



HAL
open science

Propriétés magnétiques des nitrures mixtes de vanadium et de chrome $V_xCr_{1-x}N$

P. Lacour-Gayet, F. Ducastelle, P. Costa

► **To cite this version:**

P. Lacour-Gayet, F. Ducastelle, P. Costa. Propriétés magnétiques des nitrures mixtes de vanadium et de chrome $V_xCr_{1-x}N$. Journal de Physique, 1973, 34 (11-12), pp.1001-1010. 10.1051/jphys:019730034011-120100100 . jpa-00208110

HAL Id: jpa-00208110

<https://hal.science/jpa-00208110>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 85.40

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES NITRURES MIXTES DE VANADIUM ET DE CHROME $V_xCr_{1-x}N$

P. LACOUR-GAYET (*), F. DUCASTELLE et P. COSTA

Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, 92320 Châtillon, France

(Reçu le 9 mai 1973)

Résumé. — Pour les nitrures CFC de la première série de transition, une discontinuité apparaît entre le nitrure de vanadium, qui est un métal paramagnétique et le nitrure de chrome, qui est antiferromagnétique et sans doute isolant à l'état pur.

L'étude du magnétisme des nitrures mixtes VN-CrN montre, d'une part pour les alliages riches en chrome une phase magnétique identique à celle qui apparaît en dessous de la température ambiante pour CrN, d'autre part pour les alliages riches en vanadium (30 à 50 % de chrome) une autre phase qui pourrait être un verre magnétique, dans lequel les atomes de chrome ne s'organisent pas à grande distance.

Des phénomènes complexes apparaissent entre ces deux domaines au voisinage de la composition $V_{0,75}Cr_{0,25}N$ qui pourraient s'interpréter à partir d'un ordre des atomes métalliques.

Abstract. — For the FCC nitrides of the first transition series, a discontinuity exists between vanadium nitride which is a paramagnetic metal, and chromium nitride which is an antiferromagnet, and most probably an insulator when pure.

The study of the magnetic properties of mixed VN-CrN alloys reveals on one side, for chromium rich alloys, a magnetic phase which is identical to the magnetic phase for CrN, on the other side, for vanadium rich alloys (between 30 and 50 % chromium) another phase which might be a magnetic glass, in which chromium atoms do not show long range magnetic ordering.

Complex phenomena show up in between, around the $V_{0,25}Cr_{0,75}N$ composition, which could be interpreted in terms of an ordering of metallic atoms.

1. Introduction. — 1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES NITRURES DE LA PREMIÈRE SÉRIE DE TRANSITION. — A la différence des oxydes, les nitrures de la première série de transition ne conservent pas la même structure cristallographique tout au long de la série ; le même phénomène se reproduit d'ailleurs dans les deux autres séries de transition. Il est néanmoins possible de suivre sur plusieurs éléments deux structures :

— la structure cubique à faces centrées de type NaCl et de formule MN, présente du scandium au chrome,

— la structure hexagonale compacte de formule M_2N présente du vanadium au fer, avec un rapport c/a très voisin de la valeur idéale.

Ces composés sont de type interstitiel (les atomes d'azote sont de petite taille et les distances entre

atomes de transition sont très voisines de celles que l'on observe dans le métal) avec souvent des écarts négatifs à la stoechiométrie considérables. Dans ces conditions, il paraît d'ailleurs plus normal de parler d'alliage désordonné azote-lacune que de composé défini. Il arrive d'autre part, que pour certaines concentrations cet alliage s'ordonne, comme c'est souvent le cas pour les sous-nitrures M_2N [1].

Le tableau I donne les paramètres cristallins et la concentration maximale en lacunes d'azote pour les composés MN et M_2N (cette concentration est calculée par rapport au nombre total de sites cristallographiques occupés pour le composé stoechiométrique) [2].

On observe dans ce tableau deux anomalies notables sur les paramètres cristallins : la décroissance monotone du paramètre lorsque l'on parcourt une série de gauche à droite est interrompue entre VN et CrN pour les nitrures, Cr_2N et Mn_2N pour les sous-nitrures. Cette anomalie, positive sur le volume,

(*) Adresse actuelle : Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay.

TABLE I

Paramètres cristallins et concentration maximale en lacunes d'azote pour les composés MN et M₂N

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
MN	$a = 4,451 \text{ \AA}$ 20 %	$a = 4,244 \text{ \AA}$ 25 %	$a = 4,139 \text{ \AA}$ 8 %	$a = 4,149 \text{ \AA}$ 5 %				
M ₂ N			$a = 2,839 \text{ \AA}$ $c = 4,560 \text{ \AA}$ 8 %	$a = 2,774 \text{ \AA}$ $c = 4,479 \text{ \AA}$ 3 %	$a = 2,834 \text{ \AA}$ $c = 4,537 \text{ \AA}$ 6 %	$a = 2,764 \text{ \AA}$ $c = 4,420 \text{ \AA}$ 3 %		

sépare comme nous allons le voir des corps paramagnétiques métalliques (ScN, TiN, VN) d'un corps magnétique isolant (CrN), la même disparité se reproduisant, semble-t-il, de part et d'autre de la frontière pour les sous-nitrures. Il nous a paru naturel de chercher à approfondir la nature de la transition de type métal-isolant qui se produit alors, en nous intéressant aux alliages VN-CrN (les deux constituants, isomorphes et de paramètres très proches, sont apparemment miscibles) réservant pour un travail ultérieur l'étude du diagramme Cr₂N-Mn₂N.

Avant d'entamer l'exposé des propriétés magnétiques des alliages VN-CrN auxquels nous nous sommes intéressés, il convient de faire un rapide rappel de la situation expérimentale pour chacun de ces constituants.

1.2 PROPRIÉTÉS DE VN. — VN est un composé que ses propriétés rapprochent fortement des métaux de transition : la densité d'état au niveau de Fermi, $n(E_F)$, mesurée aussi bien en susceptibilité qu'en chaleur spécifique, est très élevée :

$$\chi - \chi_{\text{dia}} = 140 \times 10^{-6} \text{ uem/mole [3],}$$

soit $n(E_F) = 4,5$ états/atome/eV (si on assimile cette susceptibilité à un paramagnétisme de Pauli; χ_{dia} est un terme correctif faible introduit pour tenir compte du diamagnétisme des couches internes); $\gamma = 8,6$ mJ/K²/mole, soit $n(E_F) = 4$ états/atome/eV [4].

Si la structure de bandes n'est pas correctement connue pour VN, des calculs ont été faits pour ScN [5] et TiN [6]. On trouve pour ces composés dans l'ordre des énergies croissantes, une bande 2s dérivant des états du métalloïde (2 états par maille élémentaire), une bande 2p (avec un caractère hybride 3d e_g et 6 états par maille élémentaire), une bande 3d t_{2g} (6 états par maille élémentaire). D'autre part, la bande 4s du métal est beaucoup plus haute en énergie.

