés dans un environnement à symétrie cubique et en particulier pour un site octaédrique, ce qui est le cas des nitrures de terres rares. Cette étude nous donne les valeurs des énergies des différents sous-niveaux, leurs multiplicités et les vecteurs propres correspondants. Ces différentes quantités sont fonction

d'un paramètre x , qui fixe l'importance relative des termes du quatrième ordre ($A_0^4 \langle r^4 \rangle$) et du sixième ordre ($A_0^6 \langle r^6 \rangle$) dans le développement de l'hamiltonien cristallin. Pour $x = \pm 1$, les termes du sixième ordre sont négligeables devant ceux du quatrième ordre ; pour $x = 0$, la situation est inversée. La valeur de x constitue une des inconnues de notre problème. La seconde inconnue, w , est un facteur d'échelle qui donne l'écart total des sous-niveaux extrêmes. Si $Dy N$ ne s'ordonnait pas à basse température la contribution C_M serait représentée par une anomalie de Schottky due aux peuplements de ces différents sous-niveaux. En fait, il n'en sera ainsi que dans la région paramagnétique donc à une température suffisamment haute. Par contre, dans la région ordonnée, le champ d'échange lève les dégénérescences résiduelles et le schéma des sous-niveaux peut être assez fortement modifié. Nous avons donc cherché à représenter dans la région paramagnétique le terme C_M par une contribution de type Schottky en utilisant le diagramme de Lea, Leask et Wolf (figure 25). La chaleur spécifique associée à un effet Schottky pour différents niveaux d'énergie E_0, E_1, \dots, E_j , de multiplicité $g_0, g_1, g_j \dots$ est :

$$C = \frac{1}{RT^2} \left[\frac{\sum E_j^2 g_j e^{-E_j/RT}}{\sum g_j e^{-E_j/RT}} - \left[\frac{\sum E_j g_j e^{-E_j/RT}}{\sum g_j e^{-E_j/RT}} \right]^2 \right]$$

Nous avons tracé les courbes de chaleur spécifique correspondant à différentes valeurs de x et de w , et nous avons obtenu un accord satisfaisant à haute température, entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour $x = -0,8 \pm 0,1$ et $w = 750 \pm 50^\circ K$. Comme il est normal, (fig. 24), les deux courbes se séparent à basse température mais l'écart observé doit satisfaire à une condition importante. En effet, l'entropie associée à une anomalie de Schottky est : $R \text{ Log } \sum_{i=0}^{i=n} \frac{g_i}{g_0}$, g_0 étant naturellement

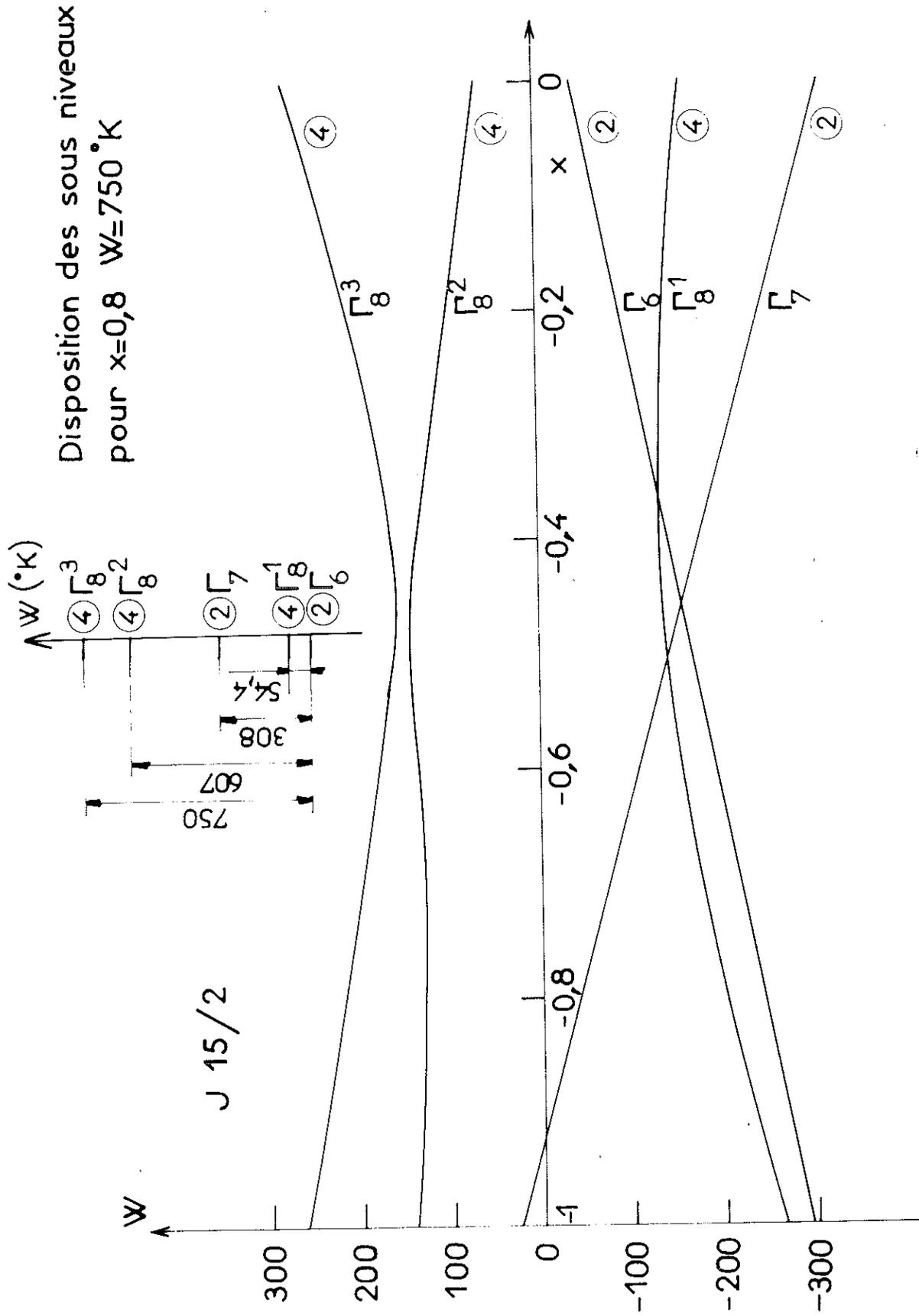


Fig:25 Effet du champ cristallin sur le multiplet fondamental de l'ion Dy^{3+} . Evolution des niveaux d'énergie W en fonction du paramètre x .

la multiplicité du niveau le plus bas. Dans notre cas, $g_0 = 2$, l'entropie correspondant à l'anomalie de Schottky calculée est $R \text{ Log } \frac{(2J + 1)}{2}$ ce qui représente une différence de $R \text{ Log } 2$ par rapport à la valeur expérimentale. Pour être correct, l'ajustement que nous avons réalisé entre les chaleurs spécifiques expérimentales et calculées doit être tel que la différence d'entropie qui correspond à ces deux courbes se retrouve entièrement dans la région des basses températures. Par intégration graphique, nous avons trouvé une différence $\Delta S = 0,72 R$ alors que : $R \text{ Log } 2 = 0,69 R$.

De l'ensemble de ces résultats se dégage donc une certaine cohérence qui permet d'accorder confiance à la valeur obtenue pour le "splitting" du champ cristallin. Il ne faut cependant pas oublier que notre méthode de calcul repose sur deux hypothèses fondamentales :

a) On a supposé que la chaleur spécifique électronique est la même dans les différents nitrures. Mais quand bien même cette hypothèse se révélerait fautive, il n'en résulterait que des corrections mineures pour l'évaluation que nous avons faite.

b) On a admis la validité du principe des états correspondants pour évaluer la contribution du réseau. Avec cette seule hypothèse, on réalise nettement que la totalité de l'entropie magnétique ne pourrait être excitée à 300°K . Ce qui constitue une preuve assez solide de l'importance des effets du champ cristallin. De toutes manières, la variation de la chaleur spécifique de Dy N aux plus hautes températures se distingue suffisamment de celle de La N et Gd N pour qu'on puisse affirmer l'importance du champ cristallin. Nos mesures confirment donc les hypothèses avancées par Trammel.

Mais on obtient une justification plus solide de nos conclusions à partir des résultats obtenus par Cooper dans le cas de $Tm N$. Par des mesures de résonance électronique il a montré que, dans ce composé, x est compris entre $-0,98$ et -1 et que le "splitting" total du champ cristallin est compris entre 700 et $1000^\circ K$. L'imprécision sur cette dernière quantité est imputable à la difficulté de la mesure de l'intensité de la raie observée. Si l'on admet que le coefficient $A_0^4 \langle r_4 \rangle$ dans l'hamiltonien de champ cristallin varie peu pour une série de composés isomorphes, les calculs de Lea, Leask et Wolf permettent alors de déduire le "splitting" qui en résulterait pour $Dy N$. On trouve $750 \pm 100^\circ K$ en très bon accord avec nos résultats.

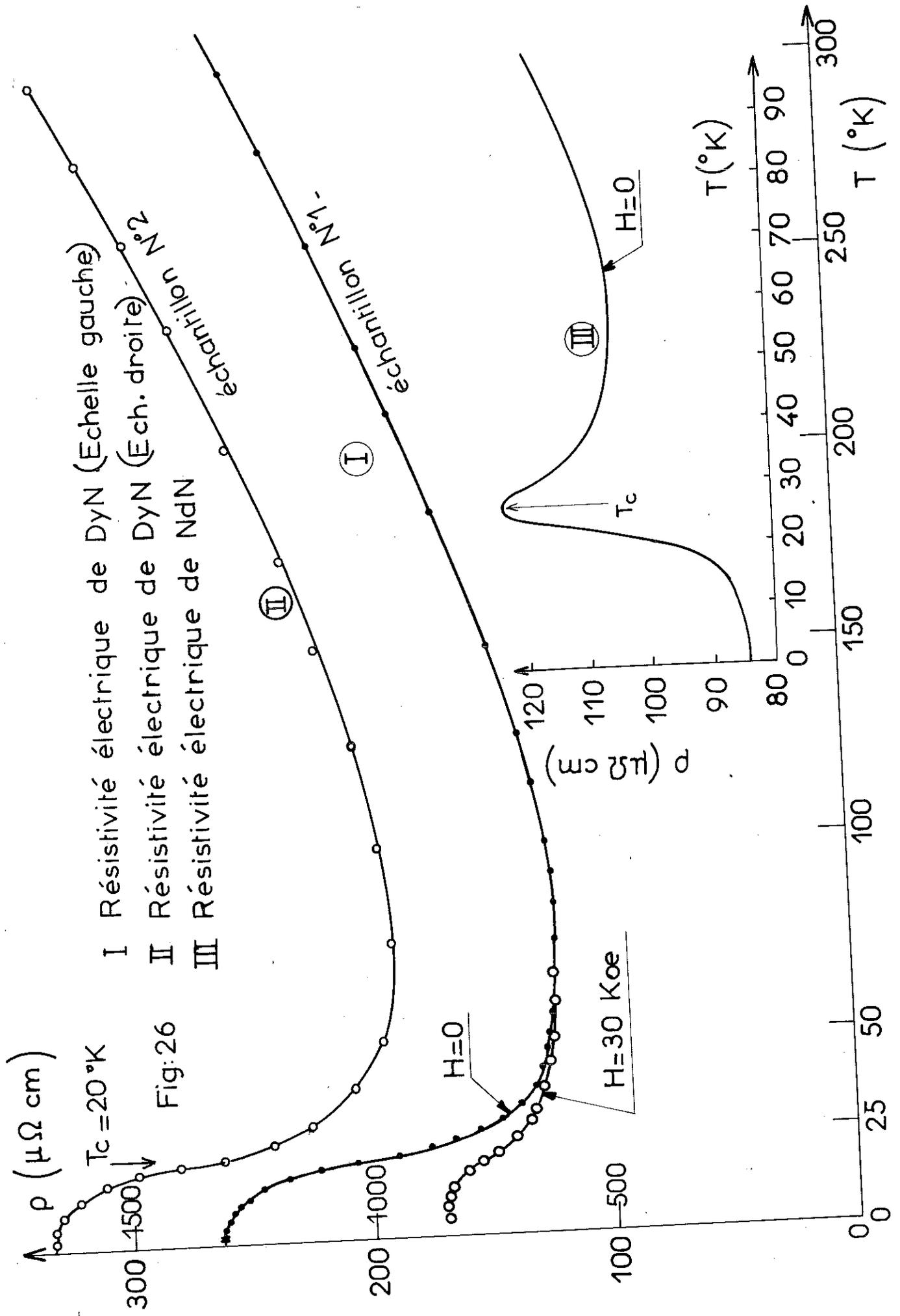
CHAPITRE IV -- PROPRIETES DE TRANSPORT

Nous avons vu dans le chapitre I que la plupart des nitrures de terres rares possèdent une conductivité électrique de caractère métallique. Les nitrures de néodyme et de gadolinium, qui sont les seuls nitrures magnétiques dont la résistivité ait été étudiée jusqu'à très basse température, présentent un maximum très marqué à la température de Curie T_c (figure 26). Cette anomalie s'étale largement au-dessus de T_c . Nous avons brièvement décrit dans le chapitre I quelques processus qui semblent pouvoir être à l'origine de ces anomalies.

Il paraît très vraisemblable que les anomalies observées sont liées aux interactions des électrons de conduction avec les moments magnétiques des ions terres rares. La connaissance de la structure magnétique est donc précieuse dans toute discussion, même qualitative, des phénomènes observés. Les propriétés de transport de Dy N semblent, a priori, devoir s'interpréter plus aisément que celles de Nd N et Gd N, puisque l'on dispose pour ce composé, d'une étude par diffraction neutronique de sa structure magnétique, ce qui n'était malheureusement pas le cas pour Nd N et Gd N.

A/ RESISTIVITE

Nous avons mesuré la résistance électrique de deux échantillons de Dy N entre 1,2 et 300°K suivant la méthode des quatre fils que nous avons décrite chapitre II. L'allure générale des courbes (figure 26) est différente de celle qui a été observée pour Nd N et Gd N. En vue d'établir ce comportement sur des bases expérimentales solides, nous avons mesuré la résistivité de deux échantillons ayant subi des traitements thermiques différents. L'échantillon I, fritté



sous vide durant 4 heures à 1 400°C, a un paramètre cristallin $a_0 = 4,8995 \text{ \AA} \pm 5 \cdot 10^{-4}$, sa densité est 7,13. Pour l'échantillon II, fritté sous azote durant 4 heures à 1 400°C, $a_0 = 4,8970 \text{ \AA}$ et $d = 6,95$.

Les courbes obtenues ont une allure générale semblable et se déduisent exactement l'une de l'autre par une affinité orthogonale, perpendiculaire à l'axe des températures et de rapport 6,2. On ne voit pas de phénomène physique simple qui puisse être cause de cet écart. En effet, la conduction électrique σ est égale à $\frac{Ne^2 \tau}{m}$. Pour expliquer l'écart précédent, il faudrait admettre que les nombres d'électrons libres N , ou les temps de relaxation τ de nos deux échantillons sont dans le rapport 6,2. Mais il en résulterait un changement de structure électronique et l'on voit mal pourquoi l'allure générale de la courbe de résistivité serait maintenue. Il semble plutôt que ce phénomène soit lié au fait que nous travaillons avec des échantillons frittés.