Des valeurs expérimentales pour VN, on ne peut au mieux déduire qu'un ordre de grandeur de la largeur de bande pour la bande 3d t_{2g} (2 à 3 eV, valeur sensiblement plus faible que celle qui est admise pour les métaux de transition (5 à 8 eV)).

La résistivité est forte et se compare également à celle des métaux de transition (80 $\mu\Omega$ environ, dont

50 subsistent à 4 K et sont sans doute explicables pour les écarts à la stoechiométrie). Notons enfin que VN est supraconducteur avec une température critique élevée (8,5 K environ).

1.3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE CrN. — Le nitrure de chrome CrN s'ordonne antiferromagnétiquement à basse température. La température de Néel est de 288 K. La transition paramagnétique-antiferromagnétique est du premier ordre. Elle s'accompagne d'une distorsion orthorhombique et d'une diminution de volume de 0,59 % [7], [8], [9]. L'ordre magnétique, de quatrième espèce, est un empilement antiparallèle de paires de plans (110) ferromagnétiques et parallèles [7], [8].

La susceptibilité magnétique est de

$$400 \times 10^{-6} \text{ uem/mole}$$

dans la phase ordonnée et de 600×10^{-6} uem/mole dans la phase paramagnétique; il ne semble pas totalement établi en outre que cette grandeur suive une loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique [10].

La résistivité de CrN est élevée et semble s'accroître lorsque l'on améliore la pureté du produit (composés pauvres en oxygène et proches de la stoechiométrie). Les valeurs les plus élevées que l'on ait rapportées dans la littérature sont de 20 000 $\mu\Omega/\text{cm}$ dans le domaine antiferromagnétique, 30 000 dans le domaine paramagnétique [9]. Cet accroissement de la résistivité à la transition est sans doute associé à un désordre de spins.

Il semble donc raisonnable d'admettre que CrN pur et stoechiométrique est un isolant à toutes températures. Remarquons d'ailleurs que ce caractère isolant n'est pas interprétable dans le cadre de la théorie des bandes dans le domaine paramagnétique de haute température, puisque CrN dispose d'un nombre impair d'électrons par zone de Brillouin, tant que la structure demeure cubique à faces centrées et magnétiquement désordonnée. (A basse température, on aurait pu invoquer un modèle de type Adler-Brooks lié à l'augmentation par un facteur 2 du volume de la maille cristalline lorsque se produit la distorsion orthorhombique, ou encore un modèle de type Slater lié à l'apparition de l'ordre antiferromagnétique) [11].

2. Préparation des échantillons et dispositifs expérimentaux.

2.1 DESCRIPTION DE LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Nous avons utilisé pour préparer nos échantillons la méthode de réaction d'azote gazeux à haute température, et à pression atmosphérique, sur des alliages en poudre finement divisée.

Les alliages sont d'abord fondus dans un four à arc en partant de métaux contenant moins de 0,01 % d'impuretés. On commence à mettre en poudre l'alliage dans un broyeur à billes qui permet de descendre jusqu'à 100 μ . A ce stade, il convient de distinguer les échantillons très riches en chrome (plus de 70 %) et les autres. Pour ces derniers, il existe en effet un hydrure mixte (V, Cr)H, extrêmement fragile et dont la réduction en poudre de 30 μ est aisée. Pour ces composés nous avons donc d'abord hydruré nos alliages par une succession de cyclages thermiques sous hydrogène entre 100 et 800 °C. La mise en poudre se fait alors par broyage au mortier d'agate.

Pour les composés les plus riches en chrome, qui ne s'hydrurent pas, nous avons effectué une succession de cycles nitruration-broyage au mortier d'agate, profitant de la relative fragilité du nitrure.

La nitruration se fait alors dans un four étanche en procédant de la manière suivante : l'échantillon est enfourné avec des copeaux de zirconium-titane très oxydables, qui jouent le rôle de piège à oxygène. L'ensemble est longuement dégazé jusqu'à une pression d'environ 10^{-6} torr. L'azote est alors introduit et on règle la température à la valeur choisie.

Les températures de traitement varient entre 900 °C pour CrN et 1 200 °C pour VN, à la pression atmosphérique. Au-dessus de ces températures, c'est le sous-nitrure M_2N qui se reforme [12]. Les temps de traitement, pour des poudres de 30 μ , varient de quelques heures pour VN à un mois pour CrN. Pour les composés les plus riches en chrome, les temps de traitement sont donc extrêmement longs. Nous avons pourtant réalisé avec une poudre de 1 μ trouvée dans le commerce, un nitrure de chrome, mais les autres échantillons très riches en chrome (plus de 85 %) ont été fabriqués par MM. Roubin et Pâris de l'Université de Lyon. Ceux-ci ont développé une technique de préparation de poudres métalliques très fines, par coprécipitation de sels complexes [13]. La nitruration se fait alors par des techniques analogues à celles que nous avons employées.

2.2 CONTRÔLE DES ÉCHANTILLONS. — Les deux paramètres les plus importants à contrôler sont la teneur en oxygène et la stoechiométrie. Leur contrôle a été effectué par des analyses chimiques classiques (dosage de gaz dans les métaux).

Le rapport atomique de l'oxygène au métal ne dépasse pas 0,01 et la stoechiométrie est toujours meilleure que 0,97 pour les échantillons qui ont été analysés.

Les rayons X ont été utilisés pour vérifier l'homogénéité de nos échantillons.

On sait que la limite inférieure de la sensibilité de détection d'une phase étrangère est d'environ 5 %. D'autre part, la faible variation du paramètre cristallin entre VN et CrN (0,009 Å) et la largeur des raies de diffraction pour certains composés (probablement due aux phénomènes de démixtion décrits au paragraphe 3.3), ne nous ont pas permis de tracer des courbes du paramètre en fonction de la concentration. Néanmoins, nous avons vérifié que le paramètre de nos composés variait bien de 4,14 à 4,15 Å quand la teneur en chrome croît, de VN à CrN.

2.3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — L'essentiel des résultats expérimentaux que nous avons obtenus porte sur des mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique à basse température. Les appareillages utilisés dans ces deux cas ont été décrits par ailleurs [14], [10]. Si la mesure de susceptibilité magnétique ne pose aucun problème, il n'en est pas de même pour la chaleur spécifique car nous ne disposons que de poudres et non pas d'échantillons massifs.