Mais quoiqu'il en soit, l'étude de ces deux échantillons montre que l'allure de la courbe de résistivité ne dépend pas des conditions de frittage.

- Etude de la courbe de résistivité

Toute cette étude se rapporte à l'échantillon I. Entre 1 et 5°K (soit environ $\frac{T_c}{4}$) la résistivité est élevée et pratiquement constante. Ensuite elle décroît rapidement avec T. Il est remarquable que $\frac{d\rho}{dT}$ reste négatif jusqu'à des températures supérieures à $3 T_c$; ce qui constitue là un caractère commun aux trois nitrures magnétiques étudiés. Aux plus hautes températures ($T > 150^\circ\text{K}$) la résistivité croît linéairement avec T ce qui est caractéristique d'une diffusion

des électrons par les phonons; alors que la résistivité magnétique est très vraisemblablement indépendante de T puisque le désordre magnétique est complet.

Nous supposons que ρ est la somme de trois contributions, ρ_i résistance résiduelle, ρ_p résistance due à la diffusion des électrons par les phonons, et ρ_s résistance due à la diffusion des électrons par les moments magnétiques.

$$\rho = \rho_i + \rho_p + \rho_s$$

Nous allons tenter d'obtenir une estimation semi-quantitative de ces différentes contributions.

1) Détermination de ρ_p

Si nous négligeons, dans la diffusion des électrons par les phonons, la contribution des processus "Unklapp" nous pouvons estimer ρ_p en utilisant la loi de Gruneisen :

$$\rho_p = A T G \left(\frac{\theta_r}{T} \right)$$

G est la fonction de Gruneisen, A une constante et θ_r une température caractéristique du composé. En prenant $\theta_r = \theta_{\text{Debye}} = 560^\circ \text{K}$ nous obtiendrons une estimation assez correcte de ρ_p ; bien qu'en général θ_r soit plus grand que θ_D , car seul les phonons longitudinaux interviennent dans la résistivité tandis que les phonons longitudinaux et les phonons transversaux contribuent à la fois à la capacité calorifique.

2) Détermination de ρ_s et de ρ_i

Aux plus hautes températures, le désordre magnétique est complet, ρ_s tend vers une valeur constante ρ_0 . Le coefficient A sera donc déterminé à partir de la pente $\frac{d\rho}{dT}$ dans cette région de température. Lorsque la diffusion des électrons par

les moments magnétiques est totalement incohérente De Gennes et Friedel⁽¹²⁾ ont montré que :

$$\rho_0 = \frac{\hbar K_F}{4\pi e} \left(\frac{m^* r}{\hbar^2} \right) (g - 1)^2 J (J + 1)$$

Si l'on admet que ρ_0 nombre d'électrons libres par atome magnétique, K_F nombre d'onde au niveau de Fermi, m^* masse efficace des électrons et r constante de couplage, varient peu pour toute la série des nitrures de terres rares, on aura alors :

$$\frac{\rho_0 (\text{Dy N})}{\rho_0 (\text{Gd N})} = \frac{((g_J - 1)^2 J (J + 1))_{\text{Dy N}}}{((g_J - 1)^2 J (J + 1))_{\text{Gd N}}}$$

Soit : $\rho_0 (\text{Dy N}) = 45 \mu \Omega \text{ cm.}$

A partir de $\rho_0 (\text{Nd N})$ on trouve $\rho_0 (\text{Dy N}) = 46 \mu \Omega \text{ cm.}$ Il faut remarquer cependant que cette détermination est très grossière puisqu'elle suppose, entre autres hypothèses, que la constante de couplage r est la même pour tous les nitrures. On sait qu'il n'en est pas ainsi dans les métaux de terres rares.

Les contributions ρ_p et ρ_0 étant ainsi obtenues, on en déduit une estimation de la résistivité résiduelle ρ_i . Soit $\rho_i = 35 \mu \Omega$. Cette valeur est faible si on la compare aux valeurs obtenues dans le cas de Nd N et Gd N. C'est là, sans doute, le résultat des approximations que nous avons dû faire. Nous sommes cependant, en mesure d'obtenir à présent l'allure de la variation avec T du terme magnétique. $\rho_s = \rho - (\rho_i + \rho_p)$ qui est donné figure 30.

Pour en discuter, il est bon d'étudier quelques résultats concernant les expériences de diffusion des neutrons par les moments magnétiques⁽⁴⁾. Ces expériences ont été réalisées sur Tb N, Ho N et Dy N. Seuls les résultats concernant Ho N ont été

ρ ($\mu\Omega \text{ cm}$)

300

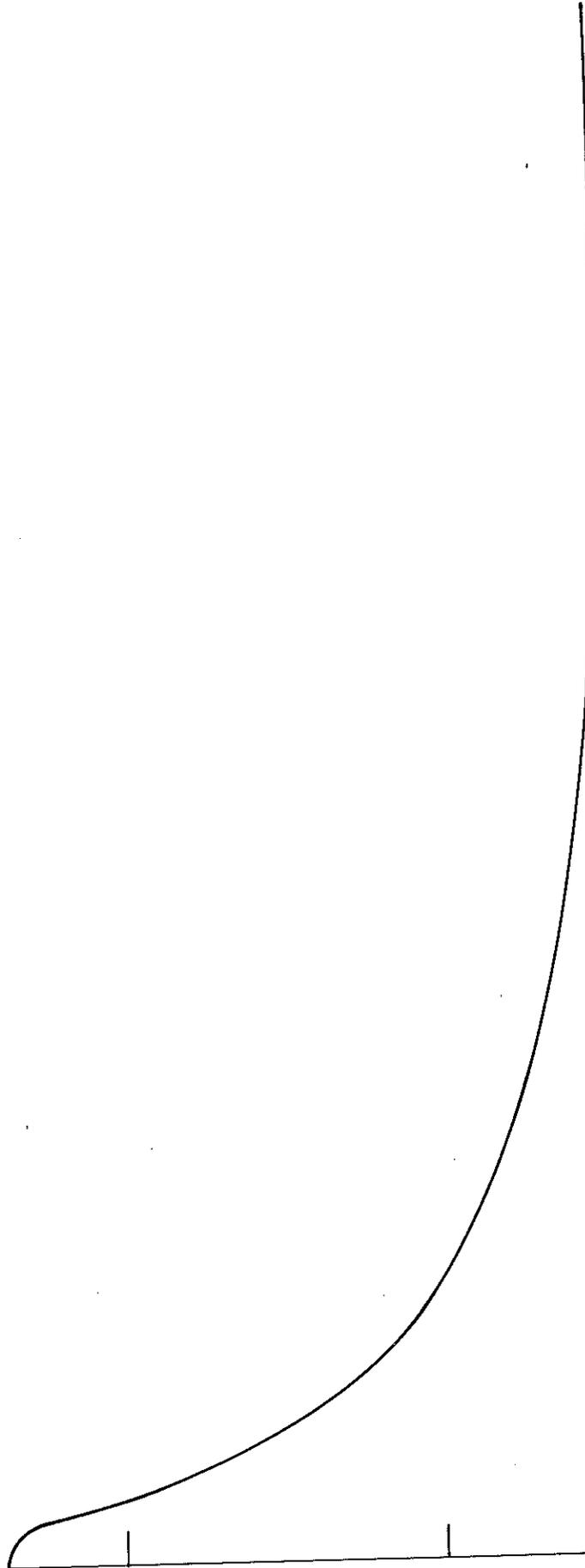
200

100

0

Fig: 30 Représentation de $\int_{\text{total}} (\rho_i + \rho_p)$ en fonction de la température.