Pour effectuer la mesure de chaleur spécifique, nous avons fabriqué des pressés sauf dans le cas d'un échantillon de CrN pour lequel un fritté a pu être réalisé. Pour fabriquer un bloc de poudre compacte, on mélange tout d'abord la poudre avec un lubrifiant volatil (naphtalène), puis on la presse dans une matrice de forme convenable à 10 kbar. Le bloc ainsi obtenu, de forme cylindrique est placé dans une étuve à 60 °C sous vide où le lubrifiant est sublimé. Après avoir vérifié par pesée que celui-ci est complètement parti, on place le bloc dans un récipient cylindrique de même diamètre. Recouvert par une pastille du même cuivre, l'échantillon est alors prêt pour la mesure.

Le fritté de CrN que nous avons fabriqué, l'a été de la manière suivante. En utilisant le procédé que nous venons de décrire, on prépare un pressé de poudre de chrome à grain très fin de l'ordre du micron. On nitrure l'échantillon suivant la technique décrite plus haut dans le cas des poudres, mais avec un temps de traitement beaucoup plus long (un mois environ). Même dans ces conditions, les diagrammes de rayons X montrent que des concentrations de l'ordre de 5 % de Cr_2N subsistent.

Si la mesure de chaleur spécifique sur des frittés s'effectue sans problème, il n'en est pas de même pour des poudres dont la conductivité thermique moyenne est très faible. Cela rend les temps de retour à l'équilibre extrêmement longs, surtout à basse température où la conductivité devient intrinsèquement faible.

3. Résultats expérimentaux. — L'étude des nitrures mixtes de chrome et de vanadium a permis de diviser le diagramme de phases en trois régions suivant la concentration. Nous avons d'une part, les nitrures

riches en vanadium (de 40 à 100 %) dans lesquels nous avons observé l'apparition du magnétisme dû au chrome, d'autre part une région riche en chrome (85 à 100 %) qui ressemble beaucoup à CrN et enfin la région intermédiaire qui semble extrêmement compliquée.

3.1 RÉGION RICHE EN VANADIUM (40 A 100 % DE VANADIUM). — Nous avons distingué dans cette région deux zones suivant le type de magnétisme que l'on observe. D'une part, les nitrures très riches en vanadium (de 75 à 100 % de vanadium) où le chrome paraît se comporter comme une impureté magnétique isolée, d'autre part les nitrures entre 50 et 75 % de vanadium pour lesquels il existe une transition magnétique à basse température.

3.1.1 Zone 75-100 % de vanadium. — Nous avons mesuré la susceptibilité de sept échantillons dans la zone 75-100 % de vanadium (Fig. 1) ⁽¹⁾.

La susceptibilité de VN est indépendante de la température au-dessus de 10 K et vaut

$$130 \times 10^{-6} \text{ uem/mole.}$$

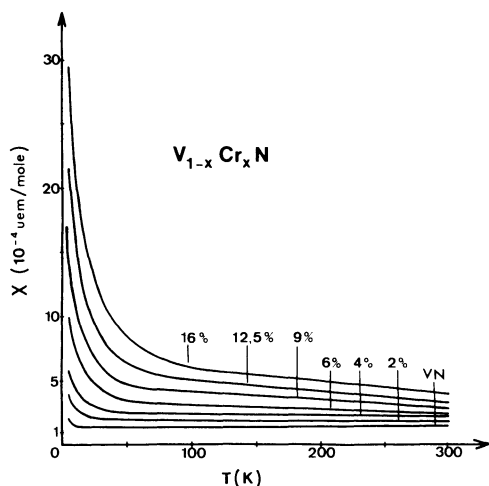


FIG. 1. — Susceptibilité magnétique des nitrures $V_{1-x}Cr_xN$ riches en vanadium.

Nous avons vu que cela conduit, dans l'hypothèse où nous avons un paramagnétisme de Pauli, à la même densité d'état que celle que l'on peut tirer des mesures de chaleur spécifique.

La susceptibilité des alliages à faible concentration de chrome peut être analysée comme étant celle d'une matrice non magnétique avec des impuretés magnétiques. En effet, la susceptibilité magnétique, qui diverge à basse température, tend vers celle de VN à haute température. D'autre part, la différence entre la susceptibilité d'un alliage et celle de VN est gros-

sièrement proportionnelle à la concentration en chrome de l'alliage.

Ces courbes ne peuvent pas être analysées par une loi de Curie-Weiss sur tout l'intervalle de température 4-300 K. Une analyse dans la zone 4-50 K donne toutefois des moments par atome de chrome de l'ordre de $0,9 \mu_B$ croissant légèrement avec la teneur en chrome. Notons que cette valeur diffère notablement de celle de l'ion Cr^{+++} . D'autre part, si la même analyse est maintenant conduite pour un intervalle de température 50-100 K, on trouve un moment inférieur au précédent.

3.1.2 Zone 50-75 % de vanadium. — Nous avons mesuré la susceptibilité de trois échantillons dans cette zone. Ces mesures sont reportées sur la figure 2. On voit que pour des températures supérieures à 30 K, les alliages ont un comportement analogue à celui des alliages de la zone précédente de concentration supérieure en vanadium. Les susceptibilités présentent un maximum pour une température qui croît avec la teneur en chrome. D'autre part, la valeur de la susceptibilité à $T = 0$ est approximativement égale aux deux tiers de la valeur du maximum.

Cet ensemble de faits conduirait naturellement dans un autre cas à penser que la température du maximum est une température de Néel et qu'on a donc en dessous de cette température une phase ordonnée antiferromagnétique. Mais dans ce cas, puisque les moments sont sans doute portés par le chrome et que l'on a un alliage désordonné, il semble difficile de supposer que l'on a un ordre antiferromagnétique. Néanmoins ce type de variation peut être expliqué par l'apparition d'une phase du type verre magnétique, c'est-à-dire une phase où les moments sont gelés, mais sans ordre à grande distance. Cela conduit en effet à une susceptibilité qui a approximativement le même comportement que celle d'un corps antiferromagnétique [15].

Des mesures de diffraction de neutrons, effectuées à Grenoble par M. Nasr-Eddine sur un de nos échan-

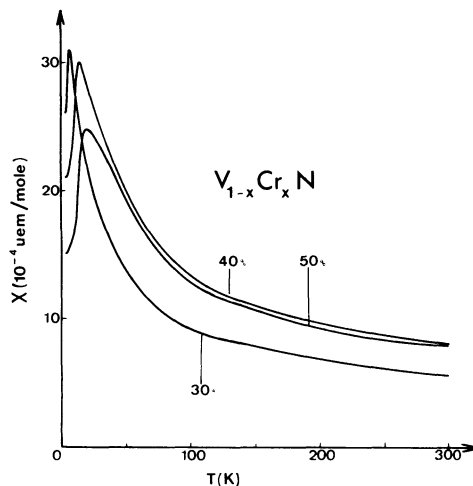


FIG. 2. — Susceptibilité magnétique des nitrures $V_{1-x}Cr_xN$, $x = 0,3; 0,4$ et $0,5$.