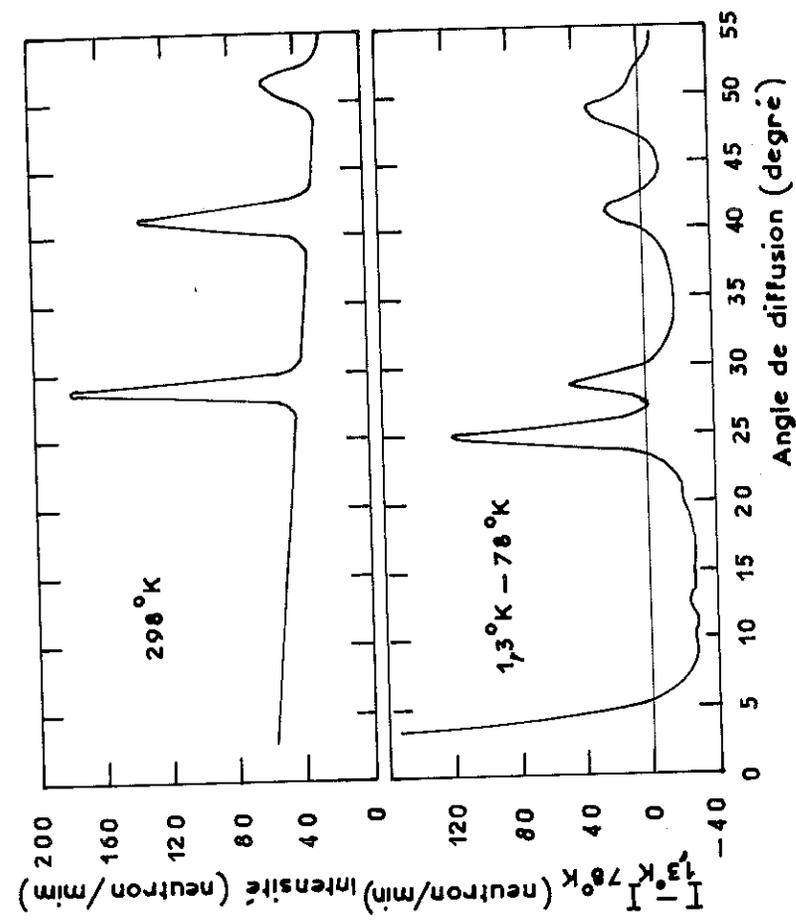
50 100 150 200 250 300
 $T(^{\circ}\text{K})$



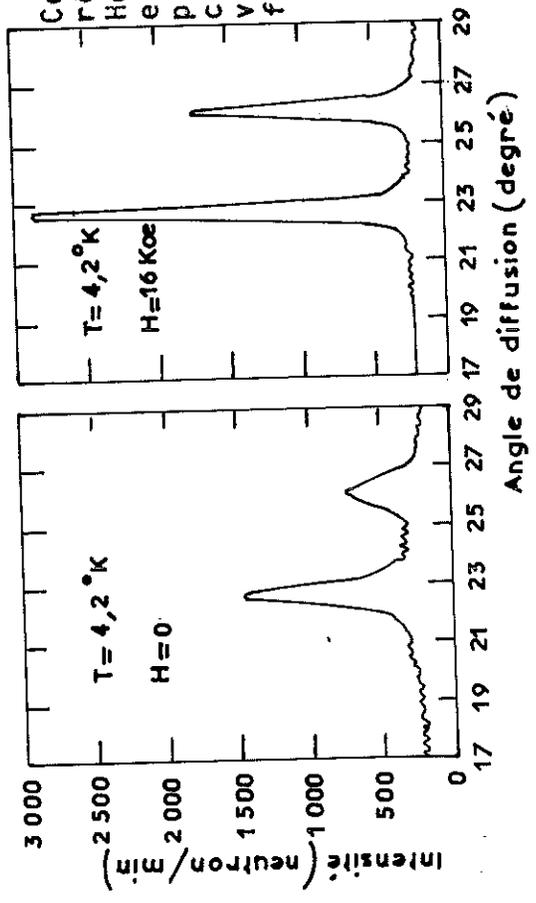
exposés en détail, mais Dy N a le même comportement. L'intensité de diffusion aux petits angles est représentée figure 27 en fonction de la température. Elle apparaît au-dessus de T_c et croît lorsque la température décroît pour se saturer aux basses températures. Ce comportement n'a pas le caractère d'une diffusion magnétique critique qui passe par un maximum au point d'ordre magnétique. Simultanément, on observe, quand la température décroît, une augmentation importante de l'intensité diffusée au voisinage des réflexions magnétiques ce qui, expérimentalement, se traduit par une augmentation du fond continu au voisinage de chaque réflexion magnétique figure 27.

Comme il est difficile d'admettre que l'ordre magnétique à courte distance persiste à des températures très inférieures à T_c , Child et ses collaborateurs ont émis l'hypothèse suivante : superposé à un phénomène de diffusion critique normal, s'ajouterait un processus supplémentaire de diffusion dû à l'existence d'une structure magnétique particulière. L'apparente continuité de l'intensité diffusée aux petits angles serait donc purement accidentelle. On obtient une représentation satisfaisante des courbes expérimentales si on admet que les moments magnétiques se répartissent en couches ferromagnétiques, d'épaisseur sept distances inter-atomiques. A l'intérieur d'une même couche tous les moments sont parallèles à une même direction de facile aimantation. Cette direction change d'une couche à l'autre.

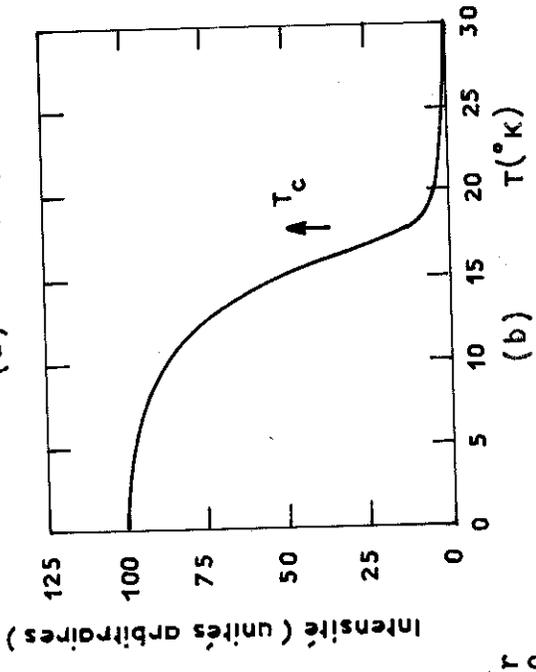
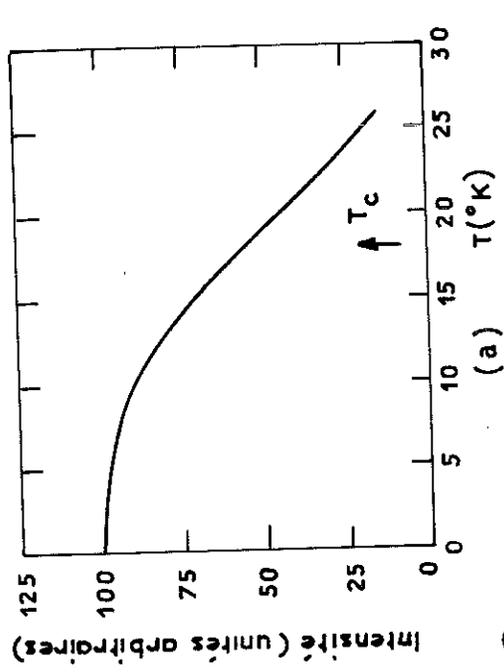
L'application d'un champ magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion rend plus aigus les pics de diffusion, augmente leur intensité et diminue l'intensité diffusée au voisinage de ces réflexions. Cet effet se sature pour des champs de l'ordre de 25 koe. Ce comportement s'explique conve-



raies de diffraction pour Ho N



Comparaison des réflexions pour Ho N, pour H = 0 et H = 16 koe appliqué perpendiculairement au vecteur de diffusion



(a) variation avec T de la diffusion aux petits angles pour Ho N

(b) variation avec T de la réflexion magnétique (111) pour Ho N

Fig: 27

nablement dans l'hypothèse où les moments se réorienteraient dans la direction d'anisotropie la plus proche de la direction du champ appliqué.

En résumé, nous aurions à faire à une structure de type hélicoïdal que l'on détruirait éventuellement par application de 25 koe.

La présence d'une telle structure magnétique dont la périodicité ne coïncide pas avec celle du réseau introduit, dans l'espace des k , de nouvelles limites de zones qui viennent s'ajouter aux zones de Brillouin. Il en résulte de nouvelles discontinuités pour l'énergie $E(k)$ des électrons de conduction. Ce mécanisme a été discuté pour les métaux de terres rares par Mackintosh⁽¹¹⁾ (1962), Miwa⁽³²⁾ (1962) et avec plus de détails par Elliot et Wedgwood⁽¹⁰⁾. Quand l'ordre magnétique s'établit, ces nouvelles limites de zones apparaissent et détruisent certaines portions de la surface de Fermi. On sait que la conductivité électrique est proportionnelle à l'aire de la surface de Fermi. Le tenseur de conductivité est donné par :

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2 \tau}{4\pi^2 \hbar} \int_{\text{aire de la surface de Fermi}} v_i v_j dS_j$$

$$v_i = \text{vitesse de groupe} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

τ = temps de relaxation

On conçoit donc aisément que, si l'aire de la surface de Fermi est réduite la conductivité décroît lorsque ces super-zones apparaissent.

En première approximation, on peut admettre que l'introduction de ces superzones affecte de la même façon les termes

$$\int i, \int p, \int s. \text{ La résistivité peut donc s'écrire : } \rho = \frac{\int i + \int p + \int s}{1 - D}. \text{ Le terme } (1 - D) \text{ représente l'effet des}$$

superzones ; $D = 0$ quand le désordre magnétique est complet, et dépend, dans la région ordonnée, d'un certain nombre de paramètres, tels que la position des superzones et la discontinuité de l'énergie qu'elles entraînent pour les électrons de conduction. Les termes \int_p et \int_s qui sont respectivement dus à la diffusion par les phonons d'une part et par le désordre magnétique d'autre part, tendent vers zéro avec T . La valeur limite de la résistivité que nous avons observée à basse température serait due, dans ce modèle simplifié, à la seule modification de la résistivité résiduelle. Nous avons obtenu plus haut, une estimation de la résistivité résiduelle en utilisant la partie haute température de notre courbe de résistivité. Cette résiduelle serait donc celle de $Dy N$ dans l'état désordonné. L'établissement de l'ordre magnétique la multiplierait donc par un facteur que l'on peut grossièrement estimer compris entre 3 et 7. Il est à remarquer que cette hypothèse n'a de sens que si le libre parcours moyen des électrons est plus grand que la dimension de ces couches ferromagnétiques⁽³⁹⁾, soit λ plus grand que sept distances inter-atomiques. Dans le modèle des électrons libres, la conductivité électrique ne dépend que du nombre des électrons de conduction et de leur libre parcours moyen. Dans le cas de l'échantillon I, $\int(4^\circ K) = 260 \mu \Omega \text{ cm. } \lambda$ (exprime en distances inter-atomiques) $= \frac{4}{n^{2/3}}$, où n est le nombre d'électrons libres par molécule. Le modèle n'est donc valable que si $n < 0,35$. Pour l'échantillon II, cette condition serait $n < 0,07$.

- Etude de la résistivité sous champ magnétique

Selon les hypothèses proposées par Child et ses collaborateurs, un champ magnétique suffisamment élevé doit permettre de détruire la surstructure magnétique et réduire ainsi la résistivité électrique. Cet effet doit être suffisamment grand pour l'emporter sur les effets de magnétorésistance classique qui donne lieu à une augmentation de la résistance.

Nous avons mesuré la résistivité de l'échantillon I sous un champ magnétique longitudinal de 30 koe entre 4 et 70°K. La courbe obtenue est donnée figure 26. Dès 50°K le champ magnétique a un effet négligeable.

Sur l'échantillon II, nous avons étudié la variation relative à température donnée, $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ de la résistivité, en fonction du champ longitudinal appliqué. Nous avons disposé cette fois d'une bobine donnant un champ maximum de 43 koe. Les résultats sont donnés figure 31. Nous avons d'autre part mesuré cette même quantité $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ pour $T = 77,4^\circ\text{K}$ et $T = 59^\circ\text{K}$. Dans ces deux cas $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ est positif et reste inférieur à 1 % jusqu'au champ maximum. Remarquons :

b) que puisqu'il s'agit d'une mesure de magnétorésistance longitudinale, les effets classiques sont négligeables comme nous l'avons vérifié aux plus hautes températures.

c) que si le champ magnétique diminue le facteur D, il a aussi pour effet de diminuer la résistance de désordre de spins ρ_s . Mais il est vraisemblable que cette variation de ρ_s sera maximale au voisinage de la transition magnétique. Expérimentalement $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ est plus grand à basse température qu'à proximité de la température de transition. C'est donc la variation de D avec le champ qui est prépondérante.

Si cette interprétation de la résistivité de Dy N peut somme toute paraître vraisemblable, il reste néanmoins à expliquer la différence de comportement qu'elle présente avec la résistivité de Nd N et Gd N. L'idée la plus simple serait d'admettre que Nd N comme Gd N ne présente pas de surstructure magnétique. Mais faute d'expériences de diffraction neutronique sur les nitrures des terres rares légères, on ne peut pas conclure définitivement. Disons seulement que