⁽¹⁾ Dans beaucoup de cas les susceptibilités mesurées présentent une faible dépendance en champ attribuable à des impuretés ferromagnétiques. Cette contribution est éliminée par la méthode de Honda-Owen (extrapolation à champ infini).

tillons, viennent à l'appui de cette thèse dans la mesure où il n'a pas été trouvé de raies magnétiques [16].

Nous supposons donc que l'on a ici un changement de phase verre magnétique-paramagnétique. Notons que dans la phase paramagnétique, on ne peut pas analyser la susceptibilité par une loi de Curie-Weiss sur tout l'intervalle de température. Une analyse dans la zone 20-80 K donne des moments magnétiques par atome de chrome de l'ordre de $1 \mu_B$ croissant légèrement avec la teneur en chrome et décroissant avec la température.

3.1.3 *Chaleur spécifique.* — Pour préciser quelque peu les propriétés des différentes phases que nous avons mises en évidence par la mesure de susceptibilité magnétique, nous avons mesuré les chaleurs spécifiques d'un certain nombre d'échantillons.

Rappelons tout d'abord le résultat de la mesure de chaleur spécifique de VN effectuée par N. Pessall [4]. Quand on analyse classiquement la chaleur spécifique en $C_v = \gamma T + \alpha T^3$ au-dessus de la température de supraconduction ($T = 8,5$ K), on trouve

$$\gamma = 8,6 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$$

$$\alpha = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4/\text{mole}.$$

Cela correspond à une densité d'états au niveau de Fermi de 4 états/eV/atome et à une température de Debye de 395 K, qui semble anormalement basse si on la compare à celle de TiN (636 K, [4]) ou celle de CrN (620 K, cf. § 3.2.2.1).

Nous avons effectué deux mesures de chaleur spécifique, du côté riche en vanadium, une dans la zone où les moments sur l'atome de chrome existent mais ne sont pas ordonnés, l'autre dans celle où les moments sont ordonnés. La première mesure a été réalisée sur un échantillon à 85 % de vanadium. Une mesure de susceptibilité jusqu'à 2,5 K ne nous a montré aucun indice d'ordre magnétique et d'autre part, si on extrapole la courbe des températures de transition (Fig. 3) on trouve que la transition à température nulle a lieu pour une concentration de vanadium inférieure à 80 %.

Les résultats de cette mesure sont reportés sur la figure 4. Nous n'avons malheureusement pas pu

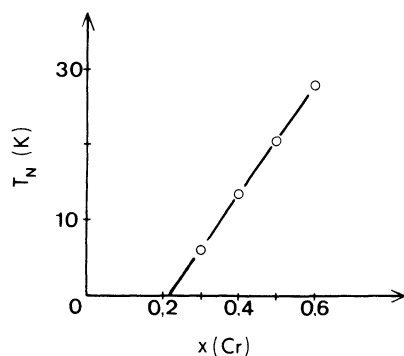


FIG. 3. — Variation de la température de Néel T_N avec la concentration en chrome x des nitrures $V_{1-x}Cr_xN$.

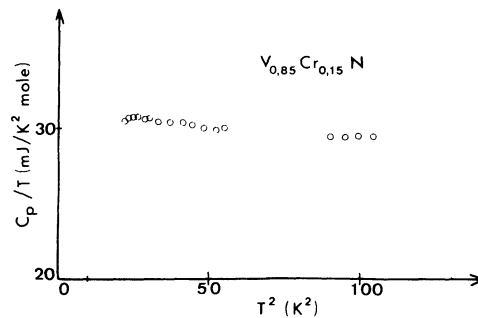


FIG. 4. — Chaleur spécifique à basse température de $V_{0,85}Cr_{0,15}N$.

mesurer cette chaleur spécifique pour des températures inférieures à 4,5 K, car la chaleur spécifique de cet échantillon est extrêmement grande et la conductibilité thermique extrêmement faible comme nous l'avons déjà dit, à cause de l'état métallurgique de notre échantillon. Dans ces conditions, en effet, les temps de retour à l'équilibre sont très grands et la mesure perd toute précision. Si on essaie de tirer de cette courbe une valeur pour γ on trouve environ $25 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$, d'autre part on voit que la courbe s'analyse assez mal de façon classique.

Ce renforcement de chaleur spécifique avant l'apparition d'une phase ordonnée magnétique se rencontre souvent. On peut noter cependant que l'explication classique qui en est donnée (présence de paramagnons), ne s'applique guère à notre cas puisque nous avons un verre magnétique et non une vraie phase ordonnée, de plus les paramagnons antiferromagnétiques, qui sont les plus proches de notre cas, ne donneraient pas de contribution à la chaleur spécifique à cause de la symétrie cubique des nitrures [17].

Nous avons d'autre part mesuré la chaleur spécifique de l'échantillon à 60 % de chrome. Nous verrons (§ 3.3) que celui-ci est diphasé dans l'état normal. Il est cependant possible de le rendre monophasé par trempe. C'est dans cet état que nous avons fait la mesure. Nous avons choisi cet échantillon car c'est celui qui a la température de transition la plus élevée (30 K) et on peut espérer dans ces conditions que les contributions magnétiques à la chaleur spécifique seront faibles quand on se place dans la zone 2-10 K. Les résultats de cette mesure sont reportés

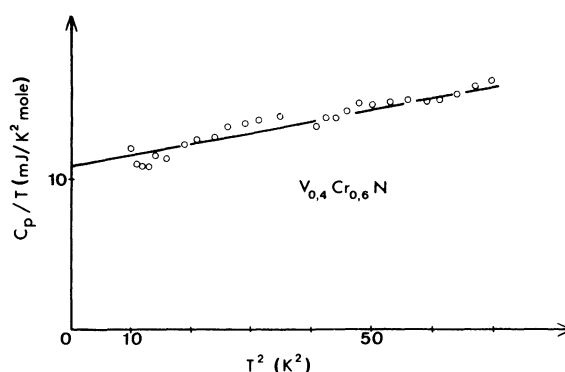


FIG. 5. — Chaleur spécifique à basse température de $V_{0,4}Cr_{0,6}N$.

sur la figure 5. On voit que la chaleur spécifique s'analyse bien en $C_v = \gamma T + \alpha T^3$ avec

$$\gamma = 10,8 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$$

$$\alpha = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4/\text{mole}.$$

La valeur de α est très élevée dans ce cas, plus du double de celle de VN; elle conduirait à une valeur de la température de Debye de 295 K. On peut donc penser que le terme en T^3 est dû à la contribution normale des phonons et à une contribution magnétique importante. Le résultat le plus intéressant de cette mesure reste la valeur très élevée de γ qui dénote un comportement métallique bien typé; il est toutefois possible que le renforcement de chaleur spécifique à l'apparition de la phase ordonnée n'ait pas encore complètement disparu pour cet échantillon.