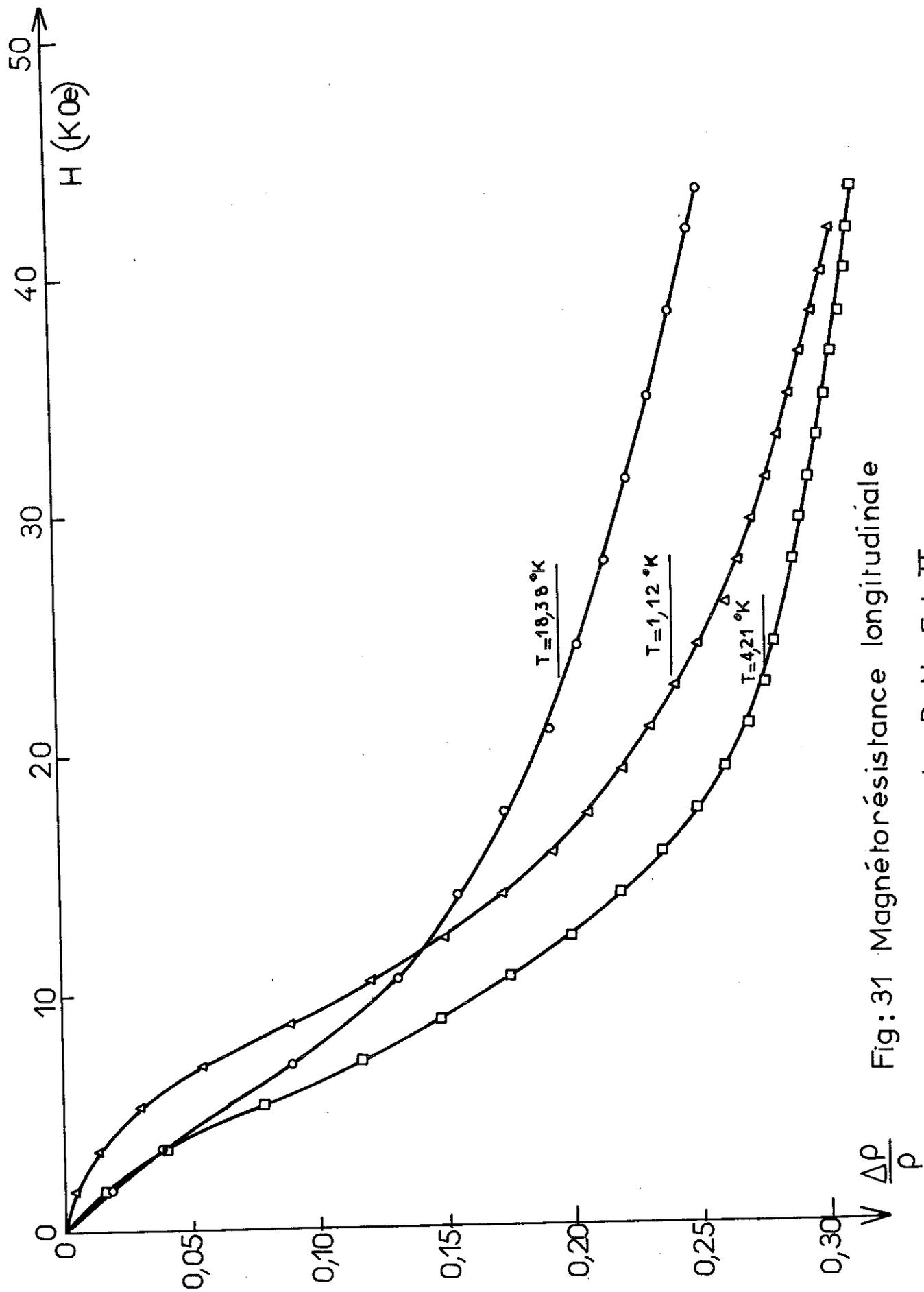


Fig: 31 Magnétorésistance longitudinale
de DyN . Ech.II

Atoji⁽³³⁾ et ⁽³⁴⁾ (1966) a étudié par diffraction neutronique des carbures des terres rares légères ($Ce C_2$, $Pr C_2$, $Nd C_2$) et des carbures des terres rares lourds ($Tb C_2$, $Ho C_2$) et qu'il a observé l'existence d'une surstructure uniquement dans les seconds.

REMARQUE : On pourrait envisager l'action des impuretés pour expliquer le comportement de ces résistivités. En particulier l'oxygène joue un rôle important dans ces composés. Gambino et Cuomo⁽⁴⁰⁾ (1966) ont étudié les propriétés magnétiques de $Gd N_{1-x} O_x$, solution solide jusqu'à $x = 0,12$. La constante du réseau décroît avec la teneur en oxygène, depuis la valeur 4,99 à 4,96 Å³ pour $x = 0,12$. De plus, la température Curie paramagnétique passe de 68°K pour $x = 0$ à 31°K pour $x = 0,12$. La présence d'ions oxygènes doit perturber la répartition géométrique des moments magnétiques, la section efficace de diffusion par atome d'impuretés peut devenir alors nettement plus forte que la section atomique, d'autant plus forte que la perturbation s'étend loin dans l'arrangement des moments, d'où une action importante sur la résistivité. Mais on voit mal pourquoi cette action ne se ferait pas sentir sur les autres nitrures de terres rares. C'est pourquoi nous pensons que le comportement de la résistivité de $Dy N$ est dû à une propriété intrinsèque de ce composé.

Au terme de cette étude, soulignons qu'elle exige encore de nombreux travaux ultérieurs tant sur le plan expérimental que théorique. Sur le plan expérimental : les résistivités des nitrures de terres rares n'ont été mesurées à basse température que sur un nombre encore trop restreint d'échantillons. Sur le plan théorique, on ne dispose pas encore de théorie unifiée tenant compte des effets des superzones et de la diffusion par le désordre de spin. Et l'on peut dire que le problème de la résistivité magnétique dans l'état ordonné n'est pas encore résolu.

Pour terminer, nous présenterons rapidement les mesures de pouvoir thermoélectrique et de conductivité thermique que nous avons réalisées entre 4 et 120°K pour Dy N. Ces mesures ont été obtenues grâce à la collaboration de P. Haen⁽³⁵⁾.

B/ POUVOIR THERMOELECTRIQUE

La courbe obtenue est donnée figure 28. Il faut souligner que son allure est tout à fait identique à celle de Nd N. S est constamment négatif et a une variation sensiblement linéaire avec la température $\frac{dS}{dT} = - 0,1 \mu v/(\text{°K})^2$ ce qui correspondrait à $S = 30 \mu v/\text{°K}$ à la température ambiante, valeur comparable au résultat expérimental de Sclar $S = 36 \mu v/\text{°K}$.

On distingue une très légère anomalie au voisinage de la transition magnétique. En principe, l'établissement de superzones de Brillouin devrait peut-être entraîner la présence d'accident plus spectaculaire puisque $S^{(37)}$ dépend entre autre du facteur $(\frac{d \text{Log } \Sigma}{d E})_E = E_F$ où Σ est l'aire de la surface de Fermi. Cela ne constitue cependant pas un obstacle fondamental à l'interprétation proposée tant pour les expériences de diffraction neutronique que pour les mesures de résistivité électrique.

C/ CONDUCTIVITE THERMIQUE

La courbe obtenue est donnée figure 29. Elle présente un changement de pente important à la transition magnétique. A la précision expérimentale obtenue K varie linéairement avec T pour $T < 12^\circ\text{K}$. Cette variation est caractéristique d'une conductivité électronique. On en trouve confirmation dans le

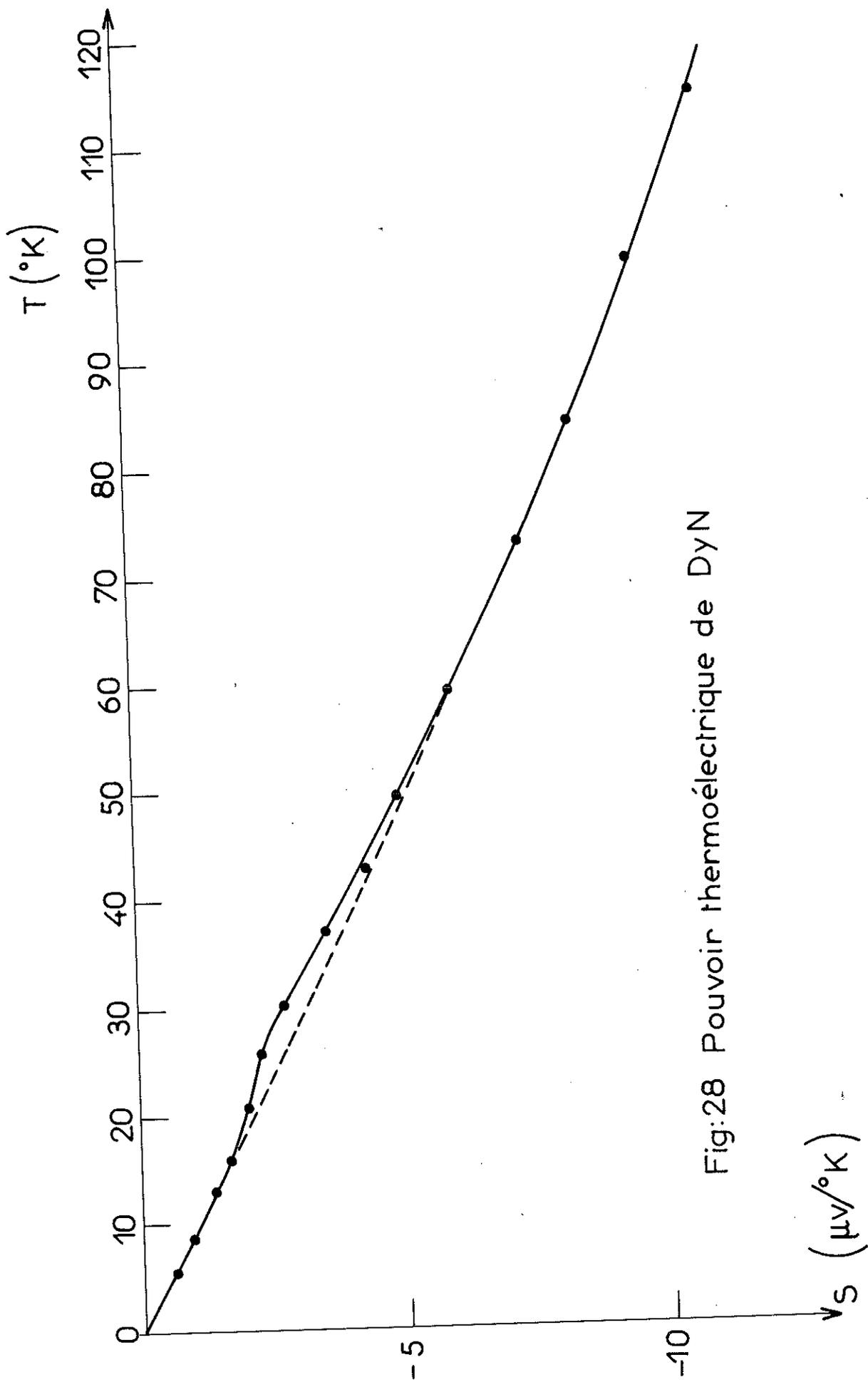
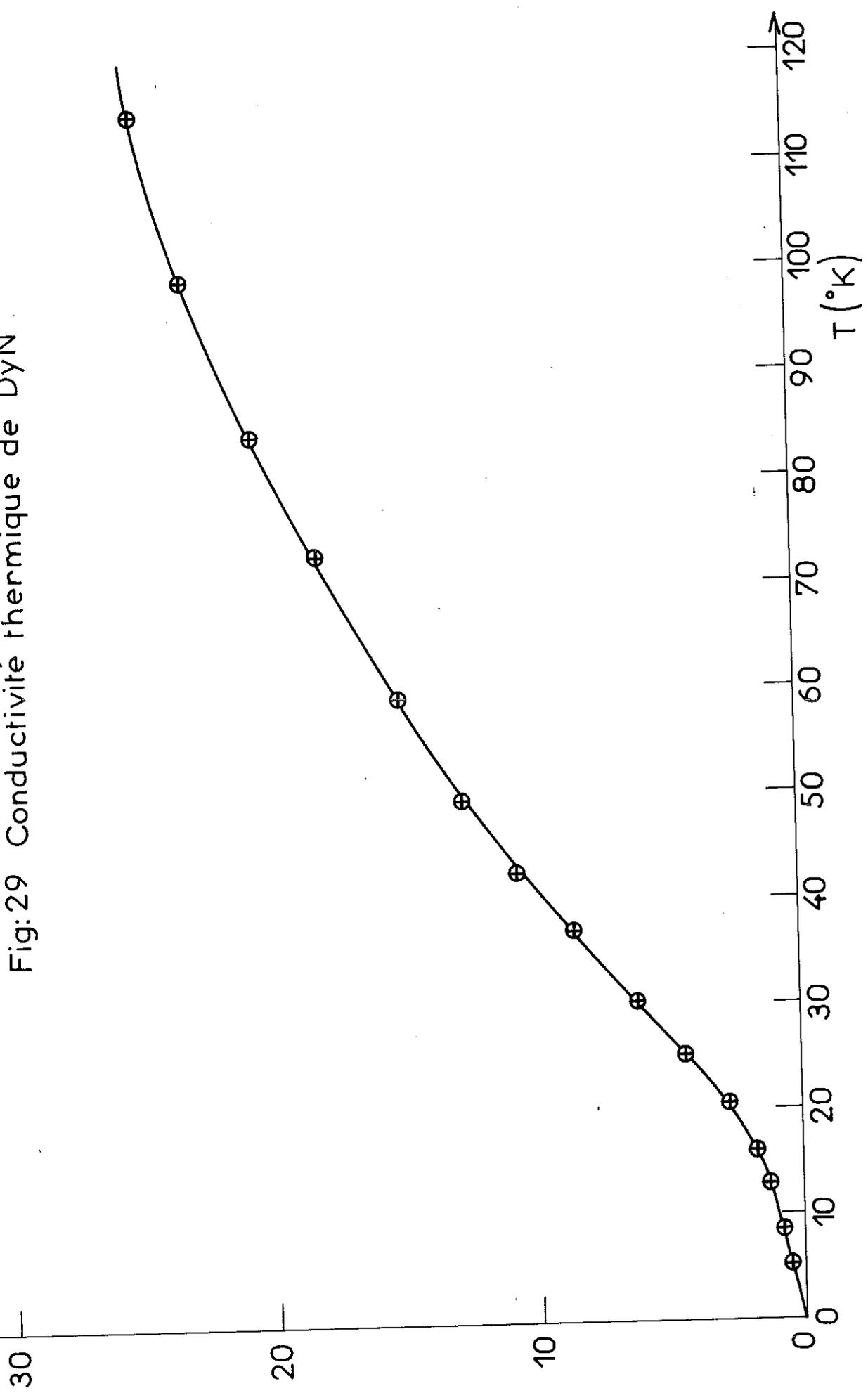


Fig:28 Pouvoir thermoélectrique de DyN

λ (mW/cm $^{\circ}$ K)

Fig:29 Conductivité thermique de DyN



calcul du nombre de Lorentz $L = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ (Volt)}^2 \text{ (deg)}^{-2}$ en bon accord avec la valeur théorique $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ (Volt)}^2 \text{ (deg)}^{-2}$. Remarquons que dans ce calcul on prend pour \int la valeur expérimentale obtenue à basse température $\int = 261,5 \mu \Omega \text{ cm}$. Ce qui confirme que cette valeur maximum de \int à basse température a tous les caractères d'une résistivité résiduelle. Dans cette région de température, la conductivité thermique électronique et la conductivité électrique sont donc caractérisées par le même libre parcours moyen des électrons. Nous obtenons ainsi une nouvelle confirmation du caractère métallique des nitrures de terres rares.