Pour cette partie du diagramme de phases nous avons donc mis en évidence deux phénomènes intéressants. Tout d'abord à faible concentration de chrome, nous avons une phase métallique avec des moments désordonnés portés par le chrome, puis ces moments s'ordonnent à basse température quand la concentration de chrome augmente et ce phénomène est accompagné d'un renforcement de chaleur spécifique important.

Avant d'étudier la zone intermédiaire, nous allons exposer les résultats que nous avons obtenus pour le côté riche en chrome.

3.2 RÉGION PAUVRE EN VANADIUM (0-15 %).

3.2.1 *Susceptibilité magnétique.* — On a reporté sur la figure 6 les résultats des mesures de susceptibilité magnétique pour trois échantillons de cette zone.

La susceptibilité de CrN a un saut de 50 % au point de Néel, sur une largeur de quelques degrés. Cette transition est du premier ordre et a déjà été étudiée, comme nous l'avons indiqué dans la partie 1.

Quand la concentration de vanadium croît, la température de Néel décroît rapidement et la transition s'étale en température. Notons que ces échantillons nous ont été fournis par MM. Roubin et Pâris. Il semble que la technique qu'ils emploient conduise à des échantillons relativement plus hétérogènes en

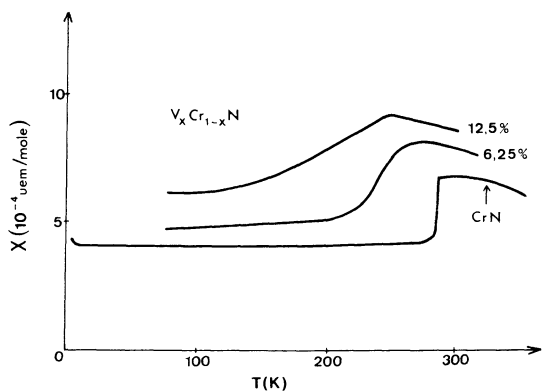


FIG. 6. — Susceptibilité magnétique des nitrures $V_xCr_{1-x}N$ riches en chrome.

concentration que les nôtres. Cependant nous avons pu vérifier sur CrN que nos échantillons et les leurs étaient identiques. Dans la zone 0-15 % de vanadium, on trouve toujours le même ordre magnétique que pour CrN [16].

Il semble probable que le vanadium se comporte comme une impureté non magnétique dans une matrice magnétique.

Nous avons vu que CrN est isolant à toute température. Dans ces conditions, il était tentant de mesurer la chaleur spécifique de CrN et des alliages avec peu de vanadium pour voir ce que devenait le comportement isolant.

3.2.2 Mesures de chaleur spécifique. — 3.2.2.1 CrN.

— Pour le nitrure de chrome nous avons fait deux mesures sur des échantillons différents. Une première sur un fritté et une seconde sur une poudre. Nous pouvons donc comparer ici les deux techniques. Ces résultats sont reportés sur la figure 7 et dans le tableau II.

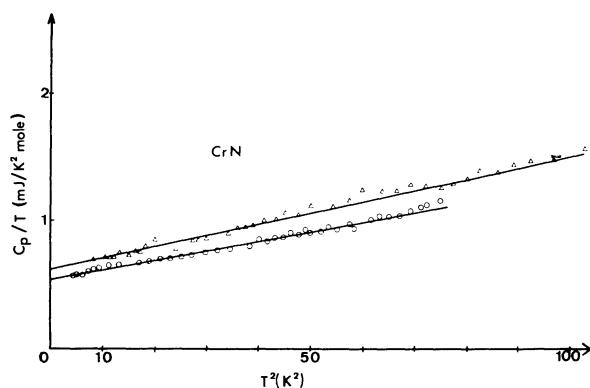


FIG. 7. — Chaleur spécifique à basse température de CrN
 Δ échantillon en poudre.
 \circ échantillon fritté.

TABLEAU II

*Chaleur spécifique à basse température de CrN :
 valeur des paramètres γ et α*

	γ (mJ/K ² /mole)	α (10 ⁻² mJ/K ⁴ /mole)
CrN poudre	0,61	0,86
CrN fritté	0,54	0,72

On voit que les résultats sont très proches. Notons que l'erreur vient essentiellement du fait que nous connaissons mal les coefficients du cuivre de notre porte-échantillon.

Ces résultats semblent en contradiction avec le fait que CrN est isolant. En fait, la préparation de nos échantillons est assez délicate dans cette zone et il subsiste toujours une proportion d'environ 5 % de sous-nitrure Cr_2N (limite de résolution aux rayons X). Nous avons mesuré la chaleur spécifique

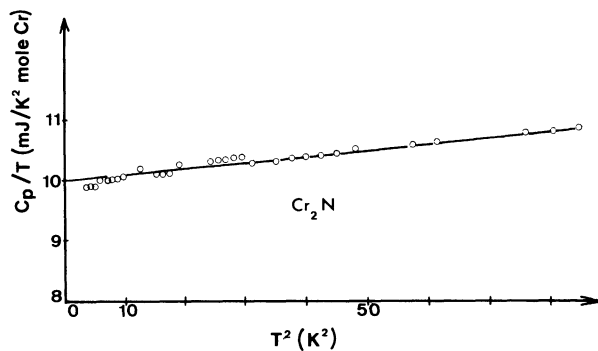


FIG. 8. — Chaleur spécifique à basse température du sous-nitruure Cr_2N .

de Cr_2N (Fig. 8). On trouve

$$\gamma = 10,0 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$$

et

$$\alpha = 1,09 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4/\text{mole}.$$

On voit donc que 5 % seulement de Cr_2N dans un échantillon de CrN donnerait une contribution à γ de l'ordre de $0,5 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$. Les valeurs de γ pour CrN sont donc en fait beaucoup plus faibles que ce que donne l'expérience. (La présence de sous-nitruure est beaucoup moins gênante dans le cas des mesures de susceptibilité, car la susceptibilité de Cr_2N est inférieure à celle de CrN comme nous l'avons vérifié ; $\chi(Cr_2N) \simeq 300 \times 10^{-6} \text{ uem/mole}$ de Cr . Voir également les références [9] et [18].) La valeur de α ($0,86 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4/\text{mole}$) conduit à une température de Debye de 620 K nettement supérieure à celle de VN comme on l'a dit plus haut.

3.2.2.2 *Echantillons à 6,25 et 12,5 % de vanadium.* — Les deux échantillons dont nous avons mesuré la chaleur spécifique à basse température ont été fabriqués par MM. Roubin et Pâris. On trouvera sur la figure 9 les résultats de cette mesure qui donne :

pour 6,25 % de vanadium :

$$\gamma = 1,5 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$$

$$\alpha = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4/\text{mole},$$

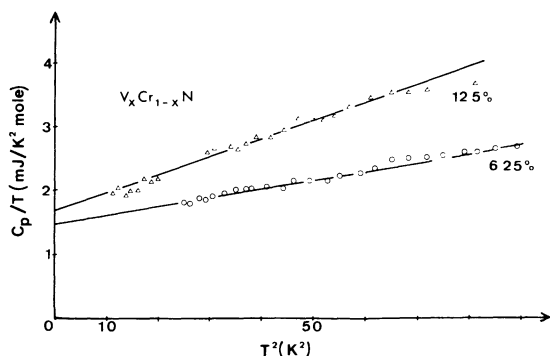


FIG. 9. — Chaleur spécifique à basse température des nitruures $V_xCr_{1-x}N$ riches en chrome.

pour 12,5 % de vanadium :

$$\gamma = 1,7 \text{ mJ/K}^2/\text{mole}$$

$$\alpha = 2,78 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4/\text{mole}.$$

On ne peut ici, comme pour CrN , en conclure que le coefficient γ du nitruure exempt de sous-nitruure est nul, car il faudrait pour cela qu'il y ait environ 15 % de sous-nitruure dans nos échantillons. Ceci est impossible car une telle concentration se verrait aisément sur des diagrammes de rayons X, ce qui n'est pas le cas. En conséquence, ces deux expériences conduisent à un coefficient γ non nul et même appréciable dès qu'une faible concentration de vanadium existe dans CrN .

Les résultats de ces différentes expériences laissent donc à penser que le vanadium se comporte dans CrN comme une impureté non magnétique dans une matrice magnétique. Dans ces conditions, on peut penser qu'une continuité peut exister entre la partie riche en vanadium et la partie pauvre, la phase verre magnétique s'organisant progressivement à grande distance jusqu'à devenir une phase antiferromagnétique du type de CrN . Il n'en est malheureusement rien comme nous allons le voir dans la partie suivante consacrée à la zone intermédiaire.

3.3 ZONE 15-40 % DE VANADIUM. — Nous avons étudié en détail cette zone qui présente des phénomènes de démixtion entre phases de concentrations différentes, d'une part pour la zone dont la concentration en vanadium est comprise entre 25 et 40 % et d'autre part pour la zone comprise entre 15 et 25 %.

3.3.1 *Zone $0,25 < x \leq 0,40$.* — Des mesures de susceptibilité ont été effectuées sur trois échantillons dans cette zone (Fig. 10).

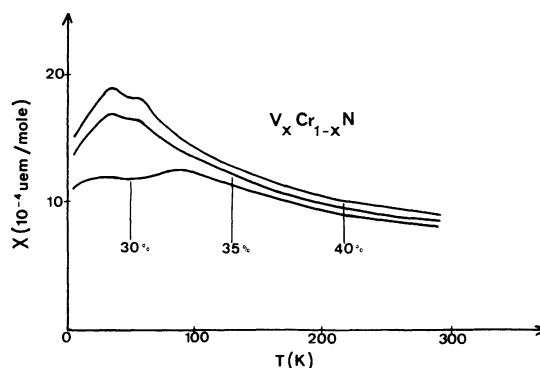


FIG. 10. — Susceptibilité magnétique des nitruures $V_xCr_{1-x}N$, $x = 0,30 ; 0,35$ et $0,40$.

Ces courbes présentent deux maxima, le premier vers 25 K , le second vers 70 K . Le premier pic est d'autant plus important que la concentration en vanadium est plus importante, le second lui, est plus marqué quand la concentration en chrome croît.

Comme d'une part il est difficile d'imaginer une transition apparaissant brutalement au milieu du

diagramme de phases et d'autre part, comme les températures de ces deux pics restent approximativement constantes sur l'intervalle de concentration étudié, on est conduit à penser à l'existence d'un diphasage entre un composé à 25 % de vanadium et un composé à 45 % de vanadium. Dans notre cas, les techniques classiques pour vérifier notre hypothèse ne sont pas utilisables. En effet comme nous l'avons vu, l'utilisation des rayons X n'est pas possible à cause de la faible différence de paramètre cristallin entre VN et CrN, d'autre part la métallographie est inutilisable puisque nous ne disposons que de poudres et enfin la résonance magnétique nucléaire d'absorption ne donne pas de résultats, car la largeur de raie est toujours très forte (> 100 G), et d'autre part la concentration en noyaux actifs, c'est-à-dire en vanadium est relativement faible.

Nous avons pu cependant montrer l'existence de ce diphasage en trempant nos échantillons. Pour cela on place le nitrure dans un four à tube de silice dont l'élément chauffant peut être rapidement enlevé. L'échantillon est recuit à 900 °C sous une pression atmosphérique d'azote pendant quelques jours. Le four est alors rapidement retiré et on arrose le tube d'eau froide. La trempe de 900 °C à la température ambiante s'effectue à des vitesses de l'ordre de 150 °C par seconde, au moins au début.

Nous avons reporté les mesures effectuées sur un même échantillon, dans l'état trempé et dans l'état non trempé sur les figures 11 et 12 pour les composés à 40 et 30 % de vanadium.

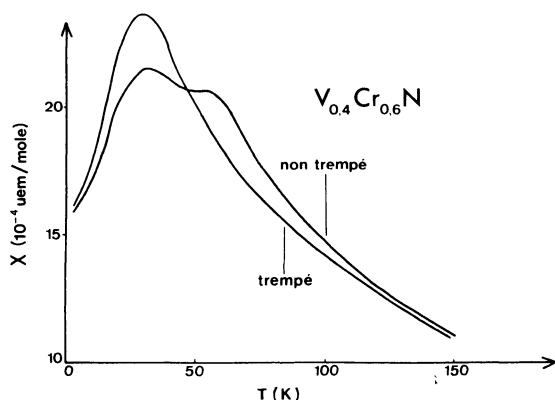


FIG. 11. — Susceptibilité magnétique de $V_{0,4}Cr_{0,6}N$, avant et après trempe.

On voit sur la figure 11 que pour l'échantillon à 40 % de vanadium, le second pic, vers 60 K, a complètement disparu alors que le premier est augmenté. Pour cet échantillon la trempe est donc complète et on obtient ainsi un corps monophasé. L'échantillon à 30 % de vanadium voit son premier pic augmenté et son second pic diminué. Dans ce cas la trempe n'est pas complète mais la proportion de chacune des phases est modifiée.

Nous pensons donc que les nitrures de cette zone sont instables et qu'il y a démixtion. La température de démixtion est inférieure à 900 °C pour le composé

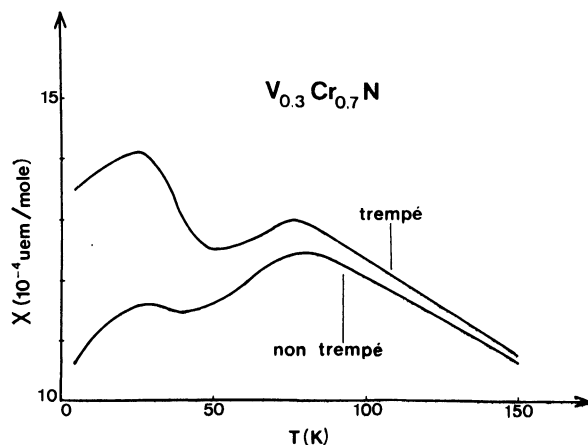


FIG. 12. — Susceptibilité magnétique de $V_{0,3}Cr_{0,7}N$, avant et après trempe.

à 40 % de vanadium et légèrement supérieure à 900 °C pour le composé à 30 %. D'autre part une trempe effectuée sur un échantillon à 25 % ne modifie pas sa susceptibilité. Le diphasage, entre une phase de concentration voisine de 25 % et une autre de concentration voisine de 40 %, surviendrait donc uniquement au cours du refroidissement pour les valeurs les plus élevées de la concentration nominale ($x \approx 0,4$) et existerait au moins partiellement à la température de traitement pour les concentrations nominales les plus faibles.

3.3.2 Zone $0,15 \leq x \leq 0,25$. — On voit sur la figure 13 que la susceptibilité magnétique des échantillons de cette zone comporte deux pics successifs à des températures approximativement constantes

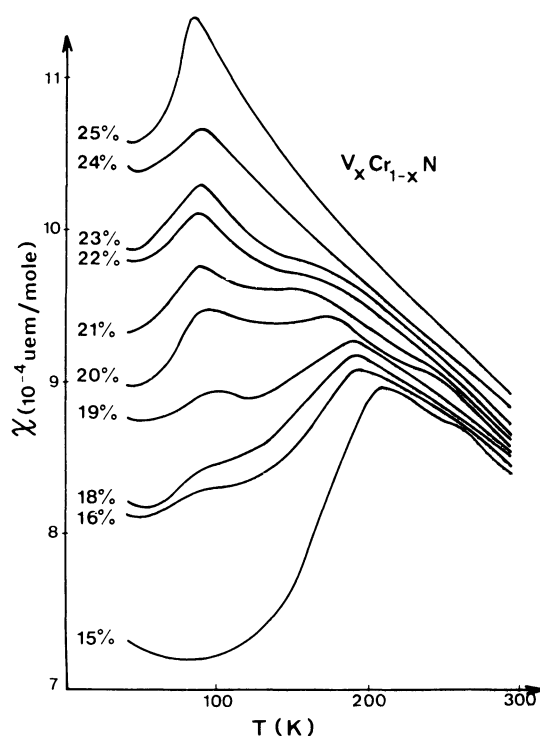


FIG. 13. — Susceptibilité magnétique des nitrures $V_xCr_{1-x}N$, $0,15 \leq x \leq 0,25$.

de 180 K et 95 K. L'amplitude de ces pics varie continûment lorsque varie la teneur : le pic supérieur figure seul pour $x \leq 0,15$, le pic inférieur apparaît pour $x = 0,15$ et se renforce progressivement au détriment du pic supérieur lorsque x croît. Pour $x = 0,25$, seul subsiste le pic inférieur. Quelques fluctuations peuvent apparaître sur la position de ces pics, mais il ne semble pas qu'il faille s'y attacher. Si, comme nous le pensons, les phénomènes observés sont liés à une démixtion du système en deux phases correspondant à des valeurs différentes de x , ces fluctuations pourraient provenir de l'histoire de l'échantillon, et tout particulièrement de variations, même faibles, de la température de traitement ou de la vitesse de refroidissement après nitruration.

A basse température ($T < 80$ K) des phénomènes d'irréversibilité apparaissent sur la susceptibilité magnétique qui dépendent en particulier des divers cycles thermiques qu'a subis l'échantillon dans le domaine magnétique. Cette susceptibilité dépend également de la valeur du champ magnétique sur l'échantillon au cours du refroidissement. Ces phénomènes peuvent parfois conduire à l'apparition d'un troisième maximum sur les courbes de susceptibilité au voisinage d'une température de l'ordre de 30 K. Ces effets n'ont pas été étudiés en détail, et ne seront donc pas décrits dans cet article. (C'est pourquoi également nous n'avons pas reporté la variation des susceptibilités en dessous de 50 K sur la figure 13.)

Il semble donc que l'on assiste dans l'intervalle $[0,15 ; 0,25]$ à une séparation entre une première phase correspondant à $x = 0,15$ et une autre à $x = 0,25$. Ce déphasage apparaîtrait au cours de la nitruration à 900 °C (la susceptibilité de l'échantillon $x = 0,20$ n'est pas affectée par une trempe à partir de 900 °C).

L'ensemble de ces résultats pourrait être interprété sur la base d'un diagramme de phase schématisé figure 14. La phase apparaissant au voisinage de la composition $Cr_{0,75}V_{0,25}N$ semble bien être une phase cubique à faces centrées à haute température ($T > 100$ K), et présenter une distorsion orthorhombique de même nature que celle que l'on a observée pour CrN à basse température. Il semble assez naturel

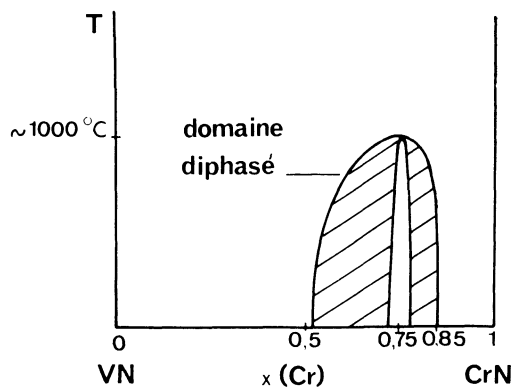


FIG. 14. — Diagramme de phases schématisé du système VN-CrN suggéré par le résultat des mesures de susceptibilité magnétique.

de faire l'hypothèse d'une structure d'ordre des atomes métalliques au voisinage de cette concentration.

4. Conclusion. — L'examen des résultats expérimentaux que nous venons d'exposer fait apparaître quatre problèmes, d'une part les comportements des impuretés dans les nitrures purs, c'est-à-dire du vanadium dans le nitrure de chrome et du chrome dans le nitrure de vanadium, et d'autre part les problèmes de magnétisme, en particulier l'apparition de la phase verre magnétique, et celui du passage de celle-ci à l'antiferromagnétisme de CrN.

Le comportement du chrome dans le nitrure de vanadium semble relever tout à fait du modèle d'une impureté magnétique dans une matrice non magnétique. On sait que le magnétisme apparaît sur une impureté si le rapport de l'énergie de répulsion coulombienne U , à la largeur de l'état lié virtuel de l'impureté Γ , est plus grand qu'une certaine valeur critique. C'est le cas pour le chrome puisque celui-ci est magnétique, mais le rapport U/Γ est sûrement faiblement supérieur à cette valeur puisque le moment magnétique du chrome ($0,9 \mu_B$) est très inférieur à la valeur de l'ion Cr^{+++} ($3,87 \mu_B$). Ce rapport U/Γ relativement faible se comprend dans notre cas car Γ , qui est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi de la matrice, est fort.

(Nous avons vu que la densité d'états au niveau de Fermi de VN est forte : 4 états/eV/atome.)

Le comportement du vanadium dans CrN est au contraire celui d'une impureté non magnétique dans une matrice magnétique. L'aspect le plus intéressant de ce comportement est l'apparition dès qu'une faible quantité de vanadium est présente, d'un terme linéaire en chaleur spécifique à basse température. Le vanadium rend donc CrN métallique, en créant une bande d'impureté au niveau de Fermi. On peut noter que si on extrapole la valeur de la densité d'états pour VN on trouve 8 états/eV/atome pour 100 %, ce qui donne respectivement 1 et 0,5 pour 12,5 et 6,25 % de vanadium, alors que les valeurs trouvées (corrigées du fait de la présence de Cr_2N) sont 1,2 et 0,8. La densité d'états la plus probable est donc pour CrN pur une bande $3d t_{2g}$ divisée en deux sous-bandes par un mécanisme du type Hubbard, et dès que du vanadium est présent, il existe une bande d'impuretés au niveau de Fermi, venant principalement des états $3d t_{2g}$ du vanadium et qui est au tiers pleine.

Si les comportements des impuretés dans les deux nitrures de métaux purs ne sont pas anormaux, il n'en est pas de même pour l'apparition de la phase verre magnétique. Nous avons vu que cette phase apparaît avec un fort renforcement de la chaleur spécifique. Nous n'avons pas étudié en détail ce comportement, mais on peut noter qu'il est assez surprenant comme nous l'avons déjà indiqué, puisque l'explication habituellement avancée qui fait appel aux paramagnons ne peut s'appliquer ici.

Le passage de la phase verre magnétique à la phase antiferromagnétique de type CrN n'est pas continu puisqu'il existe une zone de démixtion. On peut comprendre ce fait, si on suppose, ce qui semble bien être le cas, que le vanadium reste non magnétique dans toute la zone de concentration. Dans ce cas, au fur et à mesure que l'on ajoute du vanadium on perturbe de plus en plus le réseau antiferromagnétique, ce qui se traduit par une forte baisse de sa température de Néel et du moment magnétique porté par le chrome. Une solution plus stable peut néanmoins exister si un ordre des atomes magnétiques et non magnétiques apparaît. (Un tel ordre est possible pour une concentration de 25 % de vanadium.) La première zone de démixtion entre 15 et 25 %

de vanadium correspondrait à ce maximum de l'énergie magnétique. Quand la concentration en vanadium augmente au-dessus de 25 %, aucun ordre n'est possible et on atteint alors la phase verre magnétique, stable pour des concentrations supérieures à 45 %.

Remerciements. — Les auteurs souhaitent remercier MM. Pâris et Roubin (Faculté des Sciences de Lyon) qui ont bien voulu leur fournir certains échantillons de cette étude, ainsi que M. Nasr-Eddine (CNRS Grenoble) avec qui ils ont collaboré à plusieurs occasions.

Ils tiennent à préciser que certaines parties de ce travail ont été accomplies par MM. Lequeux et Paffoni.

Bibliographie

- [1] TOTH, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press New York, London) 1971.
- [2] GOLDSCHMIDT, H. J., *Interstitial Alloys* (Butterworths, London) 1967.
- [3] COSTA, P., Thèse Orsay 1968.
- [4] PESSALL, N., HULM, J. K. et WALKER, M. S., Final Report Westinghouse Research Laboratories 1967, AF 33 (615)-2729.
- [5] WEINBERGER, P., SCHWARZ, K. et NECKEL, A., *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 2063.
- [6] ERN, V. et SWITENDICK, A., *Phys. Rev.* **94** (1954) 1498.
- [7] CORLISS, L. M., ELLIOTT, N. et HASTINGS, J. M., *Phys. Rev.* **117** (1960) 929.
- [8] NASR-EDDINE, M., SAYETAT, F. et BERTAUT, E. F., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **269** (1969) 574.
BLOCH, D., MOLLARD, P. et VOIRON, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **269** (1969) 553.
NASR-EDDINE, M. et BERTAUT, E. F., *Solid State Commun.* **9** (1971) 717.
- [9] BROWNE, J. D., LIDDEL, P. R., STREET, R. et MILLS, T., *Phys. Stat. Sol. (a)* **1** (1970) 715.
- [10] DUCASTELLE, F. et COSTA, P., TP ONERA, 1969, n° 719.
DUCASTELLE, F. et COSTA, P., *Phys. Lett.* **33A** (1970) 447.
- [11] ADLER, D., *Solid State Phys.* **21** (1968) 1.
- [12] MILLS, T., *J. Less-Common Metals* **26** (1972) 223.
- [13] ROUBIN, M., Thèse Lyon 1967.
- [14] DUCASTELLE, F., Note Technique ONERA 1967 n° 3/1222MN.
- [15] BLANDIN, A., Thèse Paris 1961.
MARSHALL, W., *Phys. Rev.* **118** (1960) 1519.
Remarquons cependant que le modèle utilisé par ces auteurs ne s'applique en principe qu'à des alliages dilués.
- [16] NASR-EDDINE, M., Communication privée.
- [17] CASTAING, J., COSTA, P., HERITIER, M. et LEDERER, P., *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972) 533.
- [18] MEKATA, M., YOSHIMURA, H. et TAKAKI, H., *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1972) 62.