En conclusion, les propriétés de transport des nitrures de terres rares présentent une série de phénomènes intéressants qui sont incontestablement liés aux interactions entre les électrons de conduction et la couche magnétique 4f. Pour les interpréter, la connaissance des structures magnétiques est indispensable. En effet, nous avons pu établir une corrélation entre les résultats des expériences de diffraction neutronique et nos mesures des propriétés de transport. Mais étant donné le nombre de paramètres à évaluer dans ce problème, il nous semble prématuré de chercher à exploiter quantitativement les quelques idées simples que nous avons pu en dégager.

C O N C L U S I O N

Des mesures de chaleur spécifique réalisées dans une large gamme de températures constituent une méthode d'investigation féconde si la précision expérimentale est suffisante. Nous nous sommes attachés à perfectionner les techniques utilisées dans ce laboratoire et à élargir les domaines de températures explorés pour préciser quelques problèmes importants qui se présentent à propos des nitrures de terres rares :

- chiffrer l'importance du champ cristallin dans Dy N
- déterminer l'origine des anomalies de résistivité observées dans Dy N

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de Gd N et Dy N entre 1 et 300°K. L'étude de Gd N nous a permis de préciser ses propriétés magnétiques, en particulier nous en avons tiré une évaluation de l'intégrale d'échange. Elle nous a servi, d'autre part, et c'était là notre but essentiel, à mettre au point une méthode de séparation des différentes contributions à la chaleur spécifique.

Cette méthode appliquée à Dy N nous a permis de chiffrer les paramètres du champ cristallin qui agit sur le niveau fondamental de l'ion Dy^{3+} . Pour arriver à ce résultat, nous avons été amenés à avancer quelques hypothèses : chaleur spécifique électronique constante pour les différents nitrures, validité du principe des états correspondants pour évaluer la contribution du réseau. Si, dans le détail, ces hypothèses peuvent être discutées, l'importance du champ cristallin n'en reste pas moins démontrée. Ce résultat est essentiel pour interpréter convenablement les intéressantes propriétés magnétiques des nitrures de terres rares.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la mesure des propriétés de transport ne permet pas d'obtenir de détermination quantitative des différents paramètres qui la régissent. Quelques points essentiels se dégagent néanmoins : caractère métallique des composés étudiés, importance de la diffusion des électrons de conduction par les moments magnétiques. Dans l'hypothèse où la surstructure magnétique introduirait de nouvelles limites de zone de la surface de Fermi, on explique bien qualitativement le comportement de la résistivité électrique. Nos mesures montrent aussi qu'aux plus basses températures on peut caractériser les conductivités thermique et électrique par un même libre parcours moyen des électrons, en accord avec le modèle proposé.

Dès lors, il se dégage des différents résultats obtenus une interprétation cohérente du comportement des nitrures de terres rares qui précise définitivement quelques hypothèses jusqu'alors contestées. Leurs propriétés magnétiques sont commandées par l'action combinée d'interactions cristallines fortes avec des interactions d'échange beaucoup plus faibles. Et leurs propriétés de transport doivent leur originalité à l'interaction des électrons de conduction avec les électrons de la couche 4f incomplète.

- (21) Rare earth Alloys by GSCHNEIDNER, p. 37
- (22) Technical notes - 1966 - J. Phys. Chem. Solids, Vol. 27,
p 217 - 218
- (23) BROWN et LUTTINGER - 1955 - Phys. Rev. 100 - 685 -
- (24) OPECHOWSKI - 1937 - Physica
- (25) WYBOURNE - 1966 - Phys. Rev., Vol. 148 n° 1, p 317
- (26) CRANE - 1961 - J. of Chem. Phys., Vol. 36 n° 1, p 10
- (27) LOUNASMAA - 1962 - Phys. Rev., Vol. 129 n° 6, p 2460
- (28) LOUNASMAA - Sundström Phys. Rev., Vol. 150 n° 2, p 399
- (29) MEWHAN - J. of Chem. Phys., vol. 44 n° 9 p. 3528
- (30) LEA, LEASK et WOLF - 1962 - J. Phys. Chem. Sol., 23, p 1381
- (31) COOPER - 1966 - Appl. Phys.
- (32) MIWA - 1962 - Progr. Theor. Phys., Japan, 28, 208
- (33) ATOJI - 1966 - Phys. Lett., Vol. 22, p 21
- (34) ATOJI - 1966 - Phys. Lett., Vol. 23 n° 3, p 208
- (35) HAEN - 1967 - Thèse Grenoble (à paraître)
- (36) MOTT et JONES - 1958 - Theory of the properties of metals and
alloys - Oxford Univ. Press.
- (37) SCLAR - 1964 - J. of Appl. Physics 35, p 1534
- (38) ROBERTS et SYDORIAK - 1956 - Phys. Rev., vol. 102 n° 2, 304
- (39) DREYFUS - Communication particulière
- (40) GAMBINO et CUOMO - 1966 - J. of the Electrochemical Society
vol. 113, n° 4, p 401
- (41) BOUGARD - Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble
- (42) ESSEN et KLEMM - 1962 - 317, p 25, Z. anorg. allg. Chem.

R E F E R E N C E S

- (1) DIDCHENKO et GORTSEMA - 1962 - J. Phys. Chem. Sol. 24 p 863
- (2) BUSCH, JUNOD, VOGT et HULLIGER - 1963 - Phys. Lett. 6 p 79
BUSCH, SCHWOB, VOGT et HULLIGER - 1964 - Phys. Lett. 11 p 100
BUSCH, MARINCEK, MENTH et VOGT - 1965 - Phys. Lett. 14 p 262
BUSCH, JUNOD, LEVY, MENTH et VOGT - 1965 - Phys. Lett. 14 p 264
BUSCH, VOGT, HULLIGER - 1965 - Phys. Lett. 15 p 301
BUSCH, JUNOD, LEVY et VOGT - 1966 - Conférence de Magnétisme
(Londres)
- (3) REBOUILLAT et VEYSSIE - 1964 - C.R. Acad. Sc., t. 259, p 4239 - 4240
- (4) CHILD, WILKINSON, CABLE, KOELHER et WOLLAN - 1963 - Phys. Rev. 131
p 922
- (5) WALLACE et SCHUMACHER - 1965 - J. of Applied Phys., Vol. 36 n° 3
p 984 - 985
- (6) BOYD et GAMBINO - 1964 - Phys. Rev. Lett., Vol. 12 n° 1, p 20
- (7) TRAMMEL G.T. - 1963 - Phys. Rev. 131, p 932
- (8) VEYSSIE, HAEN, CHAUSSY et ANSELIN - 1965 - C.R. Acad. Sc., t. 260,
p 4980 - 4983
- (9) ELLIOT - 1954 - Phys. Rev. 94 p 564
- (10) ELLIOT et WEDGWOOD - 1963 - Proc. Phys. Soc., p 81, p 846
- (11) MACKINTOSH - 1962 - Phys. Rev. Lett. 9, p 90
- (12) DE GENNES et FRIEDEL - 1958 - J. Phys. Chem. Solid 4, p 71
- (13) CLEMENT et GAFFNEY - Cryogenic Engineering Conf. 1954 - Boulder -
Colorado
- (14) KEESOM-HELIUM (Elsevier 1942)
- (15) N.B.S. - 1960 - Octobre
- (16) VAN DIJK, DURIEUX, CLEMENT et LOGAN - 1960 - Journal of Research
of the N.B.S., Phys. and Chemistry, Vol. 64 A n° 1
- (17) Temperature its measurement and control - Herzfeld -
- (18) ANSELIN - 1963 - C.R. Ac. Sc. 256, p 2616
- (19) BERTON - 1967 - Thèse Grenoble (à paraître)
- (20) BERTON, CHAUSSY, VEYSSIE - Phys. Lett. Vol. 13 n° 1, p 29

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble