



**HAL**  
open science

# La transition de phase électronique dans le monosulfure de nickel

René Brusetti

► **To cite this version:**

René Brusetti. La transition de phase électronique dans le monosulfure de nickel. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1978. Français. NNT : . tel-03682307

**HAL Id: tel-03682307**

**<https://hal.science/tel-03682307>**

Submitted on 31 May 2022

**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.

# THÈSE

présentée à

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

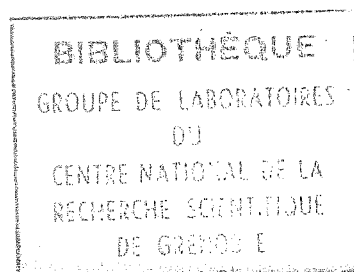
pour obtenir le grade

**DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

**René BRUSETTI**

**SUJET**



### **La transition de phase électronique Dans le monosulfure de nickel**

---

Soutenue le 26 Septembre 1978 devant la commission d'Examen

Président G. AUBERT

Examineurs B.K. CHAKRAVERTY

J.M.D. COEY

G. CZJZEK

E. DANIEL

P. HAGENMULLER



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

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

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

PROFESSEURS TITULAIRES.

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N.
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale A
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique Ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique Hépto-gastro-entérologique
Mme	BONNET Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie



MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRÉ Pierre	Métallurgie
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	FONTAINE Jean-Marc	Maths pures .
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVICHENKO Julien	Mécanique
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires
	LCNGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOËL Pierre	Clinique cardiologique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NECRE Robert	Mécanique
	NOZIERES Philippe	Spectrométrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PÉRAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PÉRET Jean	Sémiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B
	SEICNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie

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

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBÉ Pierre	CERMO
	SUNIER Jules	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

.../...

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

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

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

MM.	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MASSOT Christian	Médecine interne
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse).
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT 1)
	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
	ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran- gère habilitée à être directeur de thèse.)
	SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées
	SCHÆEKER René	Cancérologie
M <sup>me</sup>	SEIGLE-MURANDI Françoise	Cryptogamie
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie
	STUTZ Pierre	Mécanique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

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

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

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



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT  
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electrostatistique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOME Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
MMe. SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

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

M. FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM. ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
LANDAU Ioan Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche



Ce travail a été effectué dans le cadre du Groupe des Transitions de Phases du C.N.R.S. où Messieurs CHAKRAVERTY, Directeur de Recherches, et BRUYERE, Maître de Recherches, ont bien voulu m'accueillir. Je leur en suis très reconnaissant.

Je tiens à exprimer à Monsieur J.M.D. COEY, Chargé de Recherches au C.N.R.S., toute ma gratitude pour le dévouement avec lequel il a suivi et guidé mes travaux ; il a su me faire partager ses connaissances, son dynamisme et une démarche intellectuelle à travers lesquels j'ai conscience d'avoir découvert réellement le travail de recherche.

Je remercie sincèrement Messieurs les Professeurs G. AUBERT, qui a accepté de présider mon jury, E. DANIEL et P. HAGENMULLER, qui ont accepté d'en faire partie.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de Monsieur G. CZJZEK, qui consacre une collaboration amicale riche d'enseignements pour moi.

Les recherches qui font l'objet de cette thèse n'ont pu être développées que grâce à l'esprit de collaboration et de solidarité de nombreuses personnes attachées aux laboratoires du C.N.R.S. de Grenoble, du Centre d'Etude Nucléaire et à l'Institut Laue Langevin, au Service National des Champs Intenses, à l'Ecole Supérieure d'Electrochimie, à l'Institut für Angewandte Kernphysik de Karlsruhe et du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Groningue. Je tiens à exprimer à ces techniciens, ingénieurs et chercheurs ma très profonde reconnaissance.





## TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>CHAPITRE I</u> : INTRODUCTION	1
I. Présentation	3
II. Travaux expérimentaux antérieurs	7
III. Travaux théoriques antérieurs	10
IV. Plan de la thèse	12
Bibliographie	13
<u>CHAPITRE II</u> : ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	15
I. Description de la solidification du composé $Ni_{1-\delta}S$	17
II. Dispositifs de cristallisation	19
III. Caractérisation des échantillons	21
III.1. Contrôles préliminaires	21
III.2. Composition des échantillons	22
III.3. Paramètres cristallins	23
III.4. Mesures de densité	26
Bibliographie	29
<u>CHAPITRE III</u> : PROPRIETES ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES	31
I. Introduction	33
II. Résistivité	33
II.1. Introduction	33
II.2. Mesures	34
a) Phase H.T.	38
b) Phase B.T.	41
III. Pouvoir thermoélectrique	42

	Pages
IV. Chaleur spécifique électronique	44
IV.1. Phase H.T.	44
IV.2. Phase B.T.	45
V. Spectroscopie des électrons photo-émis par rayons X (ou XPS ou ESCA)	45
V.1. Principe	45
V.2. Mesures	46
a) Déplacement chimique (chemical shift)	47
b) Bande de conduction	49
c) Effets d'échange et effets multi-électrons	50
VI. Discussion	55
VI.1. Phase Haute-Température	55
VI.2. Phase Basse-Température	59
Bibliographie	61
<u>CHAPITRE IV</u> : PROPRIETES MAGNETIQUES	63
I. Introduction	65
II. Mesures du moment magnétique dans la phase antiferromagnétique par diffraction neutronique	65
II.1. Technique expérimentale	65
II.2. Exploitation des mesures	67
III. Mesures de susceptibilité magnétique	73
III.1. Appareillage	73
III.2. Résultats	73
III.3. Commentaires	77
IV. Mesures du moment magnétique dans la phase paramagnétique par diffraction neutronique	77
IV.1. Principe de la mesure	77
IV.2. Réalisation expérimentales et résultats	80
a) Utilisation des neutrons polarisés avec analyse de polarisation	80
a.1.) Dispositif expérimental	80

	Pages
a.2.) Résultats	81
a.3.) Interprétation	82
b) Utilisation de Nickel mono-isotopique	84
b.1.) Dispositif expérimental	84
b.2.) Mesures	86
b.3.) Interprétation	87
IV.3. Commentaires	90
a) Origine de l'augmentation du bruit de fond dans la phase A.F.	90
b) Moment magnétique dans la phase métallique	91
V. Discussion	91
a) La phase métallique	91
b) La phase antiferromagnétique	94
b.1.) Excitations magnétiques	95
b.2.) Variation du moment magnétique avec la température	96
b.3.) Variation du moment magnétique avec la teneur en Nickel	97
b.4.) Susceptibilité magnétique	97
b.5.) Conclusion	99
Bibliographie	103
<u>CHAPITRE V</u> : PROPRIETES DU RESEAU	105
I. Introduction	107
II. Chaleur spécifique	107
II.1. Techniques expérimentales	107
II.2. Caractéristiques thermodynamiques de la transition	109
II.3. Evolution de la chaleur spécifique entre 4.2 et 300 K	112
II.4. Commentaires	116
a) Structure fine de l'anomalie de chaleur spécifique	116

	Pages
b) Température de Debye	118
III. Densité d'états des phonons	119
III.1. Principe de la méthode	119
III.2. Résultats et discussion	121
IV. Effet Mössbauer	122
V. Mesure des constantes élastiques	126
V.1. Constantes élastiques déduites de la propagation des ultra-sons dans la phase métallique	126
V.2. Mesure des constantes élastiques par diffraction des neutrons	128
a) Principe de la méthode	128
b) Mesures	131
VI. Dilatation thermique entre 5 K et 300 K	137
VI.1. Mesures	137
VI.2. Exploitation des mesures de paramètres de maille	140
VII. Discussion	143
VII.1. Confrontation de l'ensemble des résultats relatifs aux propriétés élastiques, dynamiques et thermiques de $Ni_{1-\delta}S$	143
a) Constantes élastiques	143
b) Constantes élastiques et compressibilité	144
c) Dilatation thermique dans l'approximation quasi-harmonique	146
d) Influence comparée de la pression et des défauts lacunaires sur la température de transition	150
e) Ordre de la transition	153
VII.2. Les contributions à l'entropie de la transition $\Delta S$ et au saut de chaleur spécifique $\Delta C_v$	154
a) Entropie de la transition	155
b) Saut de chaleur spécifique à la transition	157
c) Commentaires	158
VII.3. Modification des constantes élastiques à la transition	161
Bibliographie	163

	Pages
<u>CHAPITRE VI : CONCLUSIONS</u>	165
I. Phase H.T.	167
II. Phase B.T.	168
III. La transition	169
Bibliographie	171
 <u>ANNEXES</u>	 173
<u>Annexe II.A :</u>	175
Stabilité de la phase $\alpha$ (NiAs) et transformation en millérite	
<u>Annexe II.B :</u>	177
Choix des paramètres caractéristiques de la méthode de Bridgman	
<u>Annexe II.C :</u>	181
Cristallisation par refroidissement lent sous faible gradient thermique	
<u>Annexe II.D :</u>	183
Processus global de synthèse des composés $Ni_{1-\delta}S$	
<u>Annexe II.E :</u>	187
Orientation et découpe des monocristaux	
 <u>ANNEXE III.A :</u>	 189
Appareillage automatique de mesure de la résistivité entre 300 K et 2.5 K	
 <u>ANNEXE IV.A :</u>	 195
Diffraction cohérente élastique des neutrons par un cristal	
 <u>ANNEXE IV.B :</u>	 199
Méthode des moindres carrés appliquée au facteur de forme magnétique pour l'évaluation de la diffusion paramagnétique	
 <u>ANNEXE V.A :</u>	 201
Conditions de quasi-équilibre thermique dans les mesures calorimétriques.	



CHAPITRE I

INTRODUCTION





## I. PRESENTATION

Depuis un quart de siècle environ, l'un des objectifs principaux des théoriciens du solide réside dans le traitement des corrélations électroniques lorsque celles-ci se situent entre la limite des corrélations fortes (électrons liés) et la limite des corrélations faibles (électrons quasi-libres), deux situations aujourd'hui bien comprises. Dans la situation intermédiaire, le solide est susceptible de comportements très divers et de mutations profondes encore mal compris : c'est le domaine des transitions Isolant-Métal et de l'apparition du magnétisme.

Dès 1937, De Boer et Verwey <sup>(1)</sup> avaient fait remarquer que la théorie des bandes de Bloch Wilson ne permettait pas de rendre compte du caractère isolant de nombreux oxydes de métaux de transition (NiO, CoO, MoO, Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Peierls avait alors déjà suggéré que la répulsion Coulombienne pouvait être la cause de la localisation des électrons 3d. Ce problème et cette idée restèrent pendant plus de 20 ans sans écho jusqu'à ce que Mott <sup>(2)</sup> les reprenne, les développe, et les popularise.

Les insuffisances de la théorie des bandes classique et le type de corrections à y apporter apparaissent bien dans l'exemple proposé par Mott d'un réseau d'atomes d'Hydrogène dont on pourrait faire varier les distances interatomiques. D'après la théorie des bandes, un tel réseau devrait être métallique quel que soit le paramètre du réseau ( $a$ ) puisque les électrons issus des orbitales  $s$  devraient être distribués dans une bande à moitié pleine. Or il est évident que lorsque les distances interatomiques sont suffisamment grandes, un tel réseau doit être isolant ; ce qui revient à dire que lorsque la bande devient trop étroite, elle ne peut rester unique et moitié pleine. La raison en est qu'il ne peut y avoir conduction que si certains sites sont vacants ( $s^0$ ) et d'autres doublement occupés ( $s^2$ ) et s'ils se déplacent dans le réseau ; or, du fait de l'interaction de Coulomb  $e^2/r_{12}$  entre les électrons, la création d'une paire ( $s^0$ )-( $s^2$ ) nécessite une certaine énergie  $U$  dont les électrons ne peuvent disposer lorsque la largeur de bande  $W$  est trop faible - dans la limite atomique l'énergie  $U$  est égale à l'énergie nécessaire pour extraire un électron ( $s^1$ ) du réseau (énergie de ionisation) diminuée de l'affinité électronique des coeurs ( $s^1$ ). Dans ce schéma donc le système doit être isolant lorsque le paramètre du réseau  $a$  est suffisamment grand pour que  $W \lesssim U$ .

Le traitement des corrélations nécessite de réintroduire le problème à N corps dans toute sa complexité, aussi jusqu'à ce jour n'a-t-il reçu de solution que dans des cas encore plus simples que celui envisagé par Mott (une dimension ; limite des faibles intégrales de transfert  $t_{ij}$  ; limite de très faibles concentrations électroniques ; petits groupes d'atomes). Lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes plus proches des systèmes réels on a recours à diverses approximations, parfois grossières, et dont les conséquences sont souvent difficiles à évaluer. En particulier, on ne considère, dans la grande majorité des cas, que des électrons de type s (sans dégénérescence orbitale) et on ne tient compte que des interactions entre électrons sur un même site. Le problème posé ainsi et traduit par l'hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

fut abordé pour la première fois par Hubbard (3) en 1963 ;  $C_{i\sigma}^{\dagger}$  représente l'opérateur création d'un électron de spin  $\sigma$  ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) sur le site  $i$ ,  $C_{j\sigma}$  l'opérateur annihilation d'un électron  $\sigma$  sur le site  $j$  ;  $t_{ij}$  est l'intégrale de transfert entre les deux sites proches voisins et  $n_{i\uparrow}$ ,  $n_{i\downarrow}$  les nombres d'occupation pour les deux types de spin sur le site  $i$ .

Malgré les simplifications déjà introduites dans l'hamiltonien de Hubbard, celui-ci ne peut être traité rigoureusement. Cependant lorsque le paramètre d'interaction intratomique  $U$  est nettement supérieur à  $W$ , le système peut être décrit par une structure de bandes effective (Figure 1) dans laquelle une "bande de Hubbard" inférieure décrivant les états à un seul électron par site est séparée de la "bande de Hubbard" supérieure décrivant les états doublement occupés (ou vides) par une énergie  $U$  (état isolant). Quand la largeur de bande  $W$  augmente par rapport à  $U$  (lorsque le réseau est comprimé par exemple) les deux bandes peuvent se recouvrir et le système devenir métallique. La transition Isolant-Métal à  $T = 0$ , dans ce modèle, est continue, cependant elle peut être discontinue -comme l'avait prévu Mott- si l'on y introduit les corrélations à plus longue distance (4).

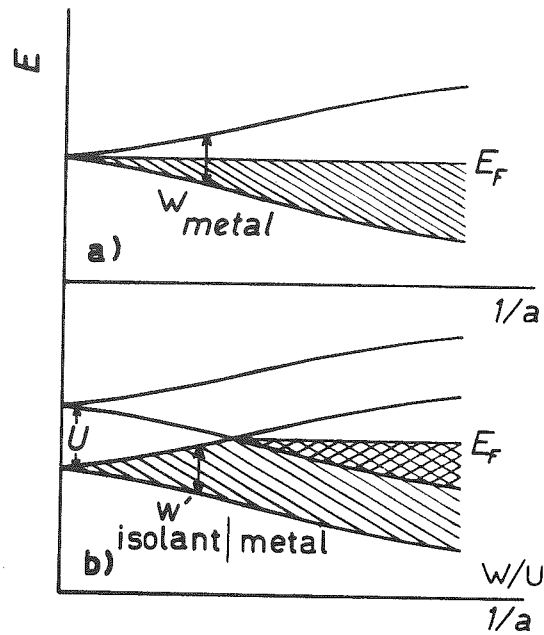


Figure 1 : Structure de bande schématique pour un réseau d'ions  $s^1$  en fonction de l'inverse de leur séparation. (a) sans et (b) avec les corrélations intra-atomiques ; d'après Hubbard (3).

Il semble bien établi également que l'état fondamental du système pour  $U/W \gg 1$  est antiferromagnétique (5) ; lorsque la distance entre atomes diminue le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques élargit les bandes et diminue le moment magnétique porté par chaque atome par rapport à la valeur de  $1 \mu_B$ . On peut se demander alors si le moment disparaît avant ou après que le système devienne métallique. D'après Mott (6), les moments peuvent être conservés dans l'état métallique tant que les corrélations sont suffisamment fortes (moins de 10 % environ des électrons dans la "bande de Hubbard" supérieure). La solution de Cyrot (7) à l'hamiltonien de Hubbard fournit également une phase métallique antiferromagnétique (Figure 2). Le traitement de Cyrot permet de reproduire assez fidèlement le diagramme de phases de l'un des systèmes qui a été le plus étudié à ce jour, l'oxyde de Vanadium  $V_2O_3$  dans lequel le rapport  $U/W$  peut être modifié par l'application d'une pression ou un dopage de Chrome ou Titane (Figure 3).

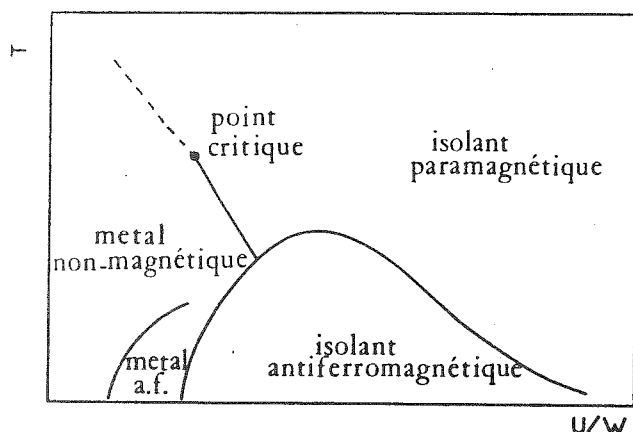


Figure 2 : Diagramme de phases électronique calculé par Cyrot (7) pour une bande à demi-pleine.

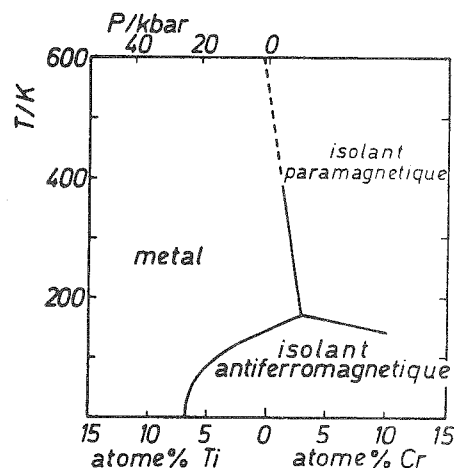
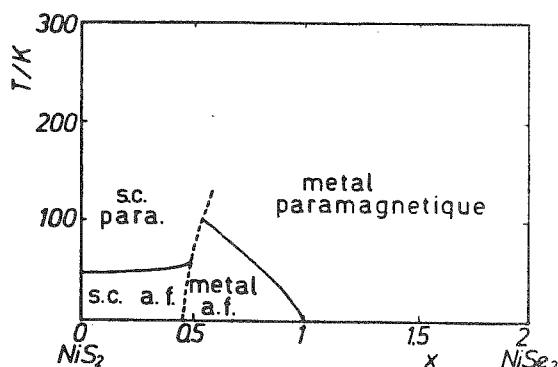


Figure 3 : Diagramme de phases électronique pour le système  $(V_{1-x}M_x)_2O_3$  ( $M = Ti, Cr$ ) et pour  $V_2O_3$  sous pression (d'après (9)).

Cet accord est d'autant plus remarquable que les atomes de Vanadium doivent porter chacun deux électrons et que la dégénérescence orbitale n'a pas été incluse dans ce modèle. On remarque cependant que dans  $V_2O_3$  n'apparaît pas de phase antiferromagnétique métallique ; ceci proviendrait, d'après Cyrot (7,8), de ce qu'elle n'est pas stable dans ce cas : son domaine de stabilité se situerait dans le "volume perdu" entre la phase métallique et la phase antiferromagnétique isolante, moins dense d'environ 2 %\*. Par contre, dans le système  $NiS_{2-y}Se_y$ , la phase antiferromagnétique métallique est présente (Figure 4).

Figure 4 : Diagramme de phases électronique pour le système  $NiS_{2-y}Se_y$ . La ligne en pointillés est considérée comme le lieu de la transition de Mott (d'après (27)).



\* Les travaux récents de J. Dumas (Thèse Grenoble 1978) ont démontré qu'il existe néanmoins une phase antiferromagnétique métallique dans le système  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  pour  $0.1 < x < 0.6$ , mais la frontière  $T \neq 0$  de cette phase ne semble pas évoluer comme prévu par Cyrot.

Il semble donc que les mécanismes de localisation proposés par Mott puissent effectivement déterminer de manière prépondérante les propriétés électroniques des composés de métaux de transition à bande étroite. Cette idée a conduit nombre d'expérimentateurs à rechercher dans ce type de composés les comportements qui peuvent être attribués aux corrélations de Mott-Hubbard. Les travaux dans ce domaine se sont orientés soit vers des composés comme NiO, CoO, MnO, ... <sup>(9)</sup> dont le caractère isolant semblait inexplicable sans les mécanismes de localisation de Mott ( $U/W \gg 1$ ), soit vers des composés présentant un changement de phase électronique qui pouvait être dû à des corrélations proches de la valeur critique ( $\frac{U}{W} \approx 1$ ), ces derniers étant par ailleurs susceptibles de recevoir des applications pratiques.

C'est dans ce domaine des corrélations intermédiaires que se situe notre travail et, particulièrement, dans la zone de stabilité de la phase antiferromagnétique métallique. Le monosulfure de Nickel NiS était un bon candidat pour ce type d'étude car il subit une transition entre un état métallique non magnétique et un état antiferromagnétique de conductivité relativement élevée ( $\approx 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). D'autres propriétés de ce composé qui ont contribué à notre choix apparaîtront à l'examen des travaux antérieurs.

## II. TRAVAUX EXPERIMENTAUX ANTERIEURS

Nous avons résumé les principales propriétés physiques de NiS, telles qu'elles étaient connues au début de notre étude, dans le tableau I.

Domaine d'existence (P = 0)	Phase H.T. T > 265 K	Phase B.T. T < 265 K	Références
Structure cristallo-graphique	NiAs P6 <sub>3</sub> /mmc	NiAs P6 <sub>3</sub> /mmc	(10,11)
Paramètres cristallins	a ≈ 3.444 Å c ≈ 5.32 Å (T=300 K)	a = 3.450 c = 5.37 (T=80 K)	(11)
Comportement magnétique	Paramagnétique	Antiferromagnétique	(11,12)
Moment magnétique	(< 0.5 μ <sub>B</sub> )	2.1 μ <sub>B</sub> <sup>(11)</sup> , 1.66 μ <sub>B</sub> <sup>(13)</sup> dirigé selon $\vec{c}$	(11)
Conductivité	~ 10 <sup>4</sup> Ω <sup>-1</sup> - cm <sup>-1</sup>	~ 10 <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> - cm <sup>-1</sup>	(Cf. fig. 6)
Pouvoir Thermoélectrique	< 0	> 0	(14)
Coefficient de Hall	< 0	> 0	(15)

Tableau 1 : Résumé des caractéristiques physiques des phases H.T. et B.T. de NiS (travaux antérieurs à 1972).

La structure NiAs de ce composé (Figure 5) étant instable au-dessous de 700 K environ, elle doit être retenue par trempe ; nous la désignerons par phase α lorsqu'il sera utile de la distinguer de la phase stable β ou millérite.

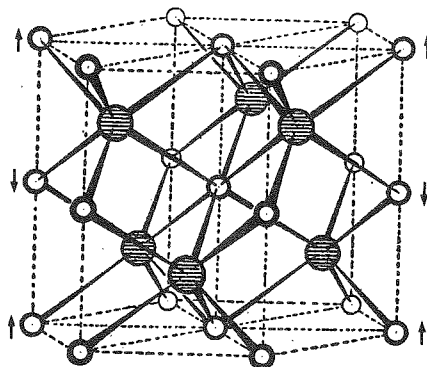


Figure 5 : Structure cristallographique de Ni<sub>1-δ</sub>S ; les cercles hachurés représentent les atomes de Soufre ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$ ) et ( $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$ ) et les cercles vides, les atomes de Nickel ( $0, 0, 0$ ) et ( $0, 0, \frac{1}{2}$ ). Les flèches schématisent l'arrangement des moments entre les plans de Nickel dans la phase antiferromagnétique.

Le passage de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique fut observé pour la première fois en 1963 par Sparks et Komoto <sup>(11)</sup>. Cette transition s'accompagne d'une diminution de volume ( $\approx 2\%$ ) et se produit bien avant que les moments soient notablement désordonnés ; la température de transition (263 K dans leur échantillon) ne peut donc être assimilée à une température de Néel classique. Pour simplifier, nous désignerons les deux états de NiS par "phase H.T." (Haute Température) pour la phase métallique paramagnétique et "phase B.T." (Basse Température) pour la phase antiferromagnétique. Le composé est susceptible d'accepter jusqu'à 6 % de lacunes de Nickel <sup>(16)</sup>. Nous noterons donc les composés lacunaires  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  ; cette particularité nous offre des possibilités de recherche relativement inhabituelles car la température de transition est abaissée par l'introduction des lacunes <sup>(13)</sup> comme par l'application d'une pression <sup>(17,18)</sup>. Nous disposons donc d'un paramètre, le taux de lacune  $\delta$ , plus facile à utiliser qu'une pression et qui permet d'agir sur les mécanismes qui déterminent le changement de phase.

Un autre intérêt du Sulfure de Nickel réside dans sa structure cristallographique simple et surtout dans le fait qu'elle ne subit pas de modification (excepté la variation de volume de 2 %) à la transition ; Trahan et al. <sup>(20)</sup> ont cru déceler un déplacement des atomes de Soufre dans la phase B.T., mais ceci fut infirmé par Mc Whan et al. <sup>(19)</sup> et jusqu'à ce jour, aucun résultat expérimental n'est venu contester la structure NiAs de cette phase. Par conséquent, on peut exclure que les modifications enregistrées dans les propriétés physiques soient le résultat d'altérations de la structure de bandes (ouverture d'un gap total ou partiel) provoquées par un changement de symétrie cristallographique (transition d'Adler et Brooks <sup>(21)</sup>).

De même, on remarque (Figure 5) que la périodicité du réseau des moments magnétiques dans la phase B.T. est la même que celle du réseau non magnétique, et par conséquent, il faut exclure qu'on soit en présence d'une transition de Slater <sup>(22)</sup> provoquée par un doublement de la périodicité dans la phase antiferromagnétique et l'ouverture d'un gap aux limites de la nouvelle zone de Brillouin réduite.



La figure 6 donne un aperçu des modifications survenant à la transition dans la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique. Les résultats présentés sur cette figure étaient alors les seuls provenant de mesures sur monocristaux, c'est pourquoi nous les avons reproduits, bien qu'ils soient en partie incorrects.

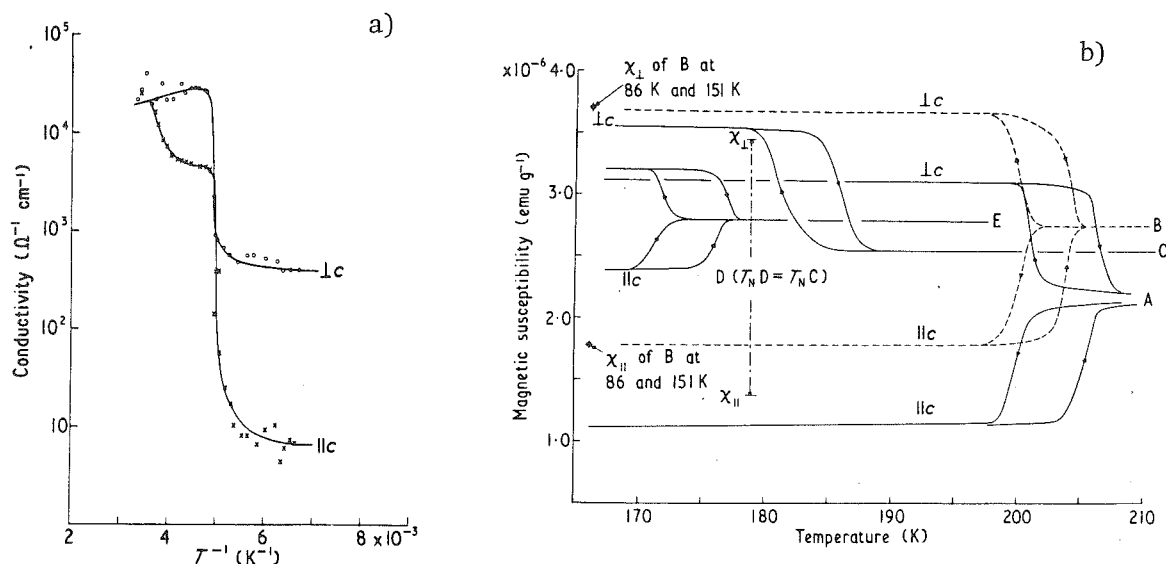


Figure 6 : a) Conductivité électrique d'un monocristal de  $\text{Ni}_{0.99}\text{S}$  d'après (13)  
 b) Susceptibilités magnétiques parallèles et perpendiculaires des monocristaux  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  : (A)  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  ; (B)  $\text{Ni}_{0.99}\text{S}$  ; (C) x (D)  $\text{Ni}_{0.985}\text{S}$  ; (E)  $\text{Ni}_{0.98}\text{S}$ , d'après (13).

### III. TRAVAUX THEORIQUES ANTERIEURS

La première approche théorique de monosulfure de Nickel est due à Tyler et Fry (23) qui ont effectué un calcul de bandes sur la phase métallique dans l'approximation des liaisons fortes. Ils trouvent que la bande 3d du Nickel, large d'environ 3eV, se situe au milieu d'une large bande 4s, le niveau de Fermi se plaçant à l'intérieur de la bande d, à proximité de sa limite supérieure.

Cependant, White et Mott (24) ont montré que ce recouvrement des bandes 4s et 3d du Nickel est hautement improbable ; en particulier, on s'attendrait alors à ce qu'il soit au moins aussi important dans FeS et CoS, ce qui n'est manifestement pas le cas. De fait, la détermination des positions respectives de ces bandes, dans ce genre de calcul, est particulièrement délicate et l'utilisation par Tyler et Fry d'états de base construits sur les fonctions d'ondes atomiques et d'un potentiel périodique d'atomes neutres suffit à expliquer le recouvrement 4s - 3d (24,25).

White et Mott suggèrent alors que c'est la bande 3p du Soufre qui recouvre partiellement la bande 3d du Nickel, car d'après eux, un recouvrement partiel est nécessaire pour expliquer la réduction de l'interaction coulombienne intra-atomique  $U$  dans NiS par rapport à sa valeur dans un "isolant de Mott" (5 à 10 eV) et ainsi expliquer le caractère métallique de la phase H.T. Le schéma de bandes finalement proposé par White et Mott pour cette phase est représenté sur la figure 7.

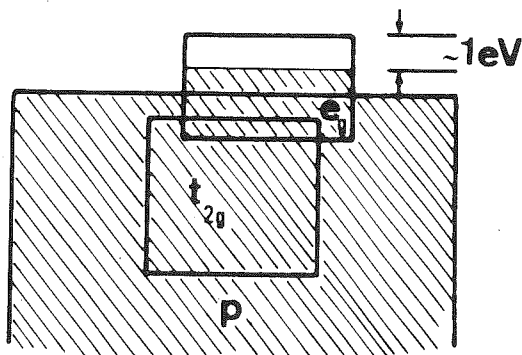


Figure 7 : Schéma des bandes 3d (Ni) et 3p (S) proposé par White et Mott (24) pour la phase métallique de NiS.

Nous observons que leurs estimations, de même que les calculs de Tyler et Fry, prévoient que le champ cristallin ne dissocie que très partiellement les états de type  $t_{2g}$  des états  $e_g$  et que ceux-ci sont également partiellement mélangés aux états 3p du Soufre. Il n'est alors pas possible de décrire NiS dans la théorie des orbitales moléculaires.

White et Mott proposaient que le passage dans la phase antiferromagnétique soit dû à la distorsion cristallographique mentionnée par Trahan et al. et qui aujourd'hui doit être écartée. Leur explication est cependant intéressante, en raison des mécanismes qu'elle fait entrer en jeu. D'après eux donc, la distorsion induit un déplacement de la bande  $e_g$  au-dessus de la bande 3p du Soufre, l'écrantage de l'interaction coulombienne  $U$  par les électrons 3p est alors réduit, ce qui entraîne la dissociation de  $e_g$  en deux sous-bandes de Hubbard. Celles-ci se recouvrent partiellement de sorte que le moment magnétique est réduit par rapport à la valeur normale de  $2 \mu_B$ . Il est remarquable que le modèle de White et Mott, proposé à partir de résultats expérimentaux très incomplets et parfois erronés, fournisse aujourd'hui une des descriptions les plus satisfaisantes des deux phases, comme notre étude permettra de le mettre en évidence.

#### IV. PLAN DE LA THESE

De nombreuses divergences apparaissant dans les travaux expérimentaux antérieurs, il était indispensable de résoudre avant tout le problème de l'élaboration de monocristaux de bonne qualité. Le mode de préparation que nous avons finalement mis au point est décrit dans le chapitre II.

Nos investigations ont été dirigées ensuite, chaque fois que possible, de façon à obtenir une caractérisation approfondie de chacune des phases qui puisse être comparée aux apports théoriques, mais aussi qui permette de dégager les mécanismes qui commandent la transition. Les chapitres III et IV sont consacrés aux propriétés électriques et magnétiques.

Une des caractéristiques des électrons appartenant à une bande étroite réside dans leur capacité à interagir avec le réseau <sup>(26)</sup> ; nous avons donc étudié ses propriétés élastiques et dynamiques qui jusqu'alors avaient été ignorées (chapitre V) et avons pu mettre en évidence le rôle important de l'interaction électron-réseau dans la transition.

Enfin, nous dégagerons dans le chapitre VI une description des deux phases et les conséquences que cela implique sur les mécanismes de la transition. Celle-ci sera alors re-située dans le cadre plus général des transitions métal-non métal et des idées de Mott-Hubbard.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE I

1. J.D. DE BOER et E.J.W. VERWEY, Proc. R. Soc. 49 extra (1937) 59.
2. N.F. MOTT, Phil. Mag. 6 (1961) 281 et références citées dans l'article.
3. J. HUBBARD, Proc. R. Soc. A 276 (1963) 238 ; Proc. R. Soc. A 277 (1964) 237 ; Proc. R. Soc. A 281 (1964) 401.
4. N.F. MOTT, Metal Insulator Transitions (Taylor and Francis, London) 1974.
5. P.P.W. ANDERSON, Solid State Phys. 14 (1963) 99.
6. N.F. MOTT et Z. ZINAMON, Rep. Progr. Phys. 33 (1970) 881.
7. M. CYROT, J. de Physique 33 (1972) 125 ; Phil. Mag. 25 (1972) 1301 .
8. M. CYROT et P. LACOUR-GAYET, Solid State Comm. 11 (1972) 1767.
9. D.B. Mc WHAN et J.P. REMEIKA, Phys. Rev. B 2 (1970) 3734 ;  
T.M. RICE et D.B. Mc WHAN, I.B.M. J. Res. Develop. 14 (1970) 251 et  
références citées.
10. L'état isolant de ces composés est discuté par B.H. BRANDOW, Int. J.  
Quantum Chem.
11. N. ALSEN, Geol. För förh. 47 (1925) 19.
12. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1191.
13. M.G. TOWNSEND, R. TREMBLAY, J.L. HORWOOD et L.J. RIPLEY, J. Phys.  
C 4 (1971) 598.
14. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 752.
15. T. OHTANI, K. KOSUGE et S. KACHI, J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 521.
16. T. OHTANI, K. KOSUGE et S. KACHI, J. Phys. Soc. Japan 28 (1970) 1588.
17. M. LAFFITTE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1959) 1211.

18. S. ANZAI et K. OZAWA, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 271.
19. D.B. Mc WHAN, M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER, Phys. Rev. B 5 (1972) 2552.
20. J. TRAHAN, R.G. GOODRICH et S.F. WATKINS, Phys. Rev. B 2 (1970) 2859.
21. D. ADLER et H. BROOKS, Phys. Rev. 155 (1967) 825.
22. J.C. SLATER, Phys. Rev. 82 (1951) 538.
23. J.M. TYLER et J.L. FRY, Phys. Rev. B 1 (1970) 4604.
24. R.M. WHITE et N.F. MOTT, Phil. Mag. 24 (1971) 845.
25. T.M. WILSON, Int. J. Quantum Chem. 35 (1970) 757.
26. J.B. GOODENOUGH, les Oxydes des Métaux de Transitions (Gauthiers-Villars, Paris) 1973, p. 36.
27. F. GAUTIER, G. KRILL, M.F. LAPIERRE, P. PANISSOD, C. ROBERT, G. GZJZEK, J. FINK et H. SCHMIDT, Phys. Lett. 53 A (1975) 31.

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS



Les études déjà réalisées sur la phase  $\alpha$  de  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$ , avant que nous ne commencions ce travail, n'avaient porté que sur des poudres préparées de diverses manières. La confrontation des résultats rapportés par les différents auteurs <sup>(1)</sup> révélait des divergences importantes, particulièrement en ce qui concerne les propriétés électriques. Il était donc nécessaire d'apporter un soin particulier à la préparation des échantillons pour éliminer les principales causes de ces irréproductibilités : impuretés, inhomogénéités, défauts structuraux, etc... Il était également indispensable de disposer de monocristaux pour pouvoir aller plus loin dans la connaissance de ce composé (anisotropie, ultrasons, diffraction neutronique...). Nous avons donc décidé de nous en tenir à un mode de préparation unique, et recherché parmi les possibilités offertes, celles dont les caractéristiques pouvaient être le plus facilement contrôlables et reproductibles. Notre choix a été guidé également par la nécessité d'obtenir des monocristaux de taille suffisante pour permettre toutes les mesures projetées, ce qui élimine les méthodes de transport en phase gazeuse <sup>(2 - 3)</sup>. Parmi les techniques de cristallogénèse partant du composé fondu, les méthodes du type Bridgman-Stockbarger nous sont apparues les mieux adaptées à  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  et en même temps les plus directes et les plus commodes.

## I. DESCRIPTION DE LA SOLIDIFICATION DU COMPOSÉ $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$

La mise en oeuvre de ces méthodes exige tout d'abord une connaissance suffisante des processus intervenant au cours de la solidification du composé et de son refroidissement, jusqu'à température ambiante. Nous disposons pour cela du diagramme de phases déterminé par Kullerud et Yund <sup>(4)</sup> et présenté sur la figure 1.

De l'examen de ce diagramme, il ressort que la phase  $\alpha$  de  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  est métastable à température ambiante. Son domaine d'existence est limité vers les basses températures par la transformation en Millérite qui interviendrait entre 380 et 280°C suivant la composition ; celle-ci étant elle-même limitée entre  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  et  $\text{Ni}_{0.94}\text{S}$ . Des précisions sur cette transformation sont donnés dans l'Annexe A. Cet intervalle reste inchangé jusqu'à 800°C, puis se déplace progressivement du côté riche en soufre en se resserrant ; enfin ses limites se confondent au point de fusion congruente correspondant à  $\text{Ni}_{0.92}\text{S}$  (992°C).



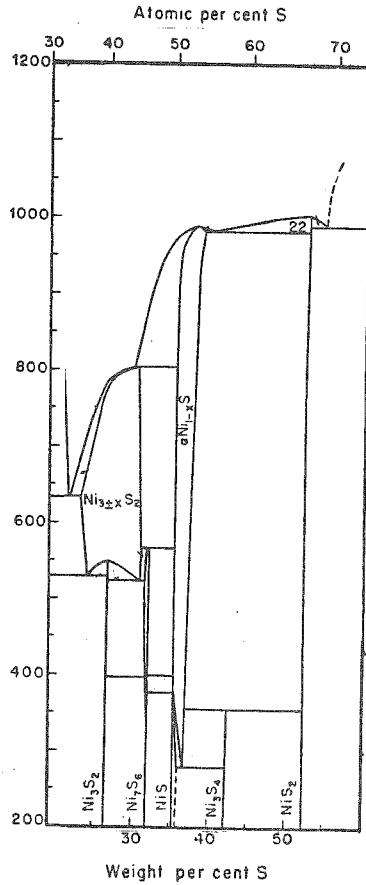


Figure 1 : Diagramme de phase Nickel-Soufre au voisinage de la composition équi-atomique (d'après Kullerud et Vund (4)).

Le mode de préparation choisi consiste à cristalliser directement le composé  $Ni_{1-\delta}S$  désiré ; de ce fait, si le refroidissement se déroule dans des conditions de quasi-équilibre, la solidification s'étend sur un intervalle de température allant de  $50^{\circ}C$  pour  $Ni_{0.94}S$  à  $200^{\circ}C$  pour  $Ni_{1.00}S$  : au début de la solidification, le solide est enrichi en Soufre puis sa composition se rapproche progressivement de la valeur nominale alors que le liquide s'appauvrit en Soufre. Le choix de ce type de cristallisation impose une détermination assez précise des paramètres caractéristiques de la méthode de Bridgman-Stockbarger : vitesse de croissance et gradient thermique essentiellement (Cf. Annexe B). Cependant, il présente de nombreux avantages du fait que l'on peut préparer directement le composé désiré en ampoule scellée à partir du mélange de composition nominale : les problèmes technologiques sont grandement simplifiés, le nombre des opérations est réduit au

minimum et donc les risques de pollution également, d'autant qu'aucune intervention n'est effectuée sur l'échantillon après son introduction dans l'ampoule. Enfin sa composition est connue avec sensiblement la même précision que celle du mélange initial.

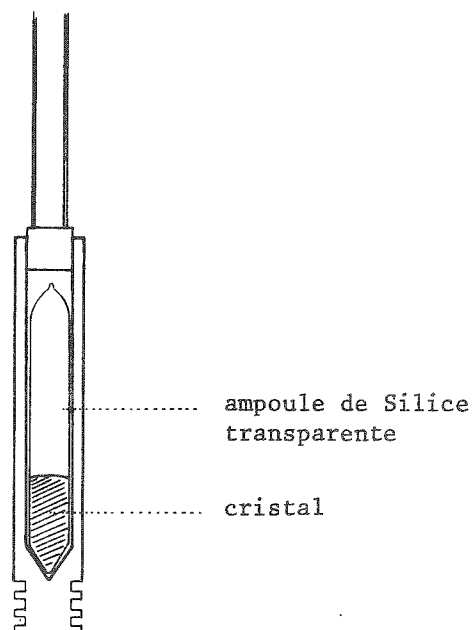
## II. DISPOSITIFS DE CRISTALLISATION

A la lumière de notre étude des conditions de cristallisation présentée dans l'Annexe B, nous avons tout d'abord préparé quelques monocristaux en utilisant la solution la plus simple du type Bridgman-Stockbarger qui consiste à maintenir l'échantillon fixe dans un gradient thermique et à faire décroître globalement la température (Annexe C). Les cristaux obtenus (1 à 2 cm<sup>3</sup>) étaient de qualité inégale, certains pouvant présenter des désorientations de quelques degrés. Ceci provenant sans doute du trop faible gradient thermique utilisé qui autorise des nucléations parasites sur les parois du récipient en silice. En outre, celles-ci présentaient des traces d'attaque. En revanche, les cristaux produits par cette méthode sont remarquablement homogènes : les variations de la température de transition n'excèdent par 5 K sur tout leur volume, ce qui correspond à des écarts maxima de composition  $\Delta\delta$  inférieurs à 0.001 (Cf. III.2). Pour améliorer la qualité des monocristaux et en particulier limiter la pollution par la silice, nous avons décidé d'utiliser un dispositif permettant de plus grands gradients thermiques et une croissance plus rapide. Ce dispositif mis au point par G. Fourcaudot et J. Mercier <sup>(5)</sup> était destiné à préparer également des composés à point de fusion plus élevé.

Il est constitué de trois fours verticaux coaxiaux superposés ; le four central possédant un enroulement de Platine, les deux autres de Kantal et chacun étant commandé par sa propre régulation. La solidification contrôlée de l'échantillon est assurée par sa translation vers le bas.

L'ampoule en silice à fond conique contenant l'échantillon vient s'ajuster dans un container d'acier réfractaire, lui-même maintenu rigidement par un tube fin (figure 2). Ce container est destiné à réduire les gradients radiaux et les fluctuations thermiques en jouant également le rôle de puits de chaleur dans sa partie inférieure.

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



Le gradient vertical utilisé est de l'ordre de 10 K/cm et la vitesse de descente de 3 mm/h entre 1000 et 800°C, ce qui correspond à une vitesse de croissance de l'ordre de 1 mm/h pour le composé stoechiométrique. Une fois la température du cristal inférieure à 800°C, le gradient thermique est éliminé par un réglage approprié des régulations, puis la température est amenée progressivement jusqu'à 600°C en 10 h, maintenue pendant 24 h et finalement abaissée à 500°C. On procède ensuite à la trempe destinée à retenir la phase  $\alpha$  : on sort le container par le haut du four, on l'ouvre et on laisse tomber l'ampoule dans l'eau ; ceci prend environ 5 secondes et l'inertie du container est suffisante pour que la température de l'ampoule ne descende pas au-dessous de 450°C avant la trempe. Cette température a été choisie la plus faible possible, compte tenu de la connaissance assez approximative que nous avons de la température de transformation en Millérite, afin de limiter au minimum les effets néfastes de la trempe : lacunes, dislocations, contraintes internes. Les cristaux obtenus par cette technique sont d'une qualité remarquable :

- par leur homogénéité ( $\Delta\delta < 0.001$ )
- par leur mosaïcité, typiquement de l'ordre de 1° et inférieure à 30' pour les meilleurs
- par leur pureté, en particulier, les parois de l'ampoule de silice ne présentent pas de trace d'attaque en raison de leur plus brève exposition au composé en fusion.

En-dehors de ce facteur important, la recherche de la meilleure pureté possible des composés et d'un contrôle satisfaisant de leur composition nous a amenés à conduire leur synthèse complète selon le processus décrit en détail à l'Annexe D.

### III. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

#### III.1. Contrôles préliminaires

Avant d'utiliser les échantillons pour une quelconque mesure physique, il est indispensable de s'assurer qu'ils ne contiennent pas de phases parasites. Pour cela, on prélève aux deux extrémités de l'échantillon une dizaine de mg de matière qui est pulvérisée et étudiée aux rayons X dans une chambre à focalisation. On vérifie ainsi par une pose de longue durée que les seules raies correspondant à la structure NiAs sont visibles. Ce procédé nous assure que l'échantillon contient moins de 5 % environ de phases parasites. En-dehors de ce contrôle systématique nous avons été amené à étudier un échantillon, préparé de façon standard, à la sonde ionique, au microscope électronique à balayage et au microscope à photoémission dans le Laboratoire d'Electrochimie de l'I.N.P.G. : aucune variation de concentration n'est décelable par ce moyen, d'où l'on peut conclure en particulier que les phases parasites ( $Ni_3S_2$ ,  $Ni_7S_6$ ,  $N_3S_4$ , Millérite) occupent moins de 1 % du volume, si elles existent. Un deuxième contrôle indispensable est celui du taux d'impuretés. Celui-ci a été effectué par analyse spectroscopique dans le service L.A.R.E.C. de l'I.N.P.G. sur deux de nos échantillons et a donné les résultats suivants :

Impuretés décelées : Fe < 10 ppm

Br < 5 ppm

Si < 10 ppm

La présence d'oxygène a été également recherchée mais la méthode d'analyse chimique la mieux appropriée dans ce cas n'ayant qu'une sensibilité de l'ordre de 1 %, l'oxygène n'a pu être décelé que dans les premiers échantillons qui avaient été préparés sans réduction du Nickel ni distillation du Soufre (Cf. Annexe D).

### III.2. Composition des échantillons

L'analyse chimique ne permet pas une précision meilleure que 0,3 % sur les pourcentages atomiques de Nickel et Soufre dans les Composés  $Ni_{1-\delta}S$ . Ceci correspond à une incertitude  $\Delta(1-\delta) \approx 0.01$ . Nous pouvons nous attendre (Annexe D) à une précision bien supérieure si l'on utilise le rapport  $(1-\delta)$  déterminé par les proportions initiales du mélange. La température de transition  $T_t$  du composé constitue à cet égard un test très sensible. Nous savons depuis les premiers travaux de Sparks et Komoto (6) que celle-ci varie très rapidement avec la composition. Nous avons alors déterminé la température de transition moyenne de nombreux échantillons en leur prélevant une dizaine de mg aux deux extrémités pour enregistrer leur transition de chaleur spécifique (Cf. chapitre V § 2.2) ou de susceptibilité magnétique (Cf. chapitre IV § 3.2). L'écart entre les températures de transition des deux extrémités ne dépasse pas 5 K. La variation de  $T_t$  en fonction du rapport  $(1-\delta)$  initial est représenté sur la figure 3.

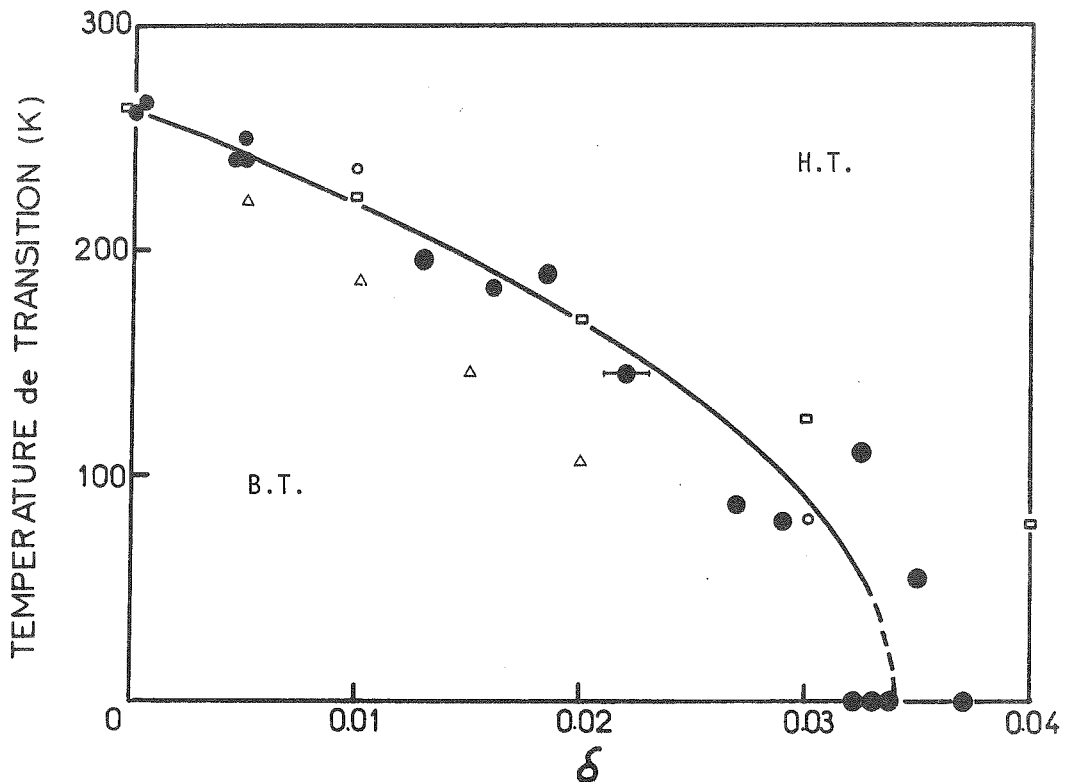


Figure 3 : Température de transition en fonction de l'écart à la stoechiométrie  $\delta$  :  $\bullet$  nos mesures ;  $\Delta$  Ohtani (7) ;  $\circ$  Sparks et Komoto (6) ;  $\square$  Barthelemy (3).  
La courbe tracée correspond à la relation  $T_t = 450 (0.34 - \delta)^{1/2}$ .

La courbe représentant le mieux nos points expérimentaux est compatible également avec les résultats de Sparks et Komoto (6) et Barthélémy (3) pour  $\delta < 0.03$  ; au contraire, la teneur en lacunes  $\delta$  semble systématiquement sous-estimée par Ohtani (7). En outre, les transitions que nous avons observées sont toujours aussi bien définies (même lorsque  $T_t \approx 50$  K), ce qui n'est pas le cas dans les travaux des auteurs précédents ; il est possible que ceux-ci aient enregistré au-dessous de 100 K les transitions du deuxième ordre affectant  $\text{NiS}_2$ , car nous avons observé que cette phase peut co-exister avec  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  dans les échantillons riches en Soufre.

La courbe empirique ( $T_t \approx 450 \times (0.34-\delta)^{1/2}$ ) tracée sur la figure 3 représente la variation la plus probable de  $T_t$  avec la composition. La dispersion des points expérimentaux provient certainement des sources d'erreurs mentionnées à l'Annexe D. Afin de caractériser par la suite nos échantillons sans faire intervenir ces erreurs, nous aurons recours à la température de transition plutôt qu'à la composition de départ. Ainsi, lorsque nous serons amenés à associer une composition à un échantillon, il s'agira de la composition déduite de la température de transition par l'intermédiaire de la courbe étalon ci-dessus.

### III.3. Paramètres cristallins

Nous avons mesuré les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale dans 8 échantillons dont la composition était comprise entre  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  et  $\text{Ni}_{0.956}\text{S}$ . Les poudres étudiées étaient toutes issues de cristaux préparés selon la méthode décrite plus haut (§ II). Les clichés de rayons X ont été obtenus sur une chambre à focalisation de 360 mm de circonférence montée en transmission, avec le rayonnement  $K\alpha$  du Fer. Nous avons décalé l'origine de la chambre de façon à ce que le cliché comporte les réflexions (004) et (202), ce qui accroît notablement la précision des mesures. Au composé étudié est incorporé chaque fois un peu de Silicium dont les réflexions bien connues serviront à étalonner la chambre. Pour cela, nous avons pu disposer d'un programme de calcul mis au point au Laboratoire des Rayons X du C.N.R.S. A partir des positions des raies du Silicium, ce programme détermine, par affinements successifs, l'origine et le diamètre de la chambre en corrigeant les erreurs éventuellement introduites par l'élongation du film, son épaisseur et celle de son enveloppe protectrice, et qui apparaissent alors dans les positions des raies de l'étalon. Avec ces

données, il calcule ensuite de la même manière les paramètres a et c qui rendent le mieux compte des 11 premières raies de  $Ni_{1-\delta}S$ . Nous reportons ci-dessous un résultat typique ainsi obtenu sur  $Ni_{1.00}S$  :

a = 3.43905 ; c = 5.3497.

hkl	d observé	d calculé	$(d_{cal} - d_{obs})/d_{cal}$
100	2.97341	2.97830	$1.6 \cdot 10^{-3}$
002	2.67132	2.67485	$1.3 \cdot 10^{-3}$
101	2.60409	2.60222	$-7 \cdot 10^{-4}$
102	1.98708	1.99007	$1.5 \cdot 10^{-3}$
110	1.71867	1.71952	$5 \cdot 10^{-4}$
103	1.52945	1.52996	$3.3 \cdot 10^{-4}$
200	1.48915	1.48915	$< 6 \cdot 10^{-6}$
112	1.44633	1.44643	$7 \cdot 10^{-5}$
201	1.43498	1.43461	$-2.6 \cdot 10^{-4}$
004	1.33782	1.33742	$-3 \cdot 10^{-4}$
202	1.30158	1.30111	$-3.6 \cdot 10^{-4}$

Pour évaluer l'incertitude sur les valeurs de a et c ainsi déterminées, nous avons effectué quatre mesures successives sur l'un des échantillons, avec chaque fois une nouvelle mise en place du porte-échantillon. La dispersion des résultats montre que pour une série d'expériences effectuées et exploitées de manière identique, l'incertitude sur c ( $\Delta c$ ) est inférieure à  $2 \cdot 10^{-3}$  Å et  $\Delta a < 10^{-3}$  Å. L'incertitude sur les valeurs absolues de c et a est nécessairement plus élevée du fait des erreurs systématiques qui peuvent subsister, mais si nous nous intéressons à l'évolution des paramètres en fonction de la composition, ce sont les incertitudes données ci-dessus qui sont significatives. Cette évolution est représentée sur la figure 4 où l'on observe que les paramètres diminuent linéairement avec la concentration de Nickel jusqu'à environ  $(1-\delta) = 0.965$ .

Nous remarquerons en outre que la diminution de c est presque deux fois plus rapide que celle de a ; le rapport c/a diminue donc également. Lorsque  $\delta$  est supérieur à 0.035, il semble que la structure du composé se modifie : ceci se traduit sur les clichés par un élargissement des raies  $l \neq 0$ , élargissement croissant avec la valeur de cet indice, de sorte que des raies 103 et 004 apparaissent nettement dédoublées.

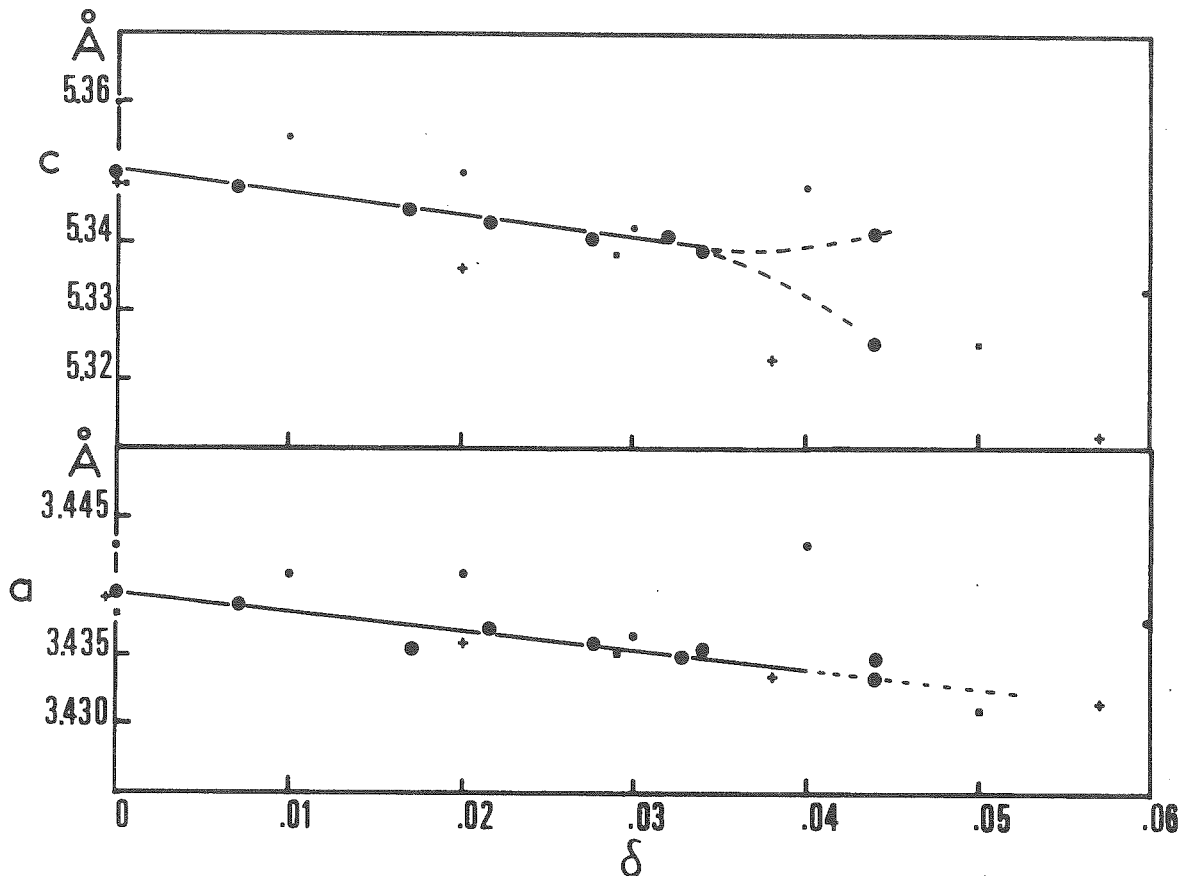


Figure 4 : Variation des paramètres  $c$  et  $a$  en fonction de l'écart à la stoechiométrie  $\delta$  : ● nos mesures ; + Laffitte (9) ; ○ Barthelemy (10) ; • Kullerud et Yund (4).

Ce phénomène a été observé dans plusieurs échantillons de composition voisine de  $\text{Ni}_{0.955}\text{S}$  extraits de cristaux différents ; il n'est pas décelé par contre dans l'échantillon  $\text{Ni}_{0.966}\text{S}$  qui ne présente pas non plus de transition. La disparition de la transition semble donc précéder l'apparition de ce changement structural. Nous avons essayé d'interpréter la modification des diagrammes comme résultant de la coexistence de deux phases ayant des paramètres différents ; le calcul donne alors les couples  $(a,c)_1$  et  $(a,c)_2$  portés sur la figure 4, c'est à dire des valeurs très voisines de  $a$  et très différentes de  $c$ , mais l'affinement est peu satisfaisant. Il est possible également que l'effet soit dû à une distorsion de la maille hexagonale provenant d'une surstructure lacunaire : mais celle-ci n'est pas la surstructure signalée par Barthélémy et al. pour la composition  $\text{Ni}_{0.94}\text{S}$ <sup>(8)</sup>. Nous n'avons pas cherché à éclaircir davantage cette question étant donné que nous n'avons plus affaire ici à des composés présentant la transition qui nous intéresse.



### III.4. Mesures de densité

Laffite (9) a montré, par des mesures de densité et de paramètres cristallins, que la non-stoechiométrie du monosulfure de Nickel est due à des lacunes de Nickel. Cette conclusion a été récemment confirmée par Barthélémy (10). Ces travaux font état, par ailleurs, d'un décalage systématique entre la densité mesurée et celle déduite des paramètres cristallins ; la seconde étant de 1,5 % environ supérieure. Cet écart peut avoir deux causes : il peut provenir d'une erreur systématique due au fait que les échantillons étudiés étaient des poudres ; il peut également résulter de la présence en nombre égal de lacunes des deux types dans le composé équiatomique.

Cette dernière hypothèse ayant des implications physiques importantes, nous avons voulu évaluer plus précisément quelle part maximum elle pouvait avoir dans le décalage observé. Pour cela, il était nécessaire d'effectuer des mesures de densité plus sûres.

Nous avons donc utilisé un échantillon monocristallin stoechiométrique ( $T_t = 266 \pm 2$  K) découpé sous forme d'un parallélépipède de  $100 \text{ mm}^3$  environ. Les mesures ont été réalisées dans le Laboratoire Central d'Analyse et de Contrôle du C.E.N.G. sur un dispositif pycnométrique original (11) : le remplissage du pycnomètre est effectué sous vide avec du mercure et sa température réglée à 0.1 K près.

Les premières mesures ont donné les résultats suivants à  $T = 300$  K :

$$\begin{array}{l} \rho = 5.4559 \text{ g/cm}^3 \\ \quad 5.4564 \text{ g/cm}^3 \\ \quad 5.4540 \text{ g/cm}^3 \\ \quad 5.4525 \text{ g/cm}^3 \end{array} \quad \text{moyenne : } 5.4545 \text{ g/cm}^3.$$

L'échantillon présentait des fissures visibles à l'oeil nu (Cf. Annexe E) correspondant au plan de clivage principal (001). Nous l'avons clivé une première fois selon la fissure la plus nette et les

mesures ont donné à T = 300 K :

$$\begin{aligned} \rho &= 5.4586 \text{ g/cm}^3 \\ &5.4599 \text{ g/cm}^3 \\ &5.4594 \text{ g/cm}^3 \\ &5.4600 \text{ g/cm}^3 \end{aligned} \quad \text{moyenne : } 5.4595 \text{ g/cm}^3.$$

Après trois autres clivages, on a obtenu à T = 300 K :

$$\begin{aligned} \rho &= 5.4646 \text{ g/cm}^3 \\ &5.4668 \text{ g/cm}^3 \\ &5.4697 \text{ g/cm}^3 \\ &5.4709 \text{ g/cm}^3 \end{aligned} \quad \text{moyenne : } 5.468 \text{ g/cm}^3.$$

Ces dernières valeurs sont nettement plus proches de la densité théorique calculée à partir des paramètres cristallins (Cf. § III.3), soit  $5.500 \text{ g/cm}^3$ , que celles de Laffite ( $5.400 \text{ g/cm}^3$ ) et Barthélémy ( $5.430 \text{ g/cm}^3$ ). L'appareillage utilisé ne se prêtant pas à la mesure d'échantillons trop divisés, nous n'avons pu continuer à assainir notre cristal de ses fissures. Cependant, les résultats obtenus montrent que les défauts de compacité résultant de la faible liaison entre les plans (001) et des contraintes exercées par la trempe, agissent grandement sur la densité apparente et il n'est pas nécessaire pour cela que ces défauts soient visibles à l'oeil nu. Nous pensons donc que l'écart demeurant entre la densité théorique et la densité apparente (0.6 %) est due plus vraisemblablement à ces défauts structuraux qu'à des défauts lacunaires des deux types dont la concentration en tout état de cause ne peut pas dépasser 0.6 %.



BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE II

1. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, J. de Physique 25 (1964) 567.  
S. ANZAI et K. OZAWA, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 271.  
J.T. SPARKS et T. KOMOTO, Phys. Letters 25 A (1967) 398.  
J.T. SPARKS et T. KOMOTO, J. Appl. Phys. 39 (1968) 715.  
T. OHTANI, K. KOSUGE et S. KACHI, J. Phys. Soc. Japan 28 (1970) 588.  
T. OHTANI, K. KOSUGE et S. KACHI, J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 521.  
M.G. TOWNSEND, R. TREMBLAY, J.L. HORWOOD et L.J. RIPLEY, J. Phys. C, 4 (1971) 598.  
Voir aussi les références 6 et 9.
2. J.P. GAMONDES et M. LAFFITTE, Rev. Chim. Min. 6 (1969) 755.
3. E. BARTHELEMY, O. GOROCHOV et H. Mc KINZIE, Mat. Res. Bull. 8 (1973) 1401.
4. G. KULLERUD et R.A. YUND, J. Petrology 3 (1962) 126.
5. G. FOURCAUDOT, R. BRUSETTI et J. MERCIER, J. Cris. Growth 35 (1976) 139.
6. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 752.
7. T. OHTANI, J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 701.
8. E. BARTHELEMY, C. CHAVANT, G. COLIN et O. GOROCHOV, J. Physique Colloq. 37 (1976) 17.
9. M. LAFFITTE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1959) 1211.
10. E. BARTHELEMY, Thèse, Paris (1975).
11. B. MARLET et J. CORGIER, rapport interne C.E.A., à paraître.



CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES



## I. INTRODUCTION

Nous abordons dans ce chapitre les propriétés les plus révélatrices des phénomènes de localisation-délocalisation électronique et par lesquelles on caractérise couramment les transitions qui nous intéressent sous le terme "Transition Métal-Non Métal". Les mesures de résistivité électrique (§ II), de pouvoir thermoélectrique (§ III) et de chaleur spécifique électronique (§ IV) nous serviront à définir phénoménologiquement le comportement métallique (Phase H.T.) ou non-métallique (Phase B.T.) de  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$ . Nous exposerons ensuite les résultats des mesures de photoémission X (E.S.C.A.) qui mettent en évidence la faible ionicité de  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  et où transparaissent également les modifications de structure électronique (§ V).

Enfin, nous montrerons que l'ensemble des propriétés de transport permet d'interpréter la conduction dans la phase H.T. comme étant caractéristique d'une bande étroite d'électrons 3d peu corrélés alors que dans la phase B.T., le composé doit être présenté comme semi-métallique et non pas semiconducteur (§ VI).

## II. RESISTIVITE

### II.1. Introduction

Du point de vue expérimental, la mesure de la résistivité du Sulfure de Nickel  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  pose plusieurs problèmes particuliers, dont nous avons dû tenir compte dans la conception de notre méthode de mesure :

- La faible résistivité du composé (de l'ordre de  $2000 \mu\Omega \text{ cm}$  au maximum) impose d'utiliser des contacts indépendants pour les amenées de courants et les prises de tensions, de minimiser les f.e.m. parasites et d'utiliser des échantillons dont le facteur géométrique  $\frac{1}{S}$  soit suffisamment grand ( $> 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

- Le composé ne peut être chauffé car on induit alors la transformation en millérite, phase conductrice ( $\rho < 10 \mu\Omega \text{ cm}$ ) dont la présence, même en faible quantité, suffit à modifier considérablement le comportement de la résistivité et, en particulier à masquer la transition. Les contacts soudés de manière conventionnelle sont donc à proscrire. Par



ailleurs, les dimensions modestes des échantillons obligent à réaliser des contacts bien définis. Pour satisfaire à ces deux impératifs, nous avons fixé les fils de mesures en cuivre de diamètre 0.05 mm à l'aide d'une résine epoxy chargée à l'argent. L'opération doit être réalisée avec une binoculaire et fournit des contacts d'environ 0.2 mm de large.

- Le changement de phase qui nous intéresse crée dans l'échantillon de nombreuses fractures. Pour que les mesures soient encore possibles, nous le maintenons avec de la résine epoxy isolante. Cette solution est assez satisfaisante lorsque l'on passe de la phase H.T. à la phase B.T. car alors, l'augmentation de volume de l'échantillon, contrariée par la résine, crée une contrainte importante\*. Par contre, lorsque le changement de phase s'effectue dans l'autre sens, la contrainte se relâche, la résistance de l'échantillon augmente considérablement de sorte qu'elle ne peut plus être exploitée. Ainsi l'évolution de sa résistivité doit être enregistrée lors du premier refroidissement et la température de transition ne peut être franchie qu'une fois.

- Les mesures effectuées précédemment dans d'autres laboratoires faisaient apparaître une très importante dispersion dans les résultats, de sorte qu'aucune information ne pouvait en être tirée concernant l'influence de la stoechiométrie et l'anisotropie. Aussi, pour avoir plus de chances d'établir des comparaisons significatives, nous avons conçu notre dispositif expérimental de façon à pouvoir étudier quatre échantillons simultanément. L'appareil réalisé, qui permet des mesures automatiques entre 4.2 et 300 K, est décrit dans l'annexe III.A. La mise en oeuvre de son importante partie électronique est due à R. Billat.

## II.2. Mesures

Les échantillons sont découpés par électroérosion dans des monocristaux, sous la forme de parallélépipèdes ou de cylindre dont la plus grande dimension coïncide avec la direction (100) ou (001) - leur section est au maximum de  $1 \text{ mm}^2$  - elle peut être beaucoup plus faible pour les parallélépipèdes orientés selon (100) car alors les clivages, qui interviennent facilement perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ , peuvent permettre de

\* Cette contrainte ne peut cependant pas modifier notablement le comportement de la résistivité puisqu'elle n'induit pas d'élargissement sensible de l'anomalie, bien que la température de transition soit très sensible à la pression ( $dT_t/dP \approx -8 \text{ K/Kbar}$ ).

diviser favorablement l'échantillon. Par contre, lorsqu'on veut que ceux-ci soient orientés selon cet axe, les clivages deviennent un sévère handicap et de nombreuses tentatives sont nécessaires pour obtenir un échantillon d'au-moins 4 mm de long.

Les résistivités mesurées dans les deux directions sur des échantillons de composition comprise entre NiS et Ni<sub>0.95</sub>S sont représentées sur les figures 1, 2, 3 et 4.

Figure 1 : Evolution de la résistivité entre 300 et 4.2 K dans les échantillons stoechiométriques NiS :  
 $\times$   $1 a \parallel \vec{a}$  ;  $\cdot$   $1 d \parallel \vec{c}$

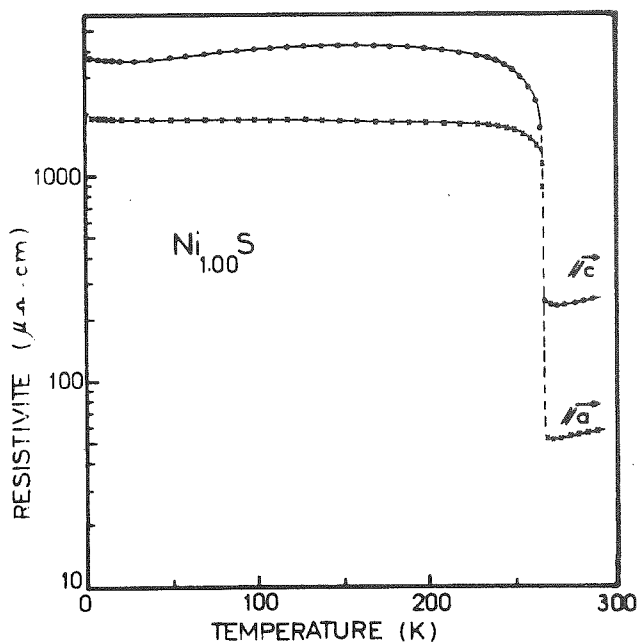
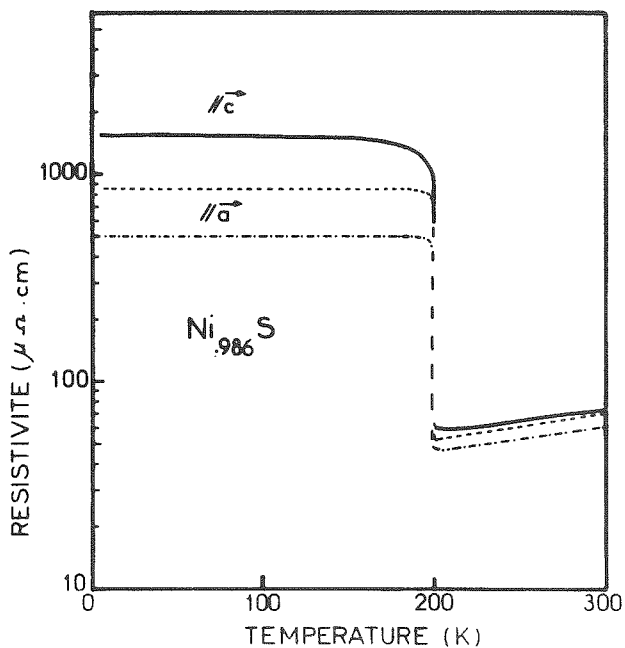


Figure 2 : Evolution de la résistivité entre 300 et 4.2 K dans les échantillons Ni<sub>0.986</sub>S :  
 $\cdots$   $2 a \parallel \vec{a}$  ;  
 $---$   $2 b \parallel \vec{a}$  ;  $—$   $2 d \parallel \vec{c}$



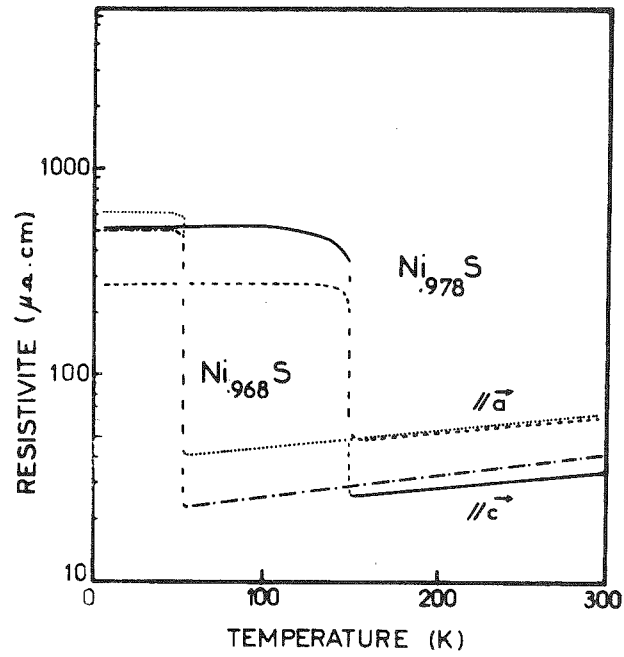


Figure 3 : Evolution de la résistivité entre 300 et 4.2 K dans les échantillons  $Ni_{.978}S$  : --- 3  $a \parallel \vec{a}$  ; — 3  $c \parallel \vec{c}$  et  $Ni_{.968}S$  : ... 4  $a \parallel \vec{a}$  ; --- 4  $b \parallel \vec{c}$ .

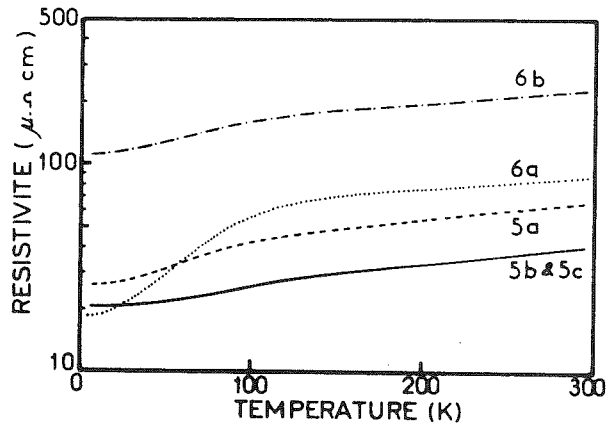


Figure 4 : Evolution de la résistivité entre 300 et 4.2 K dans les échantillons  $Ni_{.966}S$  : --- 5  $a \parallel \vec{a}$  ; — 5  $b$  et  $c \parallel \vec{c}$  et  $Ni_{.964}S$  : ... 6  $a \parallel \vec{a}$  ; --- 6  $b \parallel \vec{c}$ .

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons tirer les renseignements qualitatifs suivants :

- la phase H.T. a un comportement métallique
- la résistivité de la phase B.T. est pratiquement indépendante de la température excepté au voisinage de la transition où elle décroît lorsqu'on approche de celle-ci
- la résistivité augmente d'un facteur 10 à 100 lorsque l'échantillon passe dans la phase B.T.
- le changement de phase est affecté d'une hystérésis thermique de 4 K environ
- la dispersion des résultats ne permet pas de mettre en évidence une anisotropie de la résistivité, même dans la phase B.T.

Au vu d'une seule expérience, certains <sup>(1)</sup> avaient affirmé que la conductivité était beaucoup plus faible selon la direction  $\vec{c}$  et dès lors, les descriptions de la phase B.T. devaient nécessairement rendre compte de cette propriété <sup>(2)</sup>. En fait, si une telle anisotropie existe, elle est faible et si la résistivité est apparemment très supérieure dans la direction  $\vec{c}$ , cela provient des fractures qui ont été générées par la transition et qui ont tendance à être plus nombreuses dans le plan correspondant aux plans de clivage.

Ces fractures peuvent multiplier la résistance des échantillons par un facteur 10 ou 100 et, de ce fait, la discontinuité de la résistivité à la transition se trouve amplifiée d'autant. Le maintien assuré par la résine epoxy permet d'atténuer ce phénomène.

Ceci nous amène à considérer plus généralement le problème posé par la dispersion des résultats. Celle-ci est, en quelque sorte, une caractéristique des mesures sur les monocristaux de  $Ni_{1-\delta}S$ , quel que soit leur mode de préparation <sup>(3)</sup> et ne semble pas apparaître au moins dans la phase H.T. lorsque les échantillons sont des polycristaux ou des poudres compactées préparées dans un même laboratoire. Il est donc manifeste que cette dispersion est due à des défauts structuraux : amorces de fractures et de clivages dans la phase H.T., qui sont inhérents au composé et à son mode de préparation (trempe obligatoire depuis 450°C). Le changement de phase, par la modification de volume qui l'accompagne, ne peut qu'aggraver ces défauts.

a) Phase H.T.

Les remarques précédentes nous incitent à considérer que le comportement de la résistivité enregistré dans cette phase sur un monocristal représente d'autant mieux les propriétés intrinsèques de  $Ni_{1-\delta}S$  que la résistivité à température ambiante est faible. Cette hypothèse n'est pas complètement triviale ici car l'influence des défauts structuraux sur la résistivité ne se traduit pas seulement par l'introduction d'une résistivité résiduelle constante. Ceci apparaît clairement lorsque l'on considère le coefficient de température  $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$  au voisinage de la température ambiante dans la phase H.T. (Tableau 1) ; ce coefficient ne dépend pratiquement pas de la valeur de la résistivité à la même température  $\rho_{300}$ . Nous en déduisons que la résistivité mesurée est approximativement proportionnelle à la résistivité intrinsèque  $\rho_v$ , ce que nous écrirons sous la forme :

$$\rho(T) \approx a. (\rho_v(T) + \rho_r) \quad (1)$$

$\rho_r$  étant une résistivité résiduelle indépendante de la température ; ou encore :

$$\rho(T) - \rho(0) \approx a\rho_v(T).$$

Ce coefficient multiplicatif peut se justifier en admettant que des défauts structuraux étendus peuvent perturber considérablement les trajets du courant, lui imposant de circuler dans des tubes de courant dont l'ensemble peut représenter un facteur géométrique équivalent bien supérieur au facteur  $\frac{1}{S}$  de l'échantillon sans défaut.

Dans cette hypothèse, on aurait :

$$\alpha = \frac{1}{\rho_v + \frac{\rho(0)}{a}} \frac{d\rho_v}{dT}$$

Par conséquent, si  $\frac{\rho(0)}{a} = \rho_r$  n'excède pas la valeur de  $\rho_v$  à 300 K, on peut expliquer que  $\alpha_{300 K}$  ne varie pas de plus de 50 %, même lorsque les échantillons ont des valeurs de  $\rho_{300 K}$  qui diffèrent d'un facteur 5.

Nous avons testé la validité de la relation (1) pour les échantillons qui restent métalliques à toute température (5 et 6) ou au-moins jusqu'à 60 K (4).

Echantillon	$\delta$	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ 300 K x 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	$\rho_{300}$ $\mu\Omega - \text{cm}$	$\frac{d\rho}{dT}$ 300 ( $\mu\Omega - \text{cm K}^{-1}$ )	$\rho_{4.2 \text{ K}}$ ( $\mu\Omega - \text{cm}$ ) Phase B.T. Semi-métal	$\rho_{4.2 \text{ K}}$ ( $\mu\Omega - \text{cm}$ ) Phase H.T. Métal	$\rho_{300} - \rho_{4.2}$ ( $\mu\Omega - \text{cm}$ )
1.a// $\vec{a}$	0.00	3.4	56	0.19	1900		
1.b// $\vec{a}$	0.00	3.37	42	0.14	1700		
1.c// $\vec{a}$	0.00	2.94	190	0.56	4000		
1.d// $\vec{c}$	0.00	3.3	245	0.8	3600		
1.e// $\vec{c}$	0.00	6.9	1070	7.4	5000		
2.a// $\vec{a}$	0.014	2.4	60	0.14	510		
2.b// $\vec{a}$	0.014	2.3	69	0.16	860		
2.c// $\vec{c}$	0.014	2.41	73	0.176			
2.d// $\vec{c}$	0.014	2.53	72	0.182	1560		
3.a// $\vec{a}$	0.022	2.04	63	0.128	270		
3.b// $\vec{a}$	0.022	1.72	67	0.115	350		
3.c// $\vec{c}$	0.022	2.58	34	0.087	520		
3.d// $\vec{c}$	0.022	2.5	32	0.080	580		
3.e// $\vec{c}$	0.022	2.4	34	0.082	750		
4.a// $\vec{a}$	0.032	1.7	65	0.11	620	39*	26
4.b// $\vec{c}$	0.032	2.2	41	0.09	510	22*	19
5.a// $\vec{a}$	0.034	1.6	65	0.104		26	39
5.b// $\vec{c}$	0.034	2.1	41	0.086		21	20
5.c// $\vec{c}$	0.034	2.1	41	0.086		21	20
6.a// $\vec{a}$	0.036	1.43	88	0.126		18	70
6.b// $\vec{c}$	0.036	1.62	230	0.37		110	120

\* valeurs extrapolées depuis 55 K.

Tableau 1 : Paramètres caractéristiques de la résistivité des échantillons monocristallins Ni<sub>1- $\delta$</sub> S.

Nous observons sur la figure 5 que les variations de  $\rho(T) - \rho(0)$  correspondant aux échantillons 4a, 4b, 5b, 5c peuvent assez bien être amenées en coïncidence en ajustant la constante a.

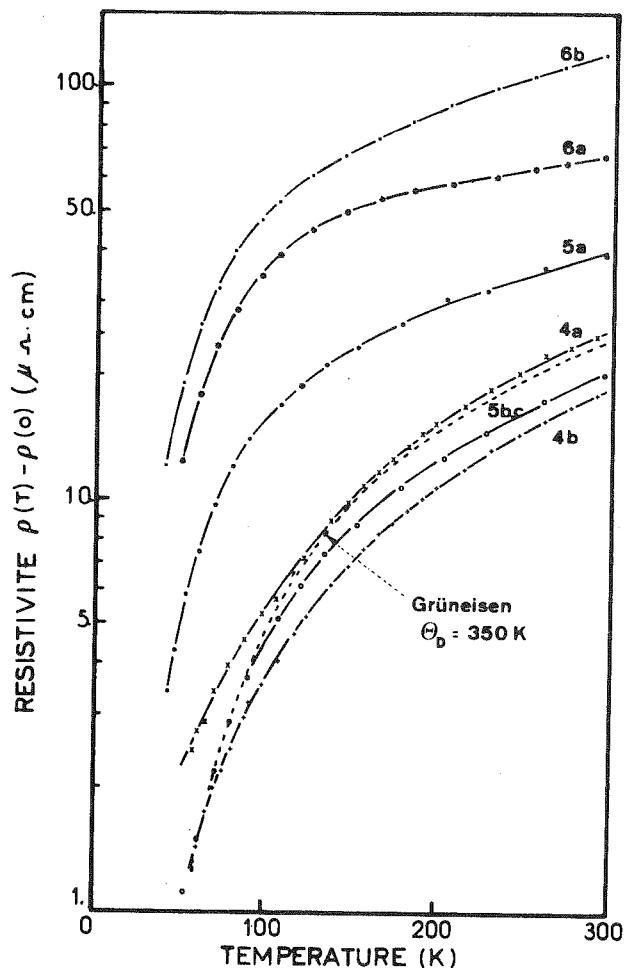


Figure 5 : Variation thermique de la résistivité dans la phase métallique pour différents échantillons (Cf. Tableau 1).

Par contre, vis à vis de ceux-ci, les échantillons 5a et surtout 6a et 6b ont un comportement en fonction de la température nettement différent et qui, de plus, s'écarte du comportement typique de la plupart des métaux pour les températures intermédiaires (de l'ordre de la température de Debye  $\theta_D$ ) représenté par la formule de Gruneisen <sup>(4)</sup> :

$$\rho = A \frac{T}{\theta_D^2} G \left( \frac{\theta_D}{T} \right)$$

dans laquelle :

$$G(x) = 4 x^{-4} \left\{ 5 \int_0^x \frac{Z^4 dZ}{e^Z - 1} - \frac{x^5}{e^x - 1} \right\}$$

Cette relation, déterminée à l'origine empiriquement, peut être établie moyennant certaines approximations relatives à la diffusion des électrons par les phonons et la description de ceux-ci dans le modèle de Debye (5). Au contraire, le premier groupe d'échantillons cités satisfait bien à cette relation pour une température caractéristique  $\Theta_D$  de l'ordre de 350 K, valeur qui nous est fournie par les mesures de chaleur spécifique et de constantes élastiques (Chap. V § VII. 1.a). En outre, ces échantillons sont ceux qui possèdent les plus faibles valeurs de  $\rho(300) - \rho(0)$ .

Toutes ces observations indiquent donc que ce sont eux qui représentent le mieux le comportement intrinsèque de  $Ni_{1-\delta}S$ . Ceci est confirmé par le fait que les échantillons 5b et 5c, tirés d'un même cristal dans la même direction, ont des résistivités pratiquement identiques : ceci n'est possible que si tous deux sont très peu perturbés par les défauts structuraux.

A l'opposé les échantillons 6a et 6b sont, eux, extrêmement perturbés ; cette perturbation est plus complexe qu'on pouvait s'y attendre et ne peut être représentée par la relation (1). Ceci peut être dû à des modifications de la résistance de certains de ces défauts sous l'effet de la dilatation thermique ou encore à la création de chemins perturbés, dans lesquels l'interaction électron-réseau serait différente de ce qu'elle est dans le reste du cristal.

Le comportement de la résistivité dans la phase H.T., au-dessous de 100 K, sera discuté au paragraphe VI.1.a.

#### b) Phase B.T.

Dans cette phase encore, davantage que dans la précédente, il est nécessaire d'examiner les résultats obtenus sans négliger l'importance des défauts structuraux qui, même s'ils étaient peu nombreux initialement, ont pu être créés pendant le changement de phase. Dans ce but, il est souhaitable de disposer d'un grand nombre de mesures concernant un même type d'échantillon et de n'en retenir chaque fois que celle qui



fournit la plus faible résistivité à 4.2 K. Une telle démarche, pour être réellement significative, exigerait une somme considérable d'expériences. Néanmoins, en l'appliquant aux 14 mesures que nous avons pu réaliser, nous pouvons en tirer une valeur maximum de  $\rho_{4.2 \text{ K}}$  (Cf. colonne 6 Tableau I). Nous obtenons ainsi :

$$\begin{array}{l} \text{pour } \delta = 0.00 \quad T_t = 265 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_{4.2 \text{ K}} // \vec{c} < 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{-cm} \\ \rho_{4.2 \text{ K}} \perp \vec{c} < 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{-cm} \end{array} \right. \\ \text{pour } \delta = 0.014 \quad T_t = 199 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_{4.2 \text{ K}} // \vec{c} < 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{-cm} \\ \rho_{4.2 \text{ K}} \perp \vec{c} < 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm} \end{array} \right. \\ \text{pour } \delta = 0.022 \quad T_t = 150 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_{4.2 \text{ K}} // \vec{c} < 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm} \\ \rho_{4.2 \text{ K}} \perp \vec{c} < 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm} \end{array} \right. \\ \text{pour } \delta = 0.032 \quad T_t = 53 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_{4.2 \text{ K}} // \vec{c} < 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm} \\ \rho_{4.2 \text{ K}} \perp \vec{c} < 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{-cm} \end{array} \right. \end{array}$$

Cette confrontation très incomplète peut laisser penser que l'augmentation du taux de lacunes a pour effet de diminuer la résistivité. Ohtani <sup>(6)</sup> a observé également cet effet sur des polycristaux, par contre, il n'apparaît pas dans les résultats obtenus sur des monocristaux par Barthelemy <sup>(3)</sup> qui a mesuré en particulier une résistivité de l'ordre de  $1.8 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  sur l'un des échantillons stoechiométriques étudiés. Aussi, nous pensons que s'il peut y avoir réellement une influence de la composition sur la résistivité mesurée dans la phase B.T., nous ne disposons pas actuellement de données suffisamment significatives pour affirmer qu'il s'agit d'un effet intrinsèque. La même conclusion semble s'appliquer également à l'anisotropie de la résistivité.

### III. POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Le pouvoir thermoélectrique a été mesuré sur un échantillon stoechiométrique entre 300 K et 100 K à l'aide d'un montage expérimental conçu par J.C. Bruyère. Les résultats obtenus (figure 6) confirment les

principales caractéristiques mises en évidence sur les polycristaux (1,6) :

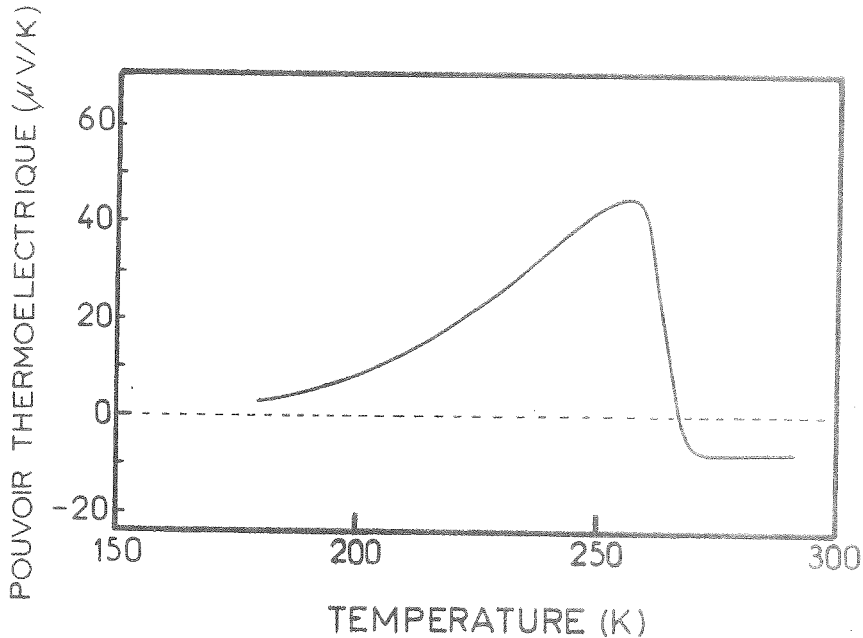


Figure 6 : Pouvoir thermoélectrique de  $Ni_{1.00}S$  entre 290 et 180 K.

- Le coefficient Seebeck de la phase haute-température est négatif et de l'ordre de  $-10 \mu V/K$  à température ambiante. Il décroît en valeur absolue avec la température, ce qui est typique d'un comportement métallique. Dans ce cas, le pouvoir thermoélectrique peut être exprimé sous la forme (7) :

$$S = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2 T}{eE_F}$$

dans l'approximation des électrons quasi-libres (bande parabolique) et en supposant que leur temps de relaxation ne dépend pas de l'énergie. Cette relation nous fournit une valeur de l'énergie de Fermi voisine de 1 eV.

- Lors du changement de phase, le pouvoir thermoélectrique devient positif et atteint environ  $40 \mu V/K$ . De telles valeurs sont couramment observées dans les semimétaux ; il est alors difficile de les interpréter quantitativement, même en possédant une bonne connaissance de la surface de Fermi.

#### IV. CHALEUR SPECIFIQUE ELECTRONIQUE

Nos mesures de chaleur spécifique entre 5 et 20 K (Cf. chap. V § II.3) sont bien représentées par la relation classique :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3$$

dans laquelle le premier terme exprime la contribution électronique et le second, celle du réseau.

Dans l'hypothèse où les corrélations intra-atomiques et le couplage électron-phonon sont faibles, le coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma$  nous fournit la densité d'états au niveau de Fermi :

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 D(E_F) \quad (1)^*$$

Les valeurs de  $\gamma$  et  $D(E_F)$  ainsi déterminées sont portées sur le tableau V.3 et la figure V.5.

##### IV.1. Phase H.T.

Les valeurs de  $\gamma$  obtenues dans les deux échantillons restant métalliques à toutes températures sont voisines de  $5.8 \text{ mJ/mole.K}^{-1}$ , soit du même ordre que celles dues aux électrons 3d des métaux de transition. La densité d'états correspondante est alors :

$$D_{E_F} = 2.5 \text{ états/eV.molécule.}$$

Pour une bande parabolique, ceci correspond à une énergie de Fermi  $E_F \approx 1.2 \text{ eV}$  et à une masse apparente "thermique" des électrons  $m_{th}^* \approx 5.3 m_0$ , en comptant deux électrons (ou trous) par molécule.

\* La densité d'états que nous utilisons tient compte des deux valeurs possibles du spin.

#### IV.2. La phase B.T.

Dans cette phase, le coefficient de chaleur spécifique électronique est compris entre 1.35 et 0.32 mJ/mole.K<sup>2</sup> et la densité d'états au niveau de Fermi correspondante se situe entre 0.6 et 0.15 états/eV.molécule (Cf. Tableau V.3 et figure V.5). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles que l'on observe dans les métaux nobles et environ 100 fois plus grandes que celles du Bismuth pour lequel le recouvrement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi n'est que de 0.038 eV. On remarque également qu'elles passent par un minimum aux environs de  $\delta = 0.01$ .

### V. SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS PHOTO-EMIS PAR RAYONS X (OU XPS OU ESCA)

Les phénomènes de transport dans NiS se révélant d'une interprétation particulièrement délicate, nous avons cherché à obtenir des informations complémentaires sur les propriétés électroniques par un moyen plus direct : la photoémission induite par le rayonnement X.

#### V.1. Principe

Cette technique expérimentale utilise le principe commun à toutes les méthodes de photoémission : le matériau est soumis à un flux de photons d'énergie  $h\nu$  qui arrachent des électrons aux couches dont l'énergie de liaison  $E_B$  est inférieure à  $h\nu$  ; ceux-ci sont éjectés avec une énergie cinétique  $E_C$  :

$$E_C = h\nu - E_B - W$$

où  $W$  représente le travail d'extraction et éventuellement une correction tenant compte de l'accumulation de charges sur le matériau. Ces effets de charge peuvent être éliminés lorsque l'échantillon est conducteur. L'énergie de liaison  $E_B$  correspond à la différence d'énergie  $E_f - E_i$  entre l'état initial de l'atome avant interaction avec le photon et l'état final après éjection d'un électron appartenant à une sous-couche donnée ;

cette éjection peut parfois donner lieu à plusieurs états finaux du système et l'analyse en énergie des électrons émis fait apparaître plusieurs pics associés au même trou dans la sous-couche concernée.

La spécificité de la spectroscopie XPS réside dans l'utilisation d'un rayonnement incident X qui permet d'atteindre les couches électroniques les plus proches du coeur ( $h\nu \approx 1 \text{ keV}$ ). Ce type de rayonnement a l'inconvénient de limiter la résolution de l'analyse en énergie à environ 1 eV : limite qui correspond à la largeur des raies X utilisables ( $\text{Al K}_\alpha$  ou  $\text{Mg K}_\alpha$ ). Par contre, il présente l'avantage, par rapport au rayonnement u.v. (spectroscopie U P S), d'une meilleure pénétration dans le matériau ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ), ce qui limite l'importance des phénomènes de surface et des effets de pollution ; mais surtout, il permet de relier plus directement la distribution énergétique des électrons éjectés depuis la bande de conduction avec la densité d'états électronique.

## V.2. Mesures

Les expériences ont été faites sur le spectromètre AEI ES 200 aimablement mis à notre disposition par G.A. Sawatzky à l'Université de Groningue.

L'échantillon est placé dans une enceinte principale sous ultravide ( $P \approx 5 \cdot 10^{-9}$  Torr) qui contient également l'analyseur. Une enveloppe refroidie à l'azote liquide entoure le porte-échantillon de sorte qu'à cet endroit le vide est inférieur à  $10^{-9}$  Torr. Un tel vide est nécessaire pour minimiser la diffusion des électrons avant analyse et surtout la pollution de la surface de l'échantillon.

Cette enceinte est reliée, par l'intermédiaire d'un sas, à une boîte à gants maintenue sous atmosphère d'azote (à 99.999 %) dans laquelle est effectué le "nettoyage" de l'échantillon. Un serpentin refroidi à l'azote liquide est également placé dans la boîte à gants de sorte que la pression de vapeur d'eau y est inférieure à  $10^{-9}$  Torr environ. Dans cette atmosphère, l'échantillon est clivé ou broyé puis pressé sur une feuille d'Indium, elle-même fixée sur le porte-échantillon en Cuivre. Enfin, l'ensemble est immédiatement transféré par le sas dans l'enceinte principale pour la mesure.

L'état de surface des échantillons préparés de cette manière est très satisfaisant, ce que l'on vérifie en enregistrant l'amplitude des pics parasites du Carbone et de l'Oxygène.

Nos mesures ont porté sur un cristal stoechiométrique et ont été effectuées dans les deux phases, à 270 K et 160 K, le porte-échantillon étant refroidi par une circulation d'Azote régulée. La résolution de l'analyse en énergie avec la radiation  $Al K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1487$  eV) est de 0.7 eV.

Nous présenterons les résultats obtenus en fonction du type d'information qu'ils apportent.

a) Déplacement chimique (Chemical Shift)

L'environnement électronique périphérique d'un atome est fonction de la manière dont il est engagé dans les liaisons avec les autres atomes de la molécule ou du solide. Suivant la nature de ces liaisons, les électrons des couches internes voient donc une distribution de charges différente et leur énergie de liaison en est modifiée. Il est possible d'établir une corrélation entre ce déplacement chimique et une représentation de la charge globale portée par l'atome. Cette représentation peut être simplement le degré d'oxydation formelle, mais celle-ci s'applique mal lorsque l'on compare des liaisons à caractère principalement ionique et des liaisons plutôt covalentes. On utilise alors une représentation, que nous appellerons "charge transférée", tenant compte de la différence d'électronégativité des atomes intervenant dans la liaison <sup>(8)</sup>. Dans le cas du Soufre, on met ainsi en évidence un déplacement des niveau 2p de 5 eV pour une charge transférée équivalente à un électron <sup>(9)</sup>. Une augmentation de l'énergie de liaison d'un électron interne correspond à une oxydation, celle-ci se traduisant, grossièrement, par une augmentation du potentiel dû aux électrons de valence, sur les couches internes. Dans le cas du Nickel, la corrélation entre le déplacement chimique et la charge transférée est moins bien établie, celui-ci semblant assez sensible à la répartition spatiale des anions autour du cation. Néanmoins, on peut situer entre 2 et 3 eV le déplacement chimique du niveau  $2 p_{3/2}$  du Nickel associé à un transfert de charge unité.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les énergies de liaison des niveaux  $2p_{3/2}$  du Nickel dans NiS, NiS<sub>2</sub> NiO et le métal pur ainsi que celles du Soufre dans les sulfures et à l'état pur. Les enregistrements relatifs à ces quatre matériaux ont été effectués à température ambiante, dans les mêmes conditions et au cours d'une même semaine. Les énergies de liaison sont rapportées au niveau de Fermi du spectromètre (Cf. (9) p. 38).

Pour assurer le nettoyage superficiel de l'échantillon de Nickel, celui-ci a été soumis, in situ, à un bombardement ionique (Argon) ; les autres matériaux ont été broyés dans la boîte à gants comme décrit plus haut.

	$E_B$ (eV)	$\Delta E_B$ (eV)	$\Delta q_{Ni}$	$E_B$ (eV)	$\Delta E_B$ (eV)	$\Delta q_S$
	Ni 2 $p_{3/2}$			S 2 $p_{3/2}$		
Ni	852.3	0	0			
NiS T = 270 K	852.5	0.2	0.08	161.8	- 2.1	- 0.42
NiS T = 160 K	852.6	0.3	0.12	161.9	- 2.0	- 0.40
NiS <sub>2</sub>	853.6	1.3	0.5	162.8	- 1.1	- 0.22
NiO	855.9	3.6	1.44			
S				163.9	0	0

Tableau 2 : Energies de liaison des niveaux  $2p_{3/2}$  du Nickel et du Soufre dans différents composés dont NiS et charge transférée déduite (l'unité est la charge de l'électron).

Les valeurs des transferts de charge  $\Delta q$  sont calculées en admettant qu'à  $\Delta q = 1$  correspond  $\Delta E_B = 5$  eV et 2.5 eV respectivement pour le Soufre et le Nickel (Cf. (9) p.360). Cette approximation est assez grossière, ce qui explique les différences observées entre les valeurs du transfert de charge calculées à partir de chacun des constituants ; néanmoins, il apparaît que celui-ci ne doit guère excéder 0.4 électron entre le Nickel et le Soufre dans NiS. Ceci montre que ce corps a un caractère ionique très peu marqué ; les liaisons interatomiques sont essentiellement de type covalent et métallique, ce qui apparaît en particulier dans le très faible déplacement du niveau  $2p$  du Nickel.

b) Bande de conduction

La probabilité d'émission d'un électron proche du niveau de Fermi par un photon de haute énergie est pratiquement indépendante de la distribution des états vacants du fait que celle-ci ne présente pas de structure significative à 1 keV au-delà du niveau de Fermi. La distribution en énergie des électrons émis à partir de la bande de conduction constitue alors une bonne réplique de la densité d'états électronique dans cette bande. La fidélité de cette réplique n'est limitée essentiellement que par la résolution du spectromètre (0.7 eV dans notre cas) et par les variations de la probabilité de transition à travers la bande si celle-ci contient des électrons de différents types, s, p, d <sup>(10)</sup> et éventuellement par les corrélations électroniques.

Le spectre de photoémission correspondant à la bande de conduction de NiS est représenté sur la figure 7.

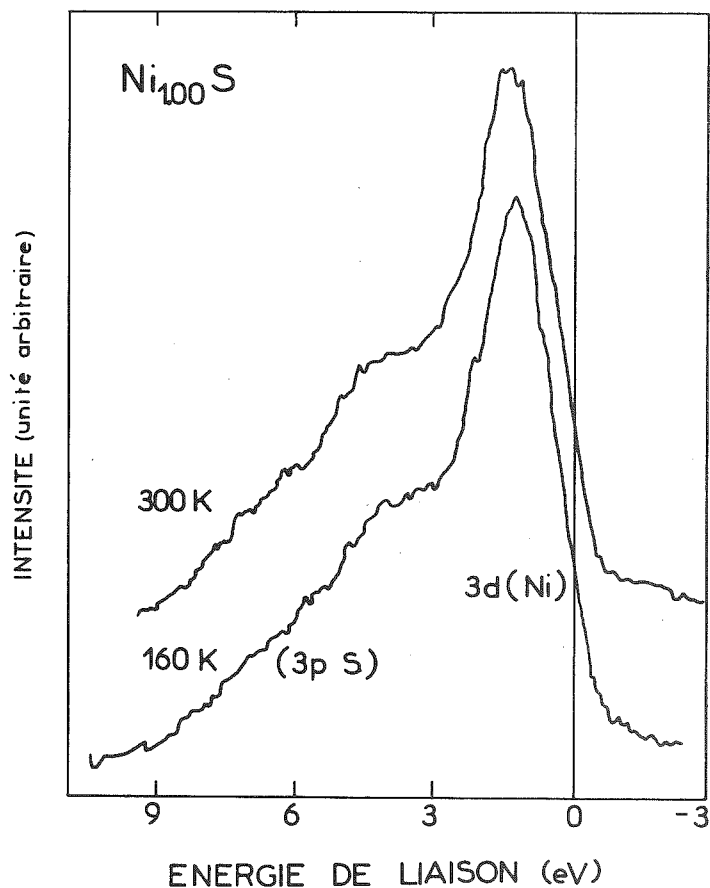


Figure 7 : Spectre de photoémission correspondant à la bande de conduction de Ni<sub>100</sub>S à 300 K (phase H.T.) et 160 K (phase B.T.). Les énergies sont comptées à partir du niveau de Fermi.



On y distingue :

- Un pic principal centré à environ 1 eV du niveau de Fermi, dont la largeur est de l'ordre de 2.5 eV, et qui provient des états de type 3d issus du Nickel

- Un épaulement important, sur le flanc haute énergie du spectre qui correspond aux états issus des niveaux 3p du Soufre, centré à environ 4 eV au-dessous de  $E_F$ .

Comparés à ceux de Hüfner et Wertheim <sup>(11)</sup>, nos résultats font apparaître un recouvrement légèrement plus important des deux bandes ; cette différence a certainement son origine dans le fait que l'échantillon étudié par ces auteurs a été préparé par sulfuration d'une couche mince de Nickel in situ, sa composition peut donc être assez éloignée de NiS et son état cristallin défectueux. Plusieurs calculs de bandes ont été effectués sur NiS <sup>(12,15)</sup> ; comme déjà signalé par Hüfner et Wertheim, les calculs de Tyler et Fry <sup>(12)</sup> prévoient un recouvrement des niveaux Ni 3d et S 3p beaucoup moins important que celui observé. Par contre, les calculs de Kasowski <sup>(13)</sup> et ceux de Mattheiss <sup>(15)</sup> donnent une vision plus réaliste de ce recouvrement. Signalons également que cette caractéristique de la structure de bande fait partie du modèle proposé par White et Mott en 1971 <sup>(16)</sup> ; elle était alors induite d'une connaissance très partielle et parfois défectueuse des propriétés physiques de NiS.

Enfin, nous constatons que ces expériences, du fait de leur résolution insuffisante, ne permettent pas de mettre en évidence une modification appréciable du spectre de la bande de conduction entre les deux phases. Cependant, nous allons voir maintenant que les altérations de la structure de bandes qui accompagnent la transition se manifestent dans des effets secondaires.

### c) Effets d'échange et effets multi-électrons

La figure 8 présente le spectre d'émission enregistré au voisinage de la raie  $2p_{3/2}$  du Nickel dans NiS<sub>2</sub>, les deux phases de NiS et dans le métal pur.

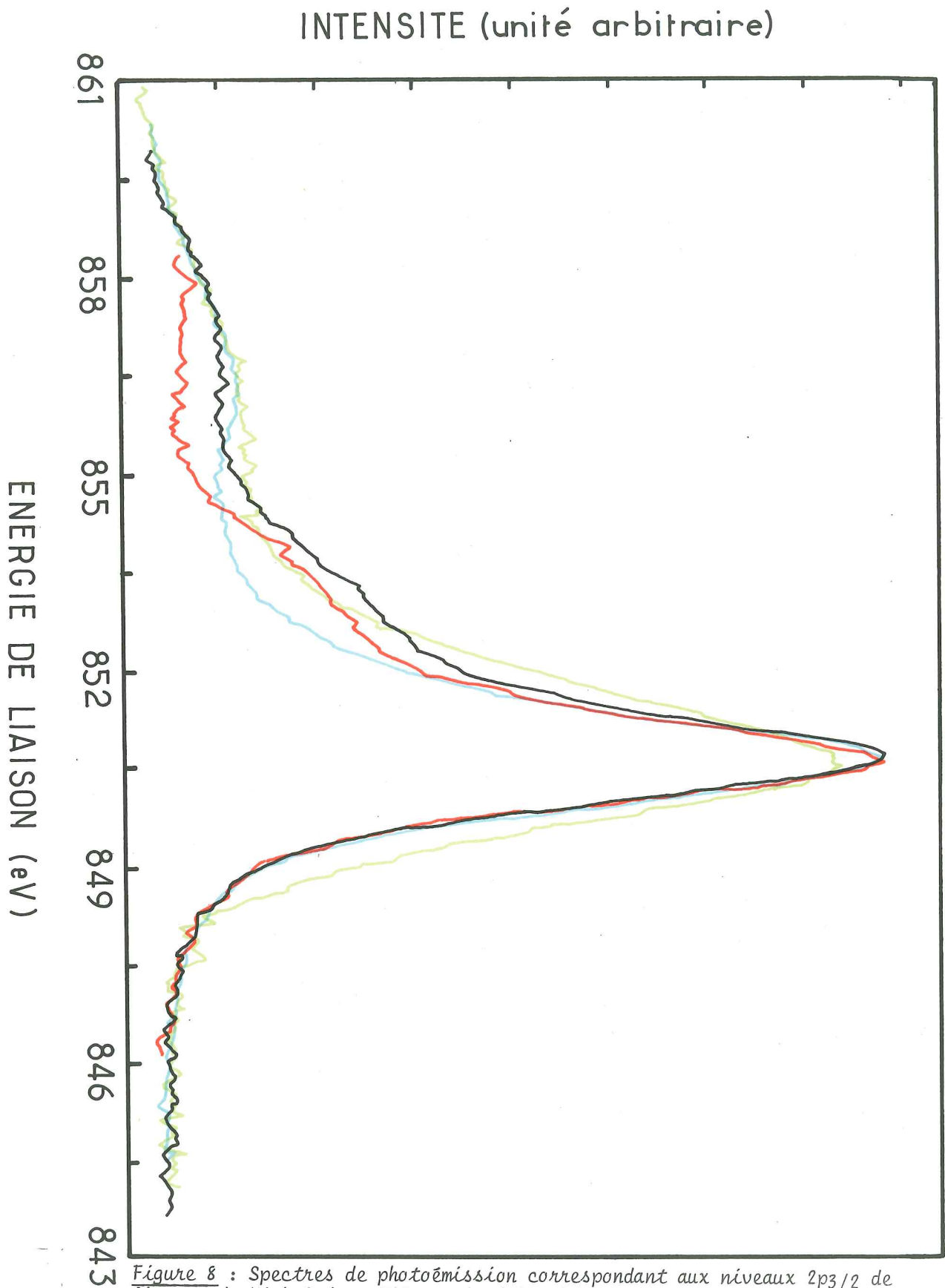


Figure 8 : Spectres de photoémission correspondant aux niveaux  $2p_{3/2}$  de l'atome de Nickel dans  $NiS_{B.T.}$  (noir) ;  $NiS_{H.T.}$  (rouge) ; Ni (bleu) ;  $NiS_2$  (vert) ; les spectres ont été traduits pour amener les pics en coïncidence.



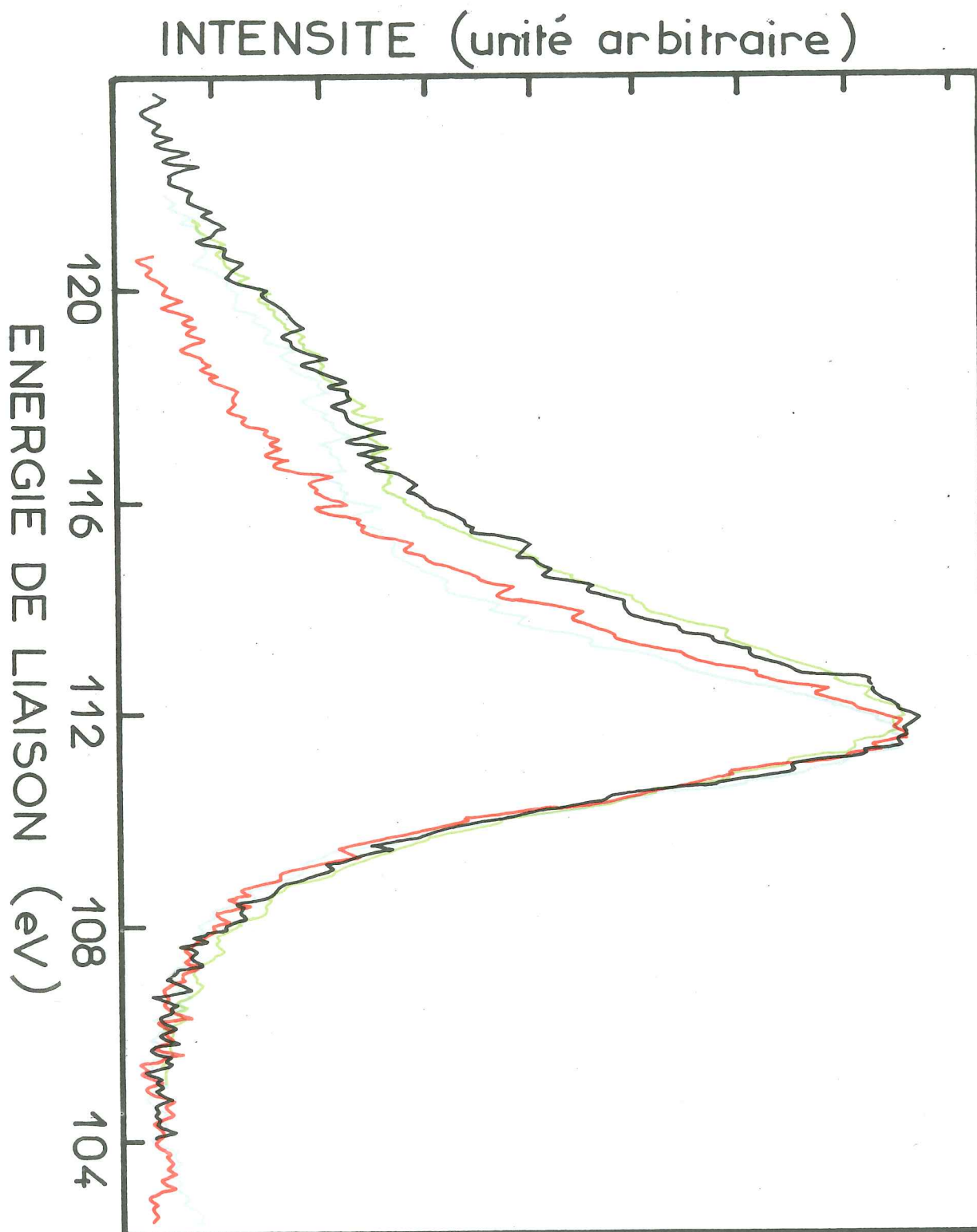


Figure 9 : Spectres de photoémission correspondant aux niveaux 3s du Nickel dans NiS<sub>B.T.</sub> (noir) ; NiS<sub>H.T.</sub> (rouge) ; Ni (bleu) ; NiO (vert) ; les spectres ont été traduits pour amener les pics en coïncidence.



De même, la figure 9 correspond au niveau 3s du Nickel dans NiO, NiS et le métal.

Ces deux séries de spectres ont une structure que l'on retrouve à divers degrés, dans tous les métaux de transition et leurs composés <sup>(17)</sup>. Cette structure peut être caractérisée de la manière suivante :

- Elle comporte un satellite dans la partie haute énergie de liaison du spectre. Dans le cas du Nickel, il est centré à environ 6 eV du pic principal

- Le pic principal est élargi sur son versant haute énergie ; ceci peut apparaître comme une simple asymétrie ou comme un épaulement, et même comme un pic supplémentaire (mais cette dernière situation ne se présente pas avec le Nickel).

L'importance relative de ces deux phénomènes est très variable et il est parfois difficile de distinguer l'un de l'autre ; on peut cependant dégager, vis à vis de ceux-ci, une différence de comportement selon que l'on considère un métal de transition à l'état élémentaire ou engagé dans un composé non métallique : dans le premier cas, l'effet d'élargissement se présente comme une asymétrie alors que dans le second cas, il peut apparaître comme une nette dissociation du pic. Cette dissociation est alors interprétée sans ambiguïté et dénommée dissociation multiplet ou d'échange : elle provient de ce que, lorsqu'un photon laisse un trou dans un niveau de coeur, les spins des électrons restant peuvent être couplés avec les spins non appariés de la bande 3d (ou 4f, etc.) du même atome de plusieurs façons. Un même trou donne donc naissance à plusieurs états finaux distincts ; la situation la plus simple est celle qui correspond à un trou dans une couche s, auquel cas il n'existe que deux états possibles. De plus, l'effet apparaît mieux lorsque le trou appartient à une couche de même nombre quantique que les électrons non appariés car le recouvrement des orbitales est alors plus important. Ceci correspond à un trou dans la couche 3s dans le cas de l'atome de Nickel.

La séparation des deux niveaux associés à un trou 3s est proportionnelle au nombre d'électrons non-appariés (Cf. <sup>(9)</sup> p.235) et donc au moment porté par l'atome ; dans NiF<sub>2</sub>, elle est voisine de 3.5 eV <sup>(11a,18)</sup> et attribuée à un moment de 2  $\mu_B$ .

Dans le métal Nickel (Figures 8 et 9), la séparation multiplet semble absente et l'on observe une asymétrie de la raie que certains <sup>(19)</sup> attribuent à un faible effet d'échange et d'autres <sup>(20)</sup> à un effet multi-électrons qui rendrait compte également de l'apparition du satellite à environ 6 eV du pic principal. L'interprétation multi-électrons de l'asymétrie <sup>(21)</sup> suppose que le trou créé par le photon amène brusquement un état d vacant au-dessous de la surface de Fermi, cet état est alors rempli par un électron s ; dans ce processus, des paires électrons-trous de faible énergie sont créées, donnant lieu à l'asymétrie observée. Dans ce modèle, le satellite correspondrait à un état final de type  $(d^9, s^1, h^1)$  dans lequel, en plus du trou créé directement par le photon dans un niveau quelconque, il existe également un trou dans les niveaux 3d. Le pic principal étant associé, lui, à un état  $(3d^{10} s^0, h^1)$ , il ne pourrait donc pas s'y superposer un effet d'échange. En réalité, un traitement plus complet de ces phénomènes <sup>(22)</sup> montre que les effets d'échange peuvent coexister avec les effets multi-électrons, même si, comme dans le Nickel, les seconds l'emportent nettement. Ceci résulte de la forte densité des états 3d au niveau de Fermi ; de même l'étroitesse de la bande d du Nickel qui permet la localisation de l'état à deux trous, rend possible l'observation du satellite.

Nous nous reportons maintenant aux figures 8 et 9 et la confrontation des spectres obtenus sur les différents composés du Nickel fait apparaître les comportements suivants :

- Le côté haute énergie des raies  $2p_{3/2}$  et 3s du Nickel s'élargit lorsque l'on considère successivement : le métal pur,  $NiS_{H.T.}$ ,  $NiS_{B.T.}$ ,  $NiS_2$  ou NiO.

D'après ce qui a été dit plus haut, nous attribuons cet effet à l'échange avec les électrons 3d. En comparant les spectres 3s de Ni et de  $NiS_{B.T.}$ , on peut rendre compte de l'élargissement observé par l'existence d'un pic supplémentaire dans  $NiS_{B.T.}$ , centré à  $2.8 \pm 0.2$  eV du pic principal. Cette séparation multiplet correspond donc à un moment magnétique de  $1.6 \pm 0.1 \mu_B$  sur le Nickel, ce qui est en très bon accord avec la valeur trouvée par diffraction des neutrons (chap. IV § II).

Dans le spectre 3s de  $NiS_{H.T.}$ , on peut encore déceler ce pic multiplet, mais son amplitude est divisée par deux environ. Cette atténuation constitue une manifestation remarquable de la délocalisation des électrons 3d à la transition (Cf. <sup>(9)</sup> p. 235). Inversement, nous observons par le même moyen que la localisation augmente lorsqu'on passe de NiS à NiO ou  $NiS_2$ .

- Le satellite à environ 6 eV disparaît complètement dans NiS<sub>H.T.</sub>. L'origine de ces satellites est toujours sujet à controverse ; elle semble ne pas être unique et suivant le matériau utilisé, on peut invoquer les effets multiplets, les promotions électroniques induites ("electron shake up") ou encore les états finaux à deux trous décrits plus haut à propos du Nickel. Aucun de ces processus ne nous paraît pouvoir être écarté dans NiS. Cependant, nous remarquons que dans les composés de métaux de transition, la présence de ces satellites est étroitement corrélée à l'existence d'une bande 3d incomplète (Cf. <sup>(9)</sup> p. 250). En particulier, ils sont absents dans les composés ou complexes diamagnétiques du Cuivre, du Cobalt et du Nickel.

Par ailleurs, nous avons vu que dans le modèle décrit plus haut pour le Nickel, la densité d'états au niveau de Fermi et la largeur de la bande 3d conditionnent l'importance de ce satellite. Quelle que soit l'origine exacte de ce phénomène, sa disparition dans la phase métallique est donc un nouveau reflet des modifications induites dans la bande de conduction par la transition.

## VI. DISCUSSION

### VI.1. Phase Haute-Température

Les caractéristiques électroniques de cette phase peuvent être résumées ainsi :

a) La résistivité d'un monocristal de bonne qualité structurale est de l'ordre de 40  $\mu\Omega$ -cm (Cf. II.2.a) à température ambiante, soit environ cinq fois celle du Nickel. Sa diminution avec la température correspond assez bien au comportement classique défini par la relation de Gruneisen jusqu'à environ 100 K. Au-dessous de cette température, la variation de la résistivité tend vers un comportement en  $T^3$  (Figure 10), puis au-dessous de 10 K en  $T^2$ .



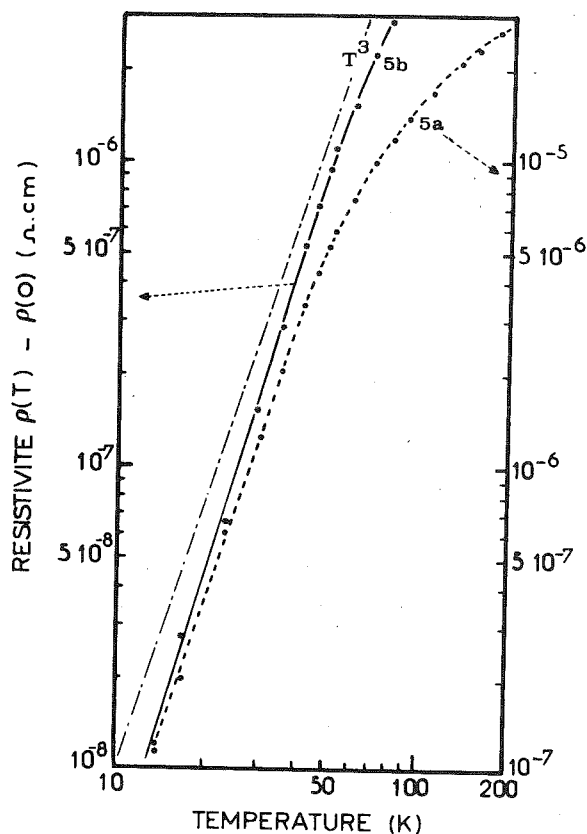


Figure 10 : Variation thermique de la résistivité dans la phase métallique entre 10 et 100 K comparée au comportement en  $T^3$  (---).

Ce tout dernier point a été mis en évidence par H. Roux-Buisson et P. Haen sur un appareillage du C.R.T.B.T. utilisant une méthode de mesure potentiométrique plus sensible que la nôtre.

b) D'après E. Barthélémy <sup>(3)</sup>, les valeurs de la constante de Hall à l'ambiante se situent entre  $-0.8$  et  $-1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ , le champ étant appliqué selon l'axe  $\vec{c}$ . Les mesures effectuées par cet auteur sur deux de nos monocristaux stoechiométriques ont donné également  $R_H \approx -1.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ . Ces résultats sont donc moins dispersés que ceux relatifs à la résistivité, ce qui peut s'expliquer par le fait que les mesures d'effet Hall sont moins affectées par une mauvaise définition des facteurs géométriques.

Dans un modèle à un seul type de porteurs, la valeur moyenne  $R_H$  et la valeur la plus probable de la résistivité fournissent un nombre de porteurs  $n = \frac{1}{|R_H|e} \approx 5.4 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$ , soit environ 1.5 par molécule dont

la mobilité serait  $\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \approx 3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La valeur  $< 0$  de  $R_H$  indique que les électrons jouent un rôle prépondérant dans l'effet Hall ; cependant, vu la complexité de la structure de bande au voisinage du niveau de Fermi (12,15), il paraît peu probable que la contribution des trous soit négligeable, auquel cas, le nombre réel d'électrons de conduction peut être considérablement inférieur à 1.5/molécule (23).

Par ailleurs, d'après E. Barthélémy, la constante de Hall varie très peu avec la température ; ceci implique que la constante de temps de relaxation des porteurs varie peu sur la surface de Fermi (24).

c) Cette approximation permet de déduire du pouvoir thermoélectrique ( $\approx -10 \mu\text{V/K}$ ) une énergie de Fermi voisine de 1 eV dans le modèle des électrons quasi-libres (§ III).

d) Les mesures de réflectivité de Barker et al. (25) mettent en évidence une fréquence de coupure ou fréquence de plasma  $\omega_p \approx 4.5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Dans le même modèle des électrons quasi-libres, cette grandeur est reliée à la masse effective "optique"  $m_{0p}^*$  par la relation :

$$\omega_p^2 = 4\pi n \frac{e^2}{m_{0p}^*}$$

$n$  étant le nombre d'électrons par unité de volume. Nous en déduisons :

$$\begin{aligned} m_{0p}^* &\approx 11 m_0 \text{ si l'on compte deux électrons (ou trous) par molécule} \\ &\approx 5.5 m_0 \text{ pour un électron par molécule} \end{aligned}$$

soit encore respectivement :

$$E_F = 0.6 \text{ eV}, D(E_F) = 5.2 \text{ états/eV.molécule, et}$$

$$E_F = 1.2 \text{ eV}, D(E_F) = 2.6 \text{ états/eV.molécule.}$$

Toutes ces informations nous conduisent à considérer  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  dans la phase H.T. comme un métal à bande étroite dont nous décrirons qualitativement les propriétés de transport à partir du modèle proposé par Mott (Cf. (23) p. 265) pour les métaux de transition. D'après ce modèle, l'importance de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique est attribuée

au fait que les transitions électroniques  $s \rightarrow d$  sont prépondérantes, leur probabilité étant proportionnelle à la densité des états  $d$  au niveau de Fermi. Dans le cas de  $Ni_{1-\delta}S$ , les calculs de bandes de Mattheiss <sup>(15)</sup> montrent que le niveau de Fermi se situe à l'intérieur de la bande constituée par les états  $3d$  du Nickel, partiellement mélangés aux états  $3p$  du Soufre. Ceci est confirmé par nos expériences de photoémission. Une importante contribution à la résistivité provient de ce que les porteurs de grande vitesse -électrons ou trous appartenant à une bande de faible densité d'états- sont diffusés vers des états dont la densité est plus grande. Ces transitions imposent moins de limitations que les transitions  $s-d$  aux vecteurs d'onde des phonons, ce qui revient à dire que les processus Umklapp ont une importance relative plus faible. Ceci se traduit par une décroissance moins brutale de la résistivité au-dessous de 100 K.

La densité d'états électronique au niveau de Fermi déduite des mesures de chaleur spécifique à basse température (2.5 états/eV.molécule) est voisine de celle déduite de la susceptibilité magnétique (Cf. chap. IV § V.1) ; de plus, l'approximation des électrons quasi-libres appliquée à ces résultats, à l'effet Seebeck et à la réflectivité fournit une énergie de Fermi comprise entre 0.6 et 1.2 eV et une masse effective comprise entre 5 et 10  $m_0$ . Bien qu'on ne doive pas attendre de cette approximation une description fidèle des propriétés physiques d'un métal à bande  $d$ , le bon accord de ces valeurs obtenues par des moyens très différents montre que les corrélations entre électrons sont assez faibles. Cette constatation est appuyée également par l'étroitesse ( $< 10$  K) de l'intervalle de température dans laquelle la résistivité montre un comportement en  $T^2$  caractéristique de ces corrélations. La situation est, ici, manifestement très différente de celle des métaux fortement corrélés comme  $V_2O_3$  <sup>(26)</sup> dans lequel cet intervalle s'étend jusqu'à environ 50 K, et où la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique électronique sont considérablement accrus par ces effets ( $\gamma \sim 50$  mJ/mole.K). Dans  $Ni_{1-\delta}S$ , contrairement à ce que l'on observe dans  $V_2O_3$ , les différentes masses effectives déduites sont voisines l'une de l'autre et peuvent être attribuées principalement à des effets de structure de bande.

Une valeur maximum du paramètre d'interaction coulombienne  $U$  (Cf. chapitre I) peut être estimée en admettant que la susceptibilité magnétique que l'on mesurerait en l'absence de corrélations serait celle déduite de la densité d'états électronique obtenue par les mesures de chaleur

spécifique, que l'on notera  $D_0(E_F)$ . La susceptibilité mesurée réellement est alors au maximum trois fois plus élevée. Ce renforcement de la susceptibilité ("Stoner enhancement") d'un facteur  $f = 3$  est exprimé par la relation :

$$(U + (m-1) J) \frac{D_0(E_F)}{m} = \frac{f-1}{f}$$

où  $m$  représente le nombre de bandes au voisinage au niveau de Fermi. On prendra  $m = 2$  (bandes  $e_g$ ) comme cela apparaît dans la structure de bande de Mattheiss <sup>(15)</sup>.  $J$  est l'intégrale d'échange intra-atomique entre les deux états  $e_g$ , qui est estimée très généralement comme étant de l'ordre de 0.1 U.

On obtient alors  $U < 0.9$  eV pour  $Ni_{1-\delta}S$  (H.T.) tandis que dans  $V_2O_3$ , le même calcul fournit  $U \approx 2$  eV (27).

## VI.2. Phase Basse-Température

Rappelons les principales propriétés liées au transport électronique dans cette phase :

a) La résistivité varie très peu avec la température ; sa valeur absolue de même que son anisotropie sont difficiles à évaluer en raison des fractures qui apparaissent durant le changement de phase. Nous pouvons estimer grossièrement qu'elle se situe entre  $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  et  $3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ .

b) Le coefficient de Hall est positif et également indépendant de la température. La connaissance de sa valeur absolue se heurte aux mêmes problèmes que celle de la résistivité. Les mesures de E. Barthélémy <sup>(3)</sup> sur monocristaux stoechiométriques fournissent des valeurs comprises entre  $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$  et  $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ . Cet auteur a également obtenu  $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$  et  $3.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$  sur deux de nos échantillons.

c) Le coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma$  est compris entre 0.4 et 1.3 mJ/mole.K<sup>2</sup> suivant la composition.

Ces propriétés caractérisent un comportement semi-métallique qu'il n'est malheureusement pas possible de traduire quantitativement ne disposant pas d'informations suffisamment complètes sur la structure de bandes. Cette phase a été également décrite comme correspondant à un semiconducteur très fortement dégénéré <sup>(6)</sup>. Cette interprétation implique cependant qu'un échantillon sans défaut doit être semiconducteur et que, quel que soit le mode de préparation de NiS et les traitements que l'on peut lui faire subir, ce composé contienne au moins 0.5 % de lacunes de Nickel. Une telle concentration étant bien supérieure à celle que l'on peut retenir par une trempe depuis 400 ou 500°C, il paraît difficile d'expliquer qu'on n'ait jamais trouvé un échantillon semiconducteur parmi la centaine qui ont été étudiés dans différents laboratoires. Mais surtout, cette interprétation est incompatible avec ce que nous savons de la chaleur spécifique électronique de cette phase car même si l'on suppose que chaque lacune de Nickel apporte deux trous à une bande d'impuretés, l'énergie de Fermi correspondante ne dépasserait pas 0.16 eV, ce qui représente une densité d'états  $D(E_F) \approx 0.09$  états/eV.molécule quatre fois plus faible que celle mesurée dans l'échantillon stoechiométrique. Cette forte densité d'états ne peut donc résulter que d'un recouvrement partiel des bandes situées au voisinage du niveau de Fermi comme cela apparaît dans le schéma de bandes de Mattheiss <sup>(15)</sup>.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE III

1. M.G. TOWNSEND, R. TREMBLAY, J.L. HORWOOD et L.J. RIPLEY, J. Phys. C, Vol. 4 (1971) 598.
2. R.M. WHITE et N.F. MOTT, Phil. Mag. 24 (1971) 845.
3. E. BARTHELEMY, Thèse, Paris (1975).
4. M. GRUNEISEN, Ann. d. Physik 16 (1933) 530.
5. O. SOMMERFELD et H. BETHE, Electronentheorie der Metalle, Handbuch d. Physik 24,2 (1953) 570.
6. T. OHTANI, J. Phys. Soc. Japan, 37 (1974) 701.
7. R.D. BARNARD, Thermoelectricity in Metals and Alloys (Taylor & Francis, London) 1972, p. 58.
8. K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S.E. KARLSSON, I. LINDGREN et B. LINDGREN, "ESCA-Atomic, Molecular and Solid-State Structures Studied by Means of Electron Spectroscopy" (Almquist & Wiksell) Uppsala, 1967, p. 100.
9. T.A. CARLSON, Photoelectron and Auger Spectroscopy (Plenum Press, 1975), chapitre V.
10. G.K. WERTHEIM, J. of the Franklin Inst. 298 (1974) 289.
11. S. HUFNER et G.K. WERTHEIM, a) Phys. Rev. B 8 (1973) 4857,  
b) Phys. Rev. Letters 44 A (1973) 133.
12. J.M. TYLER et J.L. FRY, Phys. Rev. B 1 (1970) 4604.
13. R.V. KASOWSKI, Phys. Rev. B 8 (1973) 1378.
14. R.V. KASOWSKI, Solid State Comm. 14 (1974) 103.
15. L.F. MATTHEISS, Phys. Rev. B 10 (1974) 995.
16. R.M. WHITE et N.F. MOTT, Phil. Mag. (1971) 845.
17. Cf. Ref. 9 p. 231 et 11 a).
18. J.C. CARVER, G.K. SCHWEITZER et T.A. CARLSON, J. Chem. Phys. 57 (1972) 973.

19. V.M. PESSA, Phys. Rev. B 15 (1977) 1223.
20. S. HUFNER et G.K. WERTHEIM, Phys. Rev. Letters 47 A (1974) 349 ; Phys. Rev. Letters 51 A (1975) 301 ; Solid State Comm. 17 (1975) 417 ;  
D. RICHARDSON et L.A. HISSCOTT, J. Phys. F 6 (1976) L 127.
21. A. KOTANI et Y. TOYOZAWA, J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 1073 - 1082.
22. H. KAGA, A. KOTANI et Y. TOYOZAWA, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 1851 ;  
H. KAGA, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 1861.
23. N.F. MOTT et H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Dover Publications), 1936, p. 284.
24. J.S. DUGDALE, The Electrical Properties of Metals and Alloys (Edward Arnold, London) 1976, p. 99.
25. A.S. BARKER et J.P. REMEIKA, Phys. Rev. B 10 (1974) 987.
26. D.B. Mc WHAN, J.P. REMEIKA, J.P. MAITA, M. OKINAKA, K. KOSUGE et  
S. KACHI, Phys. Rev. B 7 (1973) 326 ;  
D.B. Mc WHAN et T.M. RICE, Phys. Rev. Letters 22 (1969) 887.
27. C. CASTELLANI, C.R. NATOLI et J. RANNINGER, J. de Physique, Colloque C 4,  
37 (1976) 199.

CHAPITRE IV

PROPRIETES MAGNETIQUES





## I. INTRODUCTION

Nous allons décrire maintenant les mesures de susceptibilité et de diffraction neutronique que nous avons effectuées afin d'obtenir une vue relativement complète des propriétés magnétiques des deux phases de  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$ . Nous avons étendu cette étude à tout le domaine de composition de ce composé pour disposer d'un paramètre supplémentaire - le taux de lacune  $\delta$ , beaucoup plus facile à exploiter que la pression - dont l'influence sur les propriétés magnétiques pouvait servir à trancher entre les différentes interprétations possibles de celles-ci. Bien que ce paramètre soit relié à la fois au nombre d'électrons 3d et aux distances interatomiques, cette démarche s'est révélée particulièrement utile dans la description de l'antiferromagnétisme de la phase non-métallique.

Dans la phase métallique, nous avons réalisé des expériences de diffusion des neutrons qui, complétant les mesures de susceptibilité, permettent de situer sans ambiguïté cette phase en-dehors de la continuité de la phase antiferromagnétique.

## II. MESURES DU MOMENT MAGNETIQUE DANS LA PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Sparks et Komoto furent les premiers à mesurer le moment magnétique dans cette phase par diffraction neutronique, mais, entre 1963 et 1968, les valeurs qu'ils publièrent varient entre  $2.1 \mu_B$  et  $1.5 \mu_B$  pour le composé stoechiométrique (1-3). Ces deux valeurs extrêmes n'ayant pas du tout la même signification physique, nous avons jugé indispensable de préciser ce point en examinant 7 échantillons de compositions différentes, soit :  $\delta = 0.000 ; 0.007 ; 0.015 ; 0.018 ; 0.024 ; 0.031 ; 0.035$ .

### II.1. Technique expérimentale

Les principes de la diffractométrie neutronique sont rappelés dans l'Annexe IV.A. Pour la structure magnétique qui nous intéresse <sup>(1)</sup> (moments du Nickel dirigés selon l'axe c, alignement ferromagnétique dans chaque plan de base, antiferromagnétique entre ces plans, figure I.5), le

facteur de structure magnétique s'écrit :

$$F_{\text{mag}}(H) = 0.54 \cdot 10^{-12} \left(1 - \frac{d_{112}^2}{C^2}\right)^{1/2} \cdot f_{\text{Ni}} \cdot \mu \cdot \delta \cdot e^{-\frac{B_{\text{Ni}}}{2} H^2} \text{ cm}$$

pour  $l$  impair ; il est nul pour  $l$  pair.

Cette structure magnétique est confirmée par nos mesures (Cf. Tableau 1). Les seules raies de diffraction qui possèdent une contribution magnétique notable sont dans l'ordre d'importance (101), (111), (201) et (103). Parmi celles-ci, seule la raie (111) est purement magnétique (il y a extinction pour la partie nucléaire) ; par ailleurs la raie (201) ne pouvant être séparée de la raie (112) est inutilisable.

Nous avons utilisé pour nos mesures les diffractomètres D2 de l'I.L.L. et DN 5 de Siloë. La longueur d'onde des neutrons était voisine de 1.12 et 1.14 Å respectivement, la masse des échantillons de l'ordre de 10 g. Ceux-ci ont dû être broyés finement (25 μ) pour minimiser la tendance à l'orientation préférentielle, puis recuits à 900 K dans un four à très faible gradient thermique pour les recristalliser sans nuire à leur homogénéité ; celle-ci était telle que leur transition ne s'étendait pas sur plus de 10 K, ce qui correspond à une distribution de la teneur en Nickel sur un écart inférieur à  $\Delta\delta \approx 10^{-3}$ .

Les mesures ont été effectuées entre 4 et 300 K dans des cryostatats à température variable, l'échantillon étant placé dans un container cylindrique à paroi mince de Vanadium, sous atmosphère d'Helium.

Etant donné la faiblesse des contribution magnétiques à mesurer, nous avons enregistré, pour chaque échantillon, dans l'état antiferromagnétique à 4 K, ainsi que dans l'état non magnétique à 300 K, au minimum deux diagrammes complets entre  $\theta \approx 10^\circ$  et  $\theta \approx 30^\circ$ , intervalle qui correspond aux 13 premières raies, le pas des mesures étant de 0.05 degré. Pour les échantillons  $\text{Ni}_{0.969}^{\text{S}}$  et  $\text{Ni}_{0.982}^{\text{S}}$ , nous avons pu faire des mesures au voisinage immédiat de la transition, soit à 70 et 30 K pour le premier, à 200, 160 et 50 K pour le second.

## II.2. Exploitation des mesures

Nous avons porté sur la figure 1a) un diagramme de diffraction typique relevé à 300 K entre  $\theta = 10^\circ$  et  $\theta = 30^\circ$ . Au-dessous de la température de transition, l'ordre antiferromagnétique fait apparaître la raie (111) (fig. 1b)) et fournit une contribution importante à la raie (101) (figure 2) et beaucoup plus faible aux raies (103) et (201).

L'exploitation de ces diagrammes a été conduite de la manière habituelle : tout d'abord, la confrontation des intensités des raies nucléaires et des facteurs de structure théoriques  $F_{\text{cal}}$  correspondant (relations 1,2,3 - Annexe A) permet de déterminer la constante C caractéristique du dispositif expérimental et les facteurs de Debye-Waller qui sont fonction de la température et de l'angle  $\theta$  ; ceci est réalisé sur ordinateur grâce à un programme qui ajuste ces paramètres de façon à obtenir le meilleur résidu cristallographique, dit encore "facteur de confiance" :

$$R = \frac{\sum (F_{\text{cal}}^2 - F_{\text{obs}}^2)}{\sum F_{\text{obs}}^2}$$

Suivant les mesures, nous avons obtenu un résidu compris entre 3 et 7 %. Les écarts  $F_{\text{th}}^2 - F_{\text{obs}}^2$  n'ayant rien de systématique, nous pensons pouvoir les attribuer principalement à une légère orientation préférentielle qui n'a rien de surprenant pour un échantillon de symétrie hexagonale qui, de plus, se clive facilement. Un résultat typique est décrit dans le Tableau IV.1.

Vu la précision de ces mesures, on ne peut en déduire qu'une estimation assez grossière des facteurs de Debye-Waller qui s'écartent peu de la valeur unité dans l'intervalle angulaire et le domaine de température de nos expériences. Nous avons donc choisi d'utiliser, à une température donnée, une seule valeur du paramètre B pour tous les échantillons et quelle que soit la phase étudiée, soit la valeur moyenne déduite de l'ensemble de nos mesures :

$$B_{\text{Ni}} \approx 1.6 \text{ \AA}^2 \text{ pour le Nickel à } T = 300 \text{ K}$$

$$B_{\text{S}} \approx 2.6 \text{ \AA}^2 \text{ pour le Soufre à } T = 300 \text{ K}$$

ce qui correspond à une température de Debye d'environ 400 K.

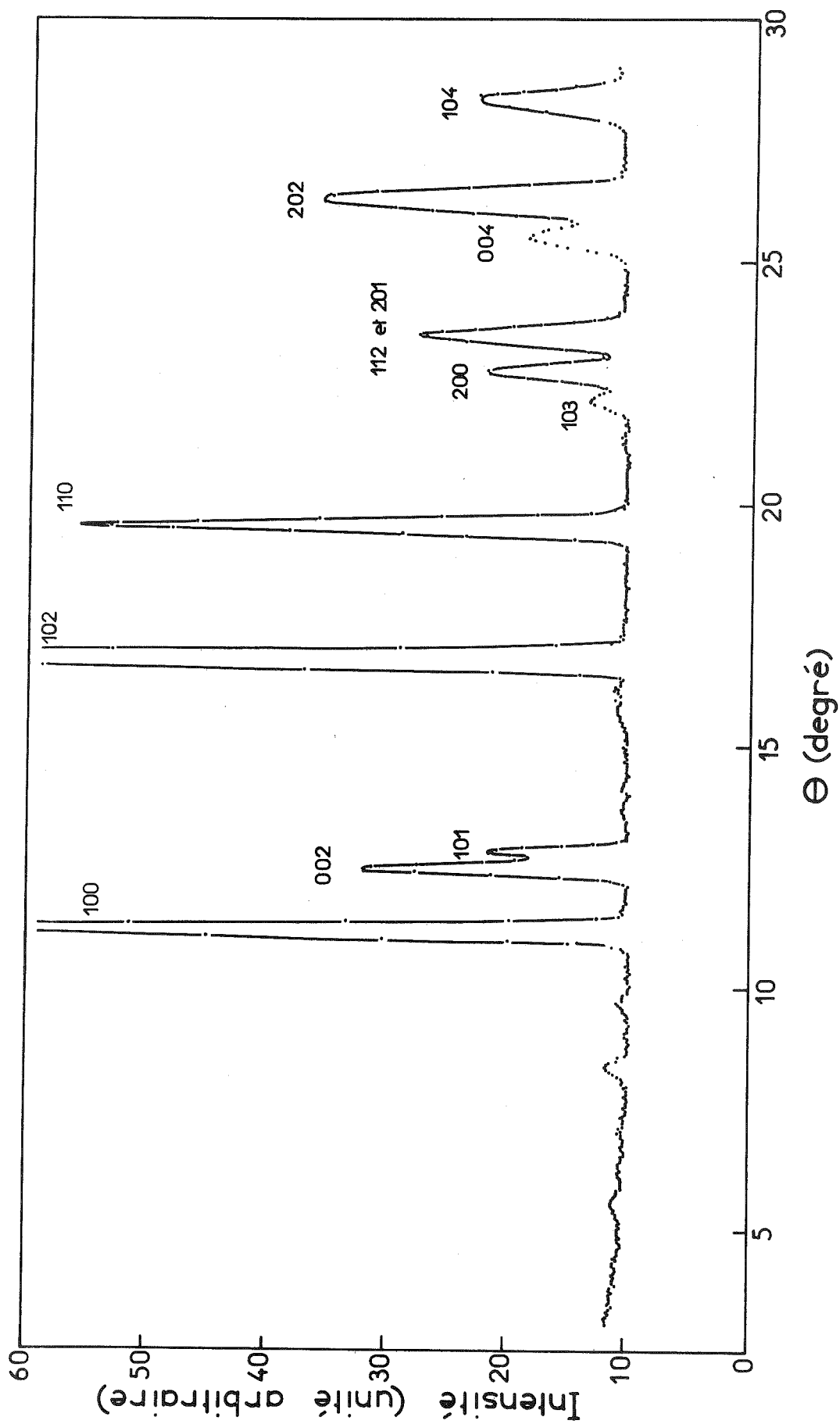


Figure 1a) : Diagramme de diffraction typique pour  $Ni_{1-x}S$  à 300 K ; la longueur d'onde des neutrons est de 1.12 Å.

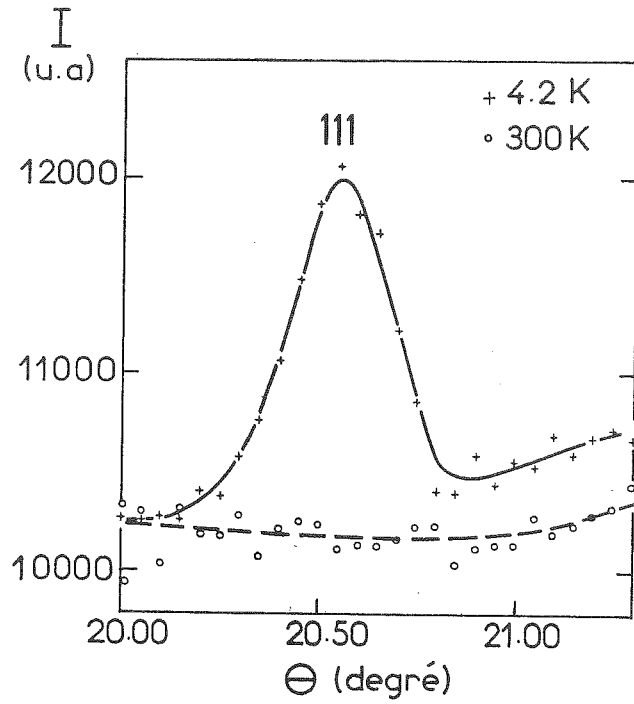


Figure 1b) : Diagramme de diffraction au voisinage de la réflexion (111) purement magnétique, à 300 K (phase H.T.) et 4.2. (phase B.T.).

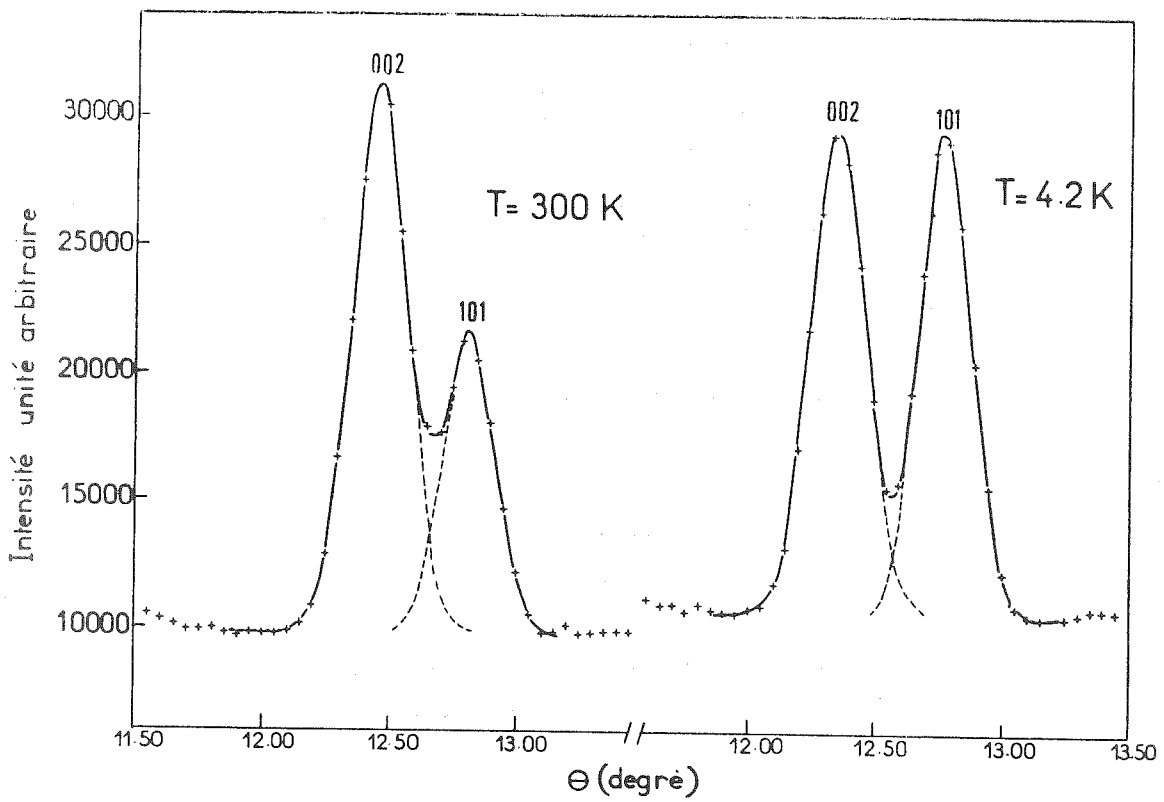


Figure 2 : Diagramme de diffraction au voisinage de la réflexion (101) à 300 K (phase H.T.) et 4.2. K (phase B.T.).

hkl	F <sub>Nucl</sub> <sup>2</sup> observé	F <sub>Nucl</sub> <sup>2</sup> calculé	F <sub>MAG</sub> <sup>2</sup> observé	F <sub>MAG</sub> <sup>2</sup> * calculé	Multi- plicité	L(H)
100	23.79	26.85		0	6	14.4
002	20.25	18.51		0	2	11.6
101	2.21	2.10	1.60	1.53	12	11.0
102	43.32	44.26		0	12	6.6
110	46.81	48.74		0	6	5.0
111	0	0	0.30	0.34	12	4.5
103	2.02	1.71		0.07	12	4.0
200	26.73	25.77		0	6	3.8
112		18.08			12	3.6
201		1.69		0.19	12	3.5
004	58.49	55.92		0	2	3.1
202	38.21	37.62		0	12	3.0
104	25.67	24.71		0	12	2.7
203		1.61			12	2.4
210	22.62	24.31		0	12	2.3

(\*) Calculé pour  $\mu = 1.2\mu_B$ ; L(H) : facteur de Lorentz pour  $\lambda = 1.12 \text{ \AA}$  ;  
les raies 112 et 201, très voisines, n'ont pas été exploitées,  
de même la raie 203 très faible.

Tableau IV.1 : Facteurs de structure nucléaire et magnétique à 4.2 K  
(unité arbitraire) pour Ni<sub>0.985</sub>S.

Par ailleurs, le diamètre de l'échantillon était suffisamment faible pour qu'on n'ait pas à tenir compte de la variation angulaire du coefficient d'absorption A(H) <sup>(4)</sup>.

Les relations 1 et 4 de l'Annexe A combinées et le facteur de forme magnétique du Nickel  $f_{Ni}$  donné par R.M. Moon <sup>(5)</sup> permettent alors de déterminer le moment magnétique  $\mu$  à partir des contributions magnétiques sur les raies (101) et (111). La précision de chacune de ces déterminations est estimée à l'aide des écarts quadratiques moyens sur  $C$ ,  $B_{Ni}$  et  $B_S$  fournis par le calculateur. La valeur retenue pour le moment est la moyenne pondérée de  $\mu_{101}$  et  $\mu_{111}$ , et la précision finale est déduite de la relation :

$$\Delta\mu \approx \frac{1}{2} \{ (\Delta\mu_{111})^2 + (\Delta\mu_{101})^2 \}^{1/2}.$$

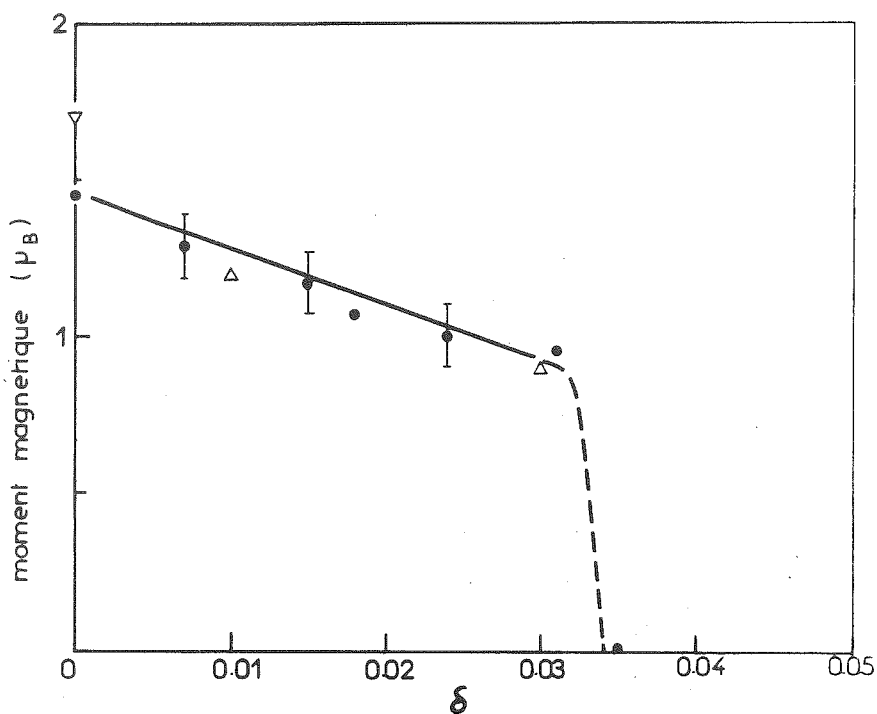


Figure 3a) : Variation du moment magnétique à 4.2 K, mesuré par diffraction neutronique, en fonction de l'écart à la stoechiométrie  $\delta$  : nos mesures ;  $\nabla$  Sparks et Komoto (3) ;  $\Delta$  Sparks et Komoto, Bull. Am. Phys. Soc. 13 (1968) 444.

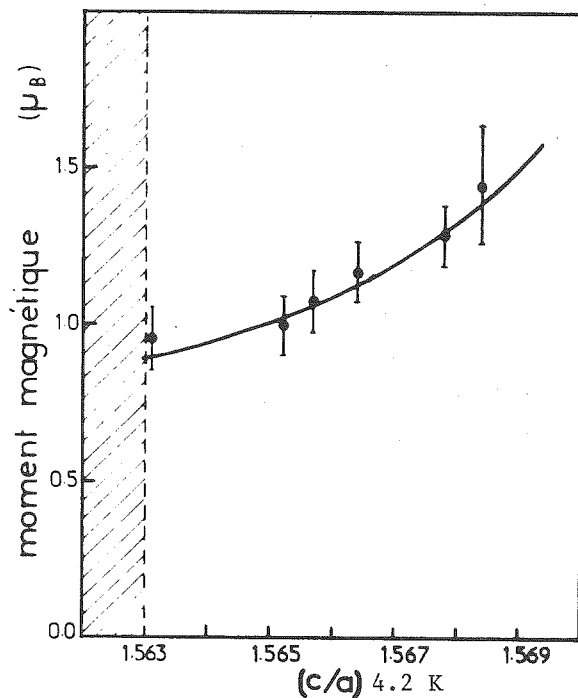


Figure 3b) : Variation du moment magnétique à 4.2 K en fonction du rapport  $c/a$  à 4.2 K.



Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau IV.2 ; y sont portés également les paramètres du réseau à 4.2 K déduits de nos mesures aux rayons X (Cf. tableau V.1), plus précises que la diffractométrie neutronique, et les plus courtes distances Nickel-Soufre (les plus courtes distances Nickel-Nickel sont égales à  $c/2$ ). Pour les échantillons 4 et 6, le moment a été mesuré à 50 et 30 K respectivement, ce qui représente un écart négligeable par rapport à sa valeur à 4.2 K, comme le montrent les mesures de moment de Hutchings et al. <sup>(6)</sup> ou de champ hyperfin de Fink et al. <sup>(7)</sup> en fonction de la température.

$\delta$	Moment à 4.2 K ( $\mu_B$ )	Température de Transition $T_t$	a ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )	Ni-S ( $\text{Å}$ )	V ( $\text{Å}^3$ )	c/a
0.000	$1.45 \pm 0.20$	$264 \pm 5$ K	3.443	5.4005	2.4029	55.442	1.5684
0.007	$1.29 \pm 0.10$	$240 \pm 5$ K	3.441	5.395	2.4012	55.321	1.5678
0.015	$1.17 \pm 0.10$	$196 \pm 5$ K	3.439	5.387	2.3992	55.175	1.5664
0.018	$1.07 \pm 0.10$	$180 \pm 3$ K	3.4388	5.384	2.3986	55.138	1.5657
0.024	$1.00 \pm 0.10$	$146 \pm 6$ K	3.436	5.378	2.3965	54.986	1.5652
0.031	$0.95 \pm 0.10$	$64 \pm 4$ K	3.4344	5.3685	2.3943	54.838	1.5631
0.035			3.4277	5.323	2.3848	54.162	1.5529

Tableau IV.2 : Moment magnétique et distances interatomiques à 4.2 K.

Les travaux les plus récents d'autres chercheurs fournissent des valeurs du moment qui s'incluent convenablement parmi les nôtres (figure 3.a). Nous avons représenté également nos résultats en choisissant comme paramètre caractéristique le rapport c/a de la maille à 4.2 K (figure 3.b) pour les raisons qui apparaîtront dans nos conclusions (Chapitre VI, §II, p. 168).

### III. MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

#### III.1. Appareillage

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées, dans la gamme de températures allant de 2.5 à 300 K, à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant du type Foner, réalisé au laboratoire par B. Waksman et J.C. Bruyère. La plus faible variation d'aimantation détectable par cet appareillage est de l'ordre de  $1.5 \cdot 10^{-4}$  u.e.m., ce qui correspond pour nos échantillons de masse voisine de 300 mg placés sous une induction magnétique de 9560 Gauss, à une susceptibilité magnétique d'environ  $5 \cdot 10^{-8}$  u.e.m./g ou  $4.5 \cdot 10^{-6}$  u.e.m./mole.

Cependant, la reproductibilité de l'appareillage, pour des mesures s'échelonnant sur un grand intervalle de temps, ne permet pas de garantir la valeur absolue de la susceptibilité à mieux que  $16 \cdot 10^{-8}$  u.e.m./g pour nos échantillons. Pour couvrir la gamme de température allant de 300 à 1000 K, nous avons utilisé la balance de translation du type Foëx (Laboratoire de Magnétisme). La sensibilité de cet instrument est voisine de celle du magnétomètre décrit précédemment. Par contre, sa reproductibilité permet, moyennant certains soins, des mesures absolues à mieux que  $8 \cdot 10^{-8}$  u.e.m./g. Nous avons donc "étalonné" les mesures effectuées sur le magnétomètre à l'aide des résultats obtenus sur le même échantillon que la balance de translation. Pour éviter la dissociation de notre composé à haute température, celui-ci est placé dans une petite ampoule en silice transparente (diamètre extérieur 5 mm, hauteur 10 mm) scellée sous vide.

#### III.2. Résultats

La figure 4.a présente la susceptibilité magnétique enregistrée entre 2.5 et 300 K sur des monocristaux de composition NiS,  $\text{Ni}_{0.985}\text{S}$  et  $\text{Ni}_{0.968}\text{S}$ , soit aux deux extrêmes et au milieu du domaine d'existence de la phase antiferromagnétique. Mis à part le décalage de la température de transition, le comportement de la susceptibilité magnétique subit remarquablement peu de modifications d'un échantillon à l'autre : dans la phase antiferromagnétique, on ne décèle aucune variation thermique de la susceptibilité mesurée perpendiculairement ou parallèlement à l'axe c ; l'hystérésis thermique à la transition reste voisin de 7 K ;

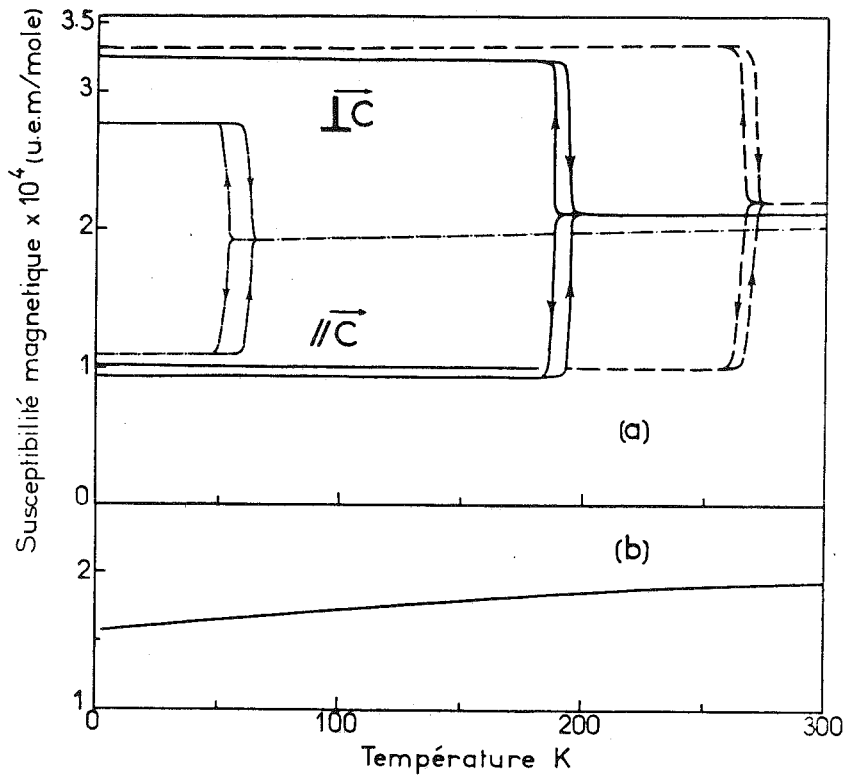


Figure 4 : Susceptibilité magnétique entre 300 et 2.5 K : a) Ni<sub>1.00</sub>S --- ; Ni<sub>.985</sub>S — ; Ni<sub>.968</sub>S -... ; b) Ni<sub>.965</sub>S.

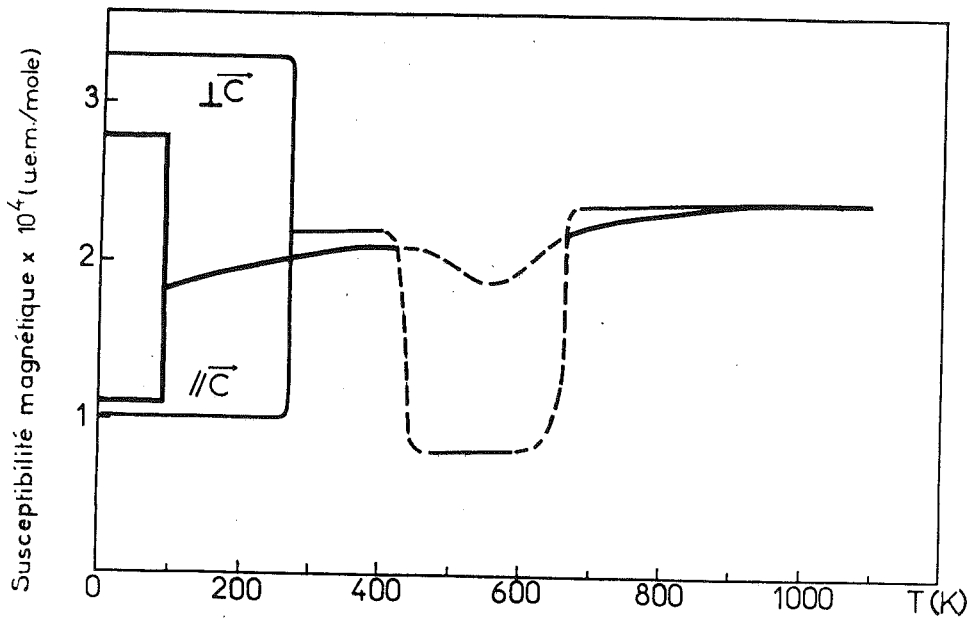


Figure 5 : Susceptibilité magnétique entre 2.5 et 1100 K : Ni<sub>1.00</sub>S (trait fin), Ni<sub>.970</sub>S (trait gras). La zone en pointillés correspond à la transformation  $\alpha \leftrightarrow \beta$  (millérite).

enfin, au-dessus de la transition, il semble que la susceptibilité augmente légèrement avec la température.

La figure 4.b correspond à un échantillon de composition  $\text{Ni}_{0.965}\text{S}$  ne présentant pas de transition ; son comportement n'est pas différent de celui de la phase métallique des autres échantillons.

Sur la figure 5, nous avons représenté la susceptibilité de  $\text{NiS}$  et de  $\text{Ni}_{0.970}\text{S}$  jusqu'à 1000 K. On note entre 400 et 700 K environ une diminution de susceptibilité qui correspond à la disparition momentanée de la phase  $\alpha$  métastable au profit de la phase  $\beta$  (millérite) ou d'un entectoïde  $\text{NiS}\beta + \text{Ni}_3\text{S}_4$  selon la composition, si l'on s'en tient au diagramme de phase de Kullerud et Yund (8).

L'augmentation de la susceptibilité de la phase  $\alpha$  métallique avec la température apparaît mieux sur un tel intervalle de température et semble plus importante pour le composé non stoechiométrique. Parmi les auteurs qui ont étudiés également la susceptibilité de  $\text{NiS}$ , seuls Townsend et al. (9) et Koehler et White (10) ont travaillé sur des monocristaux ; le premier entre 300 et 90 K seulement, le second jusqu'à 4 K, mais ne pouvant déterminer la susceptibilité parallèle à l'axe c qu'en comparant la susceptibilité perpendiculaire et celle de la poudre, procédé qui ne peut être utilisé que si l'on prend des précautions particulières pour éviter l'orientation préférentielle de la poudre. Les résultats de Koehler ne se différencient des nôtres que par un décalage systématique d'environ 15 % sur la valeur absolue de la susceptibilité qui provient sans doute d'un défaut d'étalonnage (Cf. figure 6. a et b) ; les valeurs fournies par Townsend sont, elles, beaucoup plus dispersées.

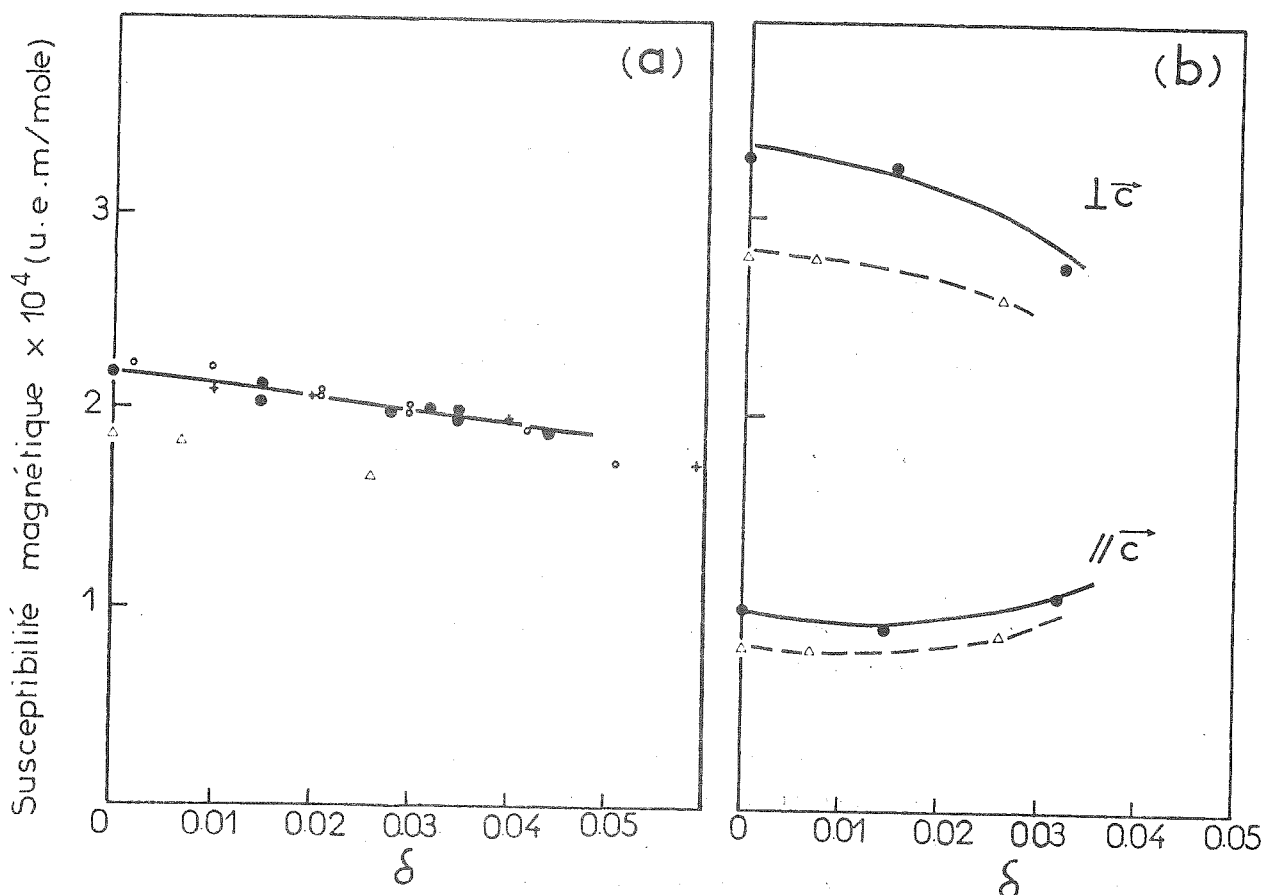


Figure 6 : Susceptibilité magnétique de  $Ni_{1-\delta}S$  en fonction de l'écart à la stoechiométrie  $\delta$  à 300 K (a) et 4.2 K (b) ; nos mesures ;  $\Delta$  Koehler et White (10) ;  $\circ$  Laffitte (11) ; + Barthelemy (12).

Nos mesures montrent également que la susceptibilité molaire des composés non-stoechiométriques diminue sensiblement à température ambiante avec leur teneur en Nickel (figure 6.a) ; alors que dans la phase antiferromagnétique, les susceptibilités parallèle et perpendiculaire varient avec la composition à l'inverse l'une de l'autre de sorte que l'écart  $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$  diminue avec la teneur en Nickel (figure 6.b). Ceci est confirmé par les résultats de Koehler et White. Enfin, lorsque la température de transition  $T_t$  diminue, la discontinuité subie à cette température est peu affectée, que ce soit dans son amplitude, sa netteté ou son hystérésis thermique contrairement à ce que certains ont avancé (12).

### III.3. Commentaires

L'examen de l'ensemble de nos résultats et de ceux des auteurs ayant travaillé sur des échantillons de pureté suffisante permet de définir de façon sûre les caractères principaux de la susceptibilité magnétique du sulfure de Nickel :

- Très faible variation thermique (positive) dans la phase métallique, ce qui écarte toute interprétation de ce paramagnétisme faisant intervenir un moment magnétique localisé.

- Dans la phase antiferromagnétique, la susceptibilité mesurée dans la direction parallèle aux moments magnétiques ne s'annule pas à 4 K et, de plus, ne varie pas de façon décelable, jusqu'à 260 K. Quel que soit le modèle utilisé, il est donc impossible de déduire de ces mesures la valeur du moment magnétique dans cette phase.

- Il résulte de toutes ces observations que la disparition de l'antiferromagnétisme ne correspond en rien à une transition de Néel classique.

## IV. MESURES DU MOMENT MAGNETIQUE DANS LA PHASE PARAMAGNETIQUE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

### IV.1. Principe de la mesure

Une assemblée d'ions paramagnétiques dont les moments sont orientés de manière complètement aléatoire donne lieu à une diffusion incohérente des neutrons dite diffusion paramagnétique. La section efficace différentielle de ce processus est :

$$\frac{d\sigma_{pm}}{d\Omega} = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right)^2 f^2 \text{ par atome magnétique.}$$

S est le nombre quantique de spin de l'atome diffuseur et les autres grandeurs sont définies dans l'Annexe A. Cette relation peut

s'écrire encore :

$$\frac{d\sigma_{pm}}{d\Omega} = \frac{1}{6} \mu^2 \left(\frac{e^2 \gamma}{me^2}\right)^2 f^2 \quad (1)$$

en faisant intervenir le moment magnétique  $\mu = 2 \{ S (S+1) \}^{1/2}$  en magnéton de Bohr.

Il est donc possible de déterminer ce moment  $\mu$  si l'on possède les moyens de distinguer parmi la diffusion incohérente totale due à l'échantillon, celle qui a une origine magnétique. Les autres sources de diffusion diffuse sont : l'incohérence isotopique, la diffusion multiple, la diffusion inélastique, l'incohérence due aux défauts ponctuels ou structuraux ; cette dernière fournissant une contribution beaucoup plus faible que les trois autres mécanismes. Dans le cas de NiS, nous avons la possibilité, en comparant la diffusion diffuse dans les deux phases, d'éliminer en même temps que la diffusion du porte-échantillon et du cryostat, la plus grande partie de ces contributions non magnétiques qui ne sont pas, ou peu modifiées par le changement de phase. Il est évident qu'alors la détermination du moment  $\mu$  est d'autant plus précise que ces contributions non magnétiques sont faibles et varient peu lorsque l'échantillon passe d'une phase à l'autre, sans quoi la contribution recherchée disparaît dans les erreurs statistiques et de plus, sa dépendance angulaire caractéristique risque d'être masquée par celle de la diffusion inélastique, essentiellement due aux phonons, qui varie approximativement comme :

$$\left\{ 1 - \exp - 2B \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \right\} \quad (13).$$

Cette situation est schématisée sur la figure 7 :

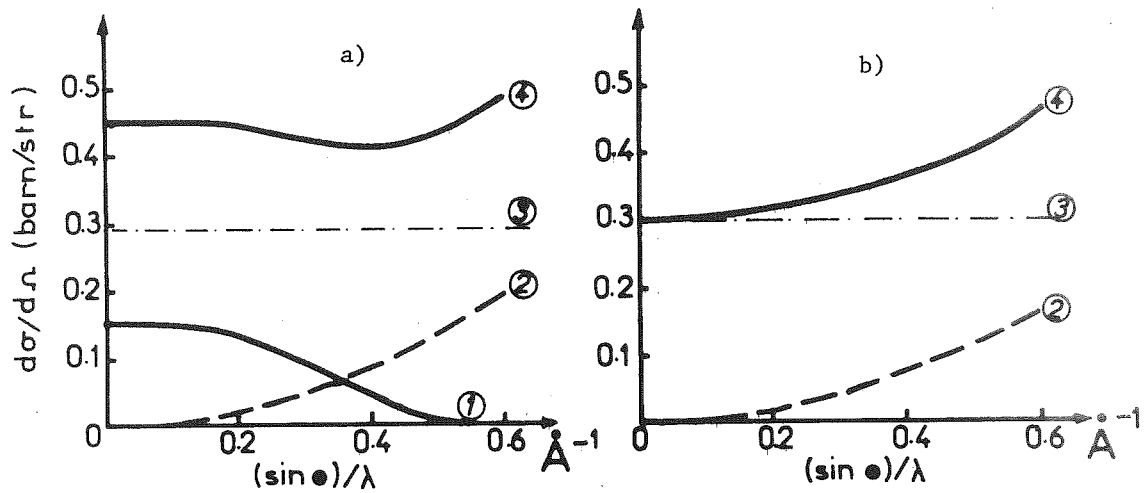


Figure 7 : Contribution à la diffusion incohérente des neutrons dans la phase paramagnétique (a) et antiferromagnétique (b) : 1 diffusion paramagnétique 2 diffusion inélastique 3 incohérence isotopique et diffusion multiple 4 diffusion totale.

Si nous appliquons ce raisonnement à NiS, nous observons que l'incohérence nucléaire représente à elle seule une section efficace différentielle  $\frac{d\sigma}{d\Omega}^{\text{nucl}} \approx 0.37$  barn/str. Dans ces conditions, nous voyons mal comment Sparks et Komoto (3) ont pu affirmer que le moment  $\mu$  était inférieur à  $0.5 \mu_B$  car ceci représente, d'après la relation (1), une section efficace  $\frac{d\sigma}{d\Omega}^{\text{para}} < 0.012$  barn/str pour  $\theta \approx 0$ , soit 30 fois plus faible que la seule contribution de l'incohérence nucléaire.

Afin d'obtenir un résultat plus significatif, nous avons opté pour des dispositifs expérimentaux permettant soit de séparer la diffusion d'origine magnétique de celle d'origine nucléaire - grâce aux neutrons polarisés - soit de réduire au minimum la diffusion d'origine nucléaire - grâce à l'utilisation de Nickel mono-isotopique.



## IV.2. Réalisations expérimentales et résultats

### a) Utilisation des neutrons polarisés avec analyse de polarisation

#### a.1.) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental réalisé sur le spectromètre D5 de l'I.L.L. (J. Schweitzer) est schématisé sur la figure 8 ci-après. Le cristal polariseur permet de sélectionner, parmi les neutrons incidents, ceux dont le spin est parallèle au champ appliqué (état +). La direction de ces spins est ensuite définie par le champ magnétique appliqué le long des guides de champ et sur l'échantillon. Pour les besoins de l'expérience il est nécessaire que les neutrons soient polarisés parallèlement au vecteur de diffusion  $\vec{H}$  avant de traverser l'échantillon. Dans ces conditions, on montre que les neutrons qui ont subi une diffusion magnétique dans l'échantillon, et seulement ceux-ci, émergent avec une polarisation inversée (état -) <sup>(14)</sup>. Le dénombrement de ces neutrons nécessite une analyse de polarisation : l'analyseur ne réfléchissant que les neutrons polarisés comme à leur sortie du polariseur (état +), il transmettra les  $N^{+-}$  neutrons dont la polarisation a été inversée au niveau de l'échantillon si un autre dispositif, le "flipper", inverse la polarisation des neutrons entre polariseur et analyseur.

Le Soufre ne portant pas de spin nucléaire et le Nickel n'en possédant un que sur son isotope  $Ni^{61}$  (abondance naturelle 1.2 %), il s'ensuit que, si l'on se place hors des pics de Bragg, ces  $N^{+-}$  neutrons proviennent essentiellement d'une diffusion incohérente due aux moments magnétiques atomiques. De plus, polariseur et analyseur faisant également office de monochromateur, seules les diffusions élastiques sont enregistrées.

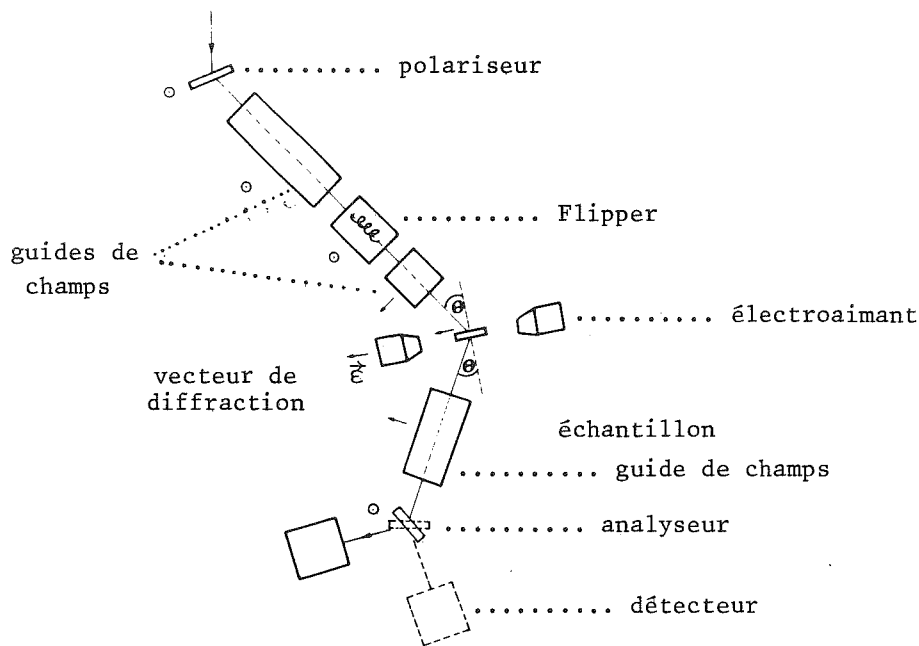


Figure 8 : Schéma du spectromètre D5 à neutrons polarisés ; les flèches sur la partie gauche du schéma indiquent la direction du champ magnétique (d'après Bacon (4) p. 259).

#### a.2.) Résultats

Nous avons utilisé un échantillon stoechiométrique, pulvérisé, de 10 g environ. La longueur d'onde des neutrons était de 0.84 Å. Le nombre de neutrons détectés avec la polarisation recherchée étant de l'ordre de 3/mn seulement, on a choisi d'effectuer des comptages prolongés (5 h par point) en se limitant à quatre angles de diffraction,  $2\theta = 6^\circ$  ;  $12^\circ$ ,  $20^\circ$  et  $31^\circ$  correspondant à des portions du fond continu suffisamment éloignées des pics de Bragg. Après une mesure complète à température ambiante, nous avons effectué deux mesures successives à 77 K, puis une nouvelle mesure à l'ambiante.

Les résultats de ces comptages, qui se sont étendus sur quatre jours, sont rassemblés sur le tableau ci-après. Les nombres entre parenthèses représentent les incertitudes statistiques.

2 θ degrees	sin θ λ	scan 1 296 K	scan 2 77 K	scan 3 77 K	scan 4 296 K	total 296 K	total 77 K	diffe- rence (M)
6	0.0623	1020	1152	1152	1127	2147(46)	2304(48)	-157(66)
12	0.1244	1077	1113	1195	1082	2159(46)	2308(48)	-149(66)
20	0.2067	890	982	989	955	1845(43)	1971(44)	-126(61)
31	0.3181	777	873	844	801	1578(40)	1717(41)	-139(57)

Tableau IV.3

a.3.) Interprétation

La majeure partie des neutrons détectés avec la polarisation recherchée provient de sources parasites (cryostat, réacteur). Par contre, si on compare les intensités enregistrées à 77 K et à l'ambiante, leur différence représente la variation de la seule diffusion incohérente magnétique due à l'échantillon entre les deux phases. Cette différence (M) est portée dans la dernière colonne du tableau ci-dessus.

Dans la phase antiferromagnétique, une faible diffusion magnétique incohérente découle normalement des perturbations induites, sur la périodicité magnétique, par les ondes de spin et par les vibrations thermiques. Or, cette diffusion étant inélastique, le dispositif expérimental utilisé permet de l'éliminer complètement. On attend donc que la différence M représente la seule diffusion paramagnétique dans la phase métallique. Cependant, nous observons que la diffusion incohérente magnétique est systématiquement plus faible dans cette phase ; ce phénomène, sur lequel nous reviendrons plus tard, est sans inconvénient sur la détermination du moment  $\mu$  car c'est par sa variation angulaire typique (en  $f^2$ ) que l'on peut reconnaître la diffusion paramagnétique. Nous avons donc cherché à représenter les points expérimentaux par une relation de la forme :

$$M(\theta) = a + b f_{Ni}^2$$

dans laquelle  $f_{Ni}$  est le facteur de forme magnétique du Nickel (5).

Le meilleur accord est obtenu pour :

$$a = - 123 \text{ coups}$$

$$b = - 30 \text{ coups.}$$

Cette valeur négative de  $b$  n'a pas de signification physique, la valeur la plus probable est donc  $b = 0$  ; nous avons déterminé alors, à partir des erreurs statistiques expérimentales, quelle est la valeur positive maximale de  $b$  compatible avec la précision de nos mesures.

En prenant un écart type moyen  $\sigma_M = 63$  coups, nous obtenons à partir d'une analyse classique (Annexe IV.B) :

$$\sigma_b = 120 \text{ coups.}$$

La valeur maximale de  $b$  compatible avec la précision de nos mesures est donc de 90 coups.

D'après la relation (1), on a :  $b = C \cdot \left(\frac{e^1 \gamma}{mc^2}\right)^2 \cdot \frac{N}{6} \mu^2$ .  $N$  étant le nombre d'atomes de Nickel par cellule et  $C$  la constante caractéristique de l'appareillage que nous avons déterminée en mesurant l'intensité de la réflexion de Bragg nucléaire (100) soit  $C = 2932$  coups/barn/str.

Nous en déduisons donc :

$$b = 285 \mu^2.$$

d'où la valeur maximale du moment paramagnétique  $\mu$  compatible avec nos mesures :

$$\mu < 0.55 \mu_B$$

la valeur la plus probable étant  $\mu = 0$ .

Nous avons porté sur la figure 9 les différences expérimentales normalisées  $M(\theta)$  ainsi que les courbes correspondant à la relation (1) pour  $b = -30$  coups (meilleur accord) et  $b = 90$  coups (valeur maximale de  $\mu = 0.55 \mu_B$ ).

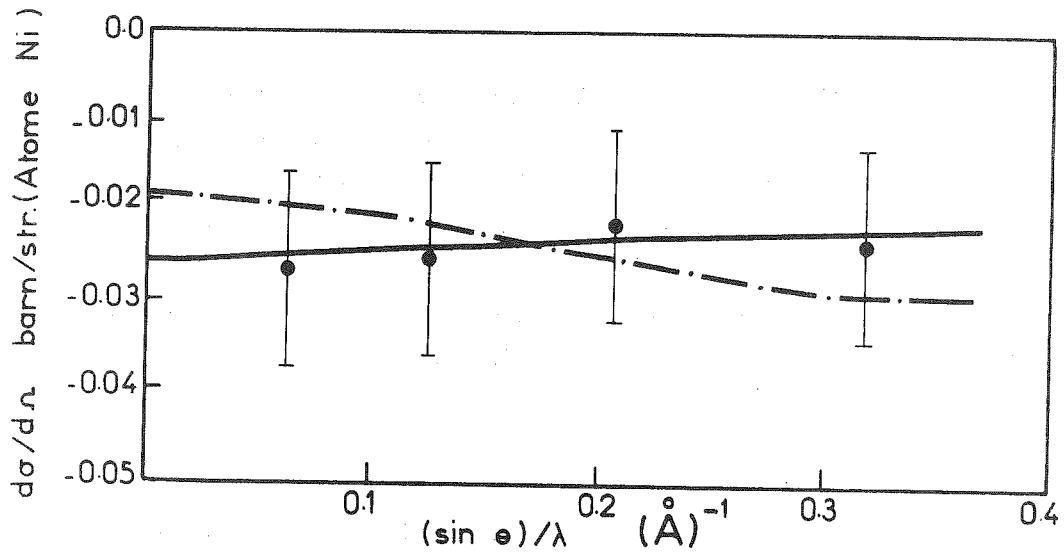


Figure 9 : Différence entre la diffusion incohérente magnétique élastique mesurée dans la phase H.T. (300 K) et dans la phase B.T. (77 K) ;  
● valeurs expérimentales ; — meilleur accord avec la relation (1) ;  
-.- relation (1) avec  $\mu_{\max} = 0.55 \mu_B$ .

b) Utilisation de Nickel mono-isotopique

b.1.) Dispositif expérimental

La principale source de la diffusion diffuse des échantillons de Sulfure de Nickel réside dans l'incohérence isotopique du Nickel naturel ( $S_{\text{inc}} = 4.7$  barns). Pour supprimer celle-ci, nous avons préparé un échantillon avec l'isotope  $\text{Ni}^{60}$  qui présente l'intérêt supplémentaire, par rapport aux autres isotopes, d'avoir une section efficace cohérente très faible ( $S_{\text{coh}} = 0.99$  barn au lieu de 26 barns pour  $\text{Ni}^{58}$ ), ce qui permet de réduire d'autant la diffusion multiple. Dans ce même but -réduire la diffusion incohérente autre que la diffusion paramagnétique provenant de l'échantillon-, nous avons utilisé le diffractomètre D7 de l'I.L.L. (W. Just) qui réunit les avantages suivants :

- protection remarquable contre les rayonnements parasites
- faisceau de neutrons de grande longueur d'onde ( $\lambda = 4.8 \text{ \AA}$ ), d'où une diffusion multiple encore réduite, et filtré (filtre Béryllium éliminant les neutrons de longueur d'onde inférieure à  $4 \text{ \AA}$ )

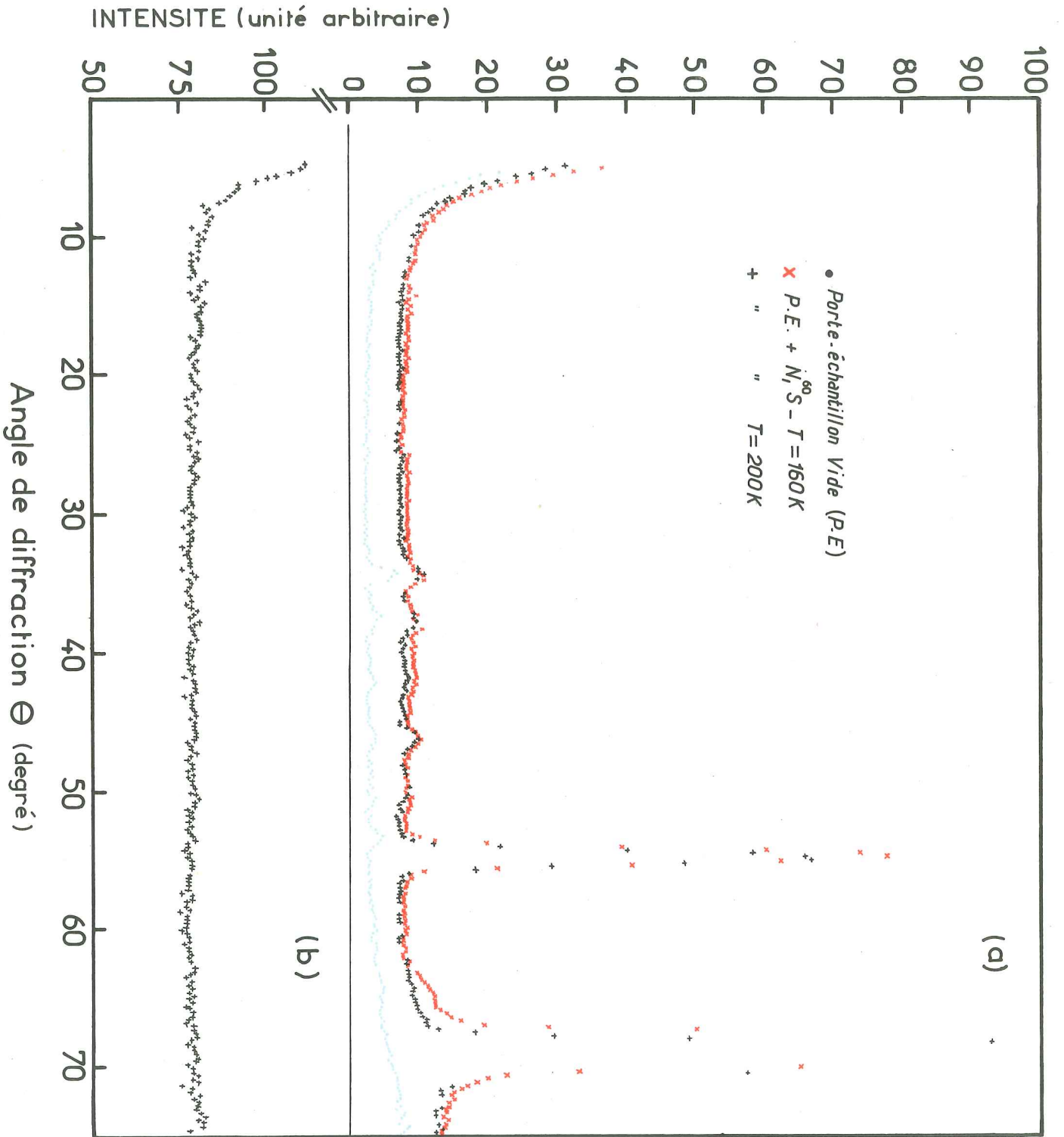


Figure 10 : Diagramme de diffraction élastique ( $\lambda \approx 4.8 \text{ \AA}$ ) pour : a) le porte-échantillon vide (•) [P.E.] ; P.E. + Ni<sub>60</sub>S à 200 K (+) [phase H.T.] ; P.E. + Ni<sub>60</sub>S à 160 K (x) [phase B.T.] - b) P.E. + Nickel naturel.

- l'utilisation d'un "chopper" et la mesure du "temps de vol" des neutrons permet de faire une analyse en énergie du faisceau diffracté et de ne conserver que ce qui provient des diffusions élastiques.

Enfin, nous avons employé un porte-échantillon en aluminium, ce métal possédant une très faible section efficace incohérente, et un cryostat dont les parois exposées au faisceau sont en alliage type dural.

L'échantillon de 3 g environ que nous avons préparé avait une température de transition de  $180 \pm 2$  K, ce qui correspond à la composition  $\text{Ni}_{0.982}\text{S}$ .

#### b.2.) Mesures

Le diffractomètre D7 possède 32 compteurs répartis en 8 groupes sur 4 colonnes pouvant se déplacer simultanément par pas de  $0.5^\circ$ . De ce fait, chaque position angulaire est explorée, en général, par plusieurs compteurs successivement (4 au maximum).

Dans la perspective de normaliser la diffusion incohérente de l'échantillon de  $\text{Ni}^{60}\text{S}$ , nous avons mesuré la diffusion incohérente d'un échantillon témoin de Nickel naturel dans les mêmes conditions ; ceci afin de nous affranchir des erreurs pouvant s'introduire dans une normalisation utilisant l'intensité des pics de Bragg du fait de la non-stoechiométrie et d'une éventuelle orientation préférentielle.

Les enregistrements ont été effectués à 50 K, 160 K et 200 K pour  $\text{Ni}^{60}\text{S}$ , à 200 K pour le Nickel naturel et le porte-échantillon vide. Les diagrammes obtenus sont représentés sur les figures 10 a et b. Pour plus de clarté, les mesures à 50 K ont été omises car très proches des mesures à 160 K. La très importante réduction du bruit de fond obtenue apparaît mieux en comparant ces diagrammes à ceux enregistrés avec des diffractomètres classiques sur le sulfure à composition isotopique naturelle (Cf. figure 1). La disparition de la raie (002) dans  $\text{Ni}^{60}\text{S}$  provient de ce que les longueurs de diffusion du Soufre et du  $\text{Ni}^{60}$  sont pratiquement égales ; par ailleurs, nous observons comme dans l'expérience précédente, une augmentation du fond continu global dans la phase antiferromagnétique sur laquelle nous reviendrons. Nous remarquons également que la

grande longueur d'onde utilisée permet d'éliminer toute diffraction cohérente de l'échantillon de Nickel et donc, la majeure partie de la diffusion multiple ; le fond continu mesuré correspond plus précisément à la diffusion incohérente nucléaire dont la section efficace différentielle est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{inc}}^{\text{nucl}} \approx 0.37 \text{ barn/atome Ni. str}$$

et à la diffusion multiple associée :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{\text{multiple}} \approx 0.004 \text{ barn/atome Ni.Str}$$

### b.3.) Interprétation

La normalisation de la diffusion diffuse de  $\text{Ni}^{60}\text{S}$  à partir de celle du Nickel naturel nécessite de connaître le coefficient d'absorption de l'isotope  $\text{Ni}^{60}$ . Celui-ci ne figurant pas, à notre connaissance, dans la littérature, nous en avons effectué une détermination en mesurant, sur le même appareil, la transmission des neutrons à travers des plaquettes de  $\text{Ni}^{60}$  de différentes épaisseurs. Nous avons obtenu ainsi un coefficient d'absorption linéaire  $\mu_a(\text{Ni}^{60}) \approx 0.65 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$  pour une longueur d'onde de  $4.8 \text{ \AA}$ .

Le coefficient d'absorption de l'échantillon est calculé alors pour la relation :

$$\mu_a(\text{Ni}^{60}\text{S}) = \rho(\text{Ni}^{60}\text{S}) \left\{ \frac{\mu_a(\text{Ni}^{60})}{\rho(\text{Ni}^{60})} \cdot \omega_{\text{Ni}^{60}} + \frac{\mu_a(\text{S})}{\rho(\text{S})} \omega_{\text{S}} \right\}$$

dans laquelle  $\rho(\text{Ni}^{60}\text{S})$ ,  $\rho(\text{Ni}^{60})$ ,  $\rho(\text{S})$  représentent les masses volumiques et  $\omega_{\text{Ni}^{60}}$ ,  $\omega_{\text{S}}$  les proportions en masse du composé et de ses constituants. Nous obtenons ainsi avec  $\mu_a(\text{S}) = 1.14 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\lambda = 4.8 \text{ \AA}$  :

$$\mu_a(\text{Ni}^{60}\text{S}) = 0.315 \text{ cm}^{-1}$$

d'où il résulte pour un échantillon de 5 mm de diamètre un facteur d'absorption  $A(\text{Ni}^{60}\text{S}) \approx 0.875$  <sup>(4)</sup> alors que pour le Nickel naturel, dans les mêmes conditions :  $\mu_a(\text{Ni}) = 1.14 \text{ cm}^{-1}$  et  $A(\text{Ni}) = 0.63$ .



La section efficace différentielle incohérente par atome peut alors être déduite de l'intensité mesurée I :

$$I = \frac{8\pi}{\lambda^3} k n_c \left(\frac{\rho'}{\rho}\right) \cdot A \cdot N_c \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{incoh}}$$

$\rho'$  étant la masse volumique apparente de la poudre et  $\rho$  celle de l'échantillon massif,  $n_c$  le nombre d'atomes ou de molécules par maille intervenant dans la diffusion qui nous concerne et  $k$  la constante caractéristique de l'appareillage. Nous trouvons finalement que l'intensité mesurée et la section efficace peuvent être reliées par l'équation :

$$I(\text{Ni}^{60}\text{S}) = 2.25 \cdot I(\text{Ni}) \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{incoh}}$$

où  $I(\text{Ni})$  et  $I(\text{Ni}^{60}\text{S})$  représentent les intensités correspondant à l'échantillon de Nickel et de  $\text{Ni}^{60}\text{S}$  respectivement. La diffusion diffuse moyenne enregistrée pour  $\text{Ni}^{60}\text{S}$  peut ainsi être chiffrée à 0.03 barn/str. molécule  $\text{Ni}^{60}\text{S}$ . A titre de vérification, nous avons également évalué cette diffusion à partir de la réflexion (101). Nous obtenons une valeur de 9 % supérieure seulement, ce qui nous assure du bon déroulement de l'expérience et de son interprétation correcte. Signalons de plus que cette diffusion incohérente moyenne peut s'interpréter comme provenant de l'incohérence du Soufre (0.016 barn/str.) ajoutée à celle due à 1 % de  $\text{Ni}^{58}$ .

Pour faire apparaître la diffusion d'origine magnétique qui pourrait être superposée à la diffusion prépondérante d'origine nucléaire, nous retranchons du fond continu mesuré à 200 K celui mesuré à 160 K. Les différences normalisées rassemblées par intervalle de 3° sont portées sur la figure 11. Comme précédemment (§ 2.a), cette différence est négative et par la méthode des moindres carrés, nous déterminons quelle est la contribution de la diffusion paramagnétique la plus probable et d'autre part, sa valeur maximale compatible avec la précision des mesures. Nous obtenons respectivement :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{para}} \approx 6.5 \cdot 10^{-4} f^2 \text{ barn/Ni.str.}$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{max}} \approx 2.5 \cdot 10^{-3} f^2 \text{ barn/Ni.str.}$$

c'est à dire un moment plus probable de  $0.1 \mu_B$  et un moment maximum de  $0.23 \mu_B$ . Pour tenir compte du fait que nos mesures sont limitées à des valeurs peu élevées de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ , ce qui donne plus d'importance à l'incertitude portant sur le facteur de forme  $f$ , nous estimerons la valeur maximale du moment à :

$$\mu_{\max} \approx 0.3 \mu_B$$

la contribution d'un tel moment à la section efficace incohérente est portée sur la figure 11.

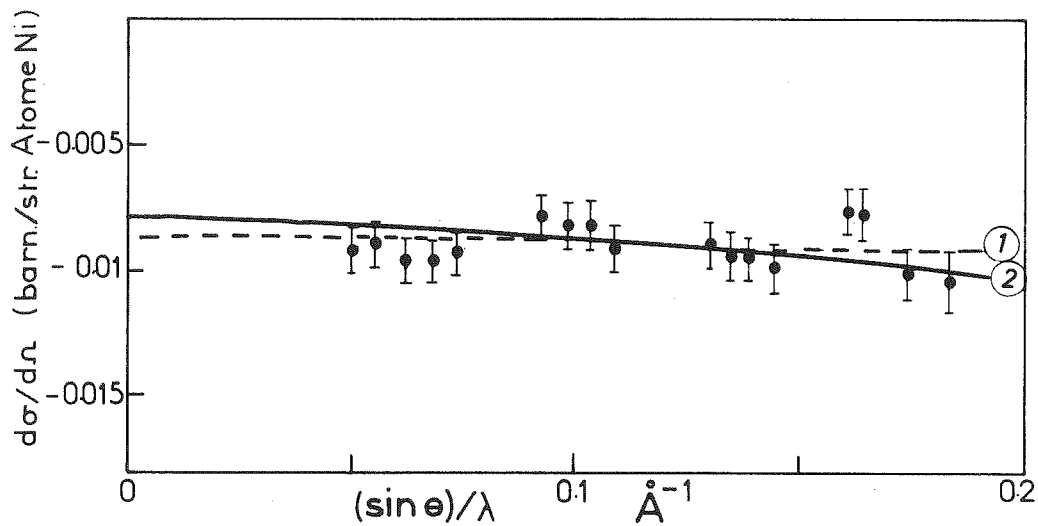


Figure 11 : Différence entre la diffusion incohérente élastique mesurée dans la phase H.T. (200 K) et dans la phase B.T. (160 K) ; ● valeurs expérimentales ; ① diffusion paramagnétique (relation 1) correspondant à  $\mu = 0.1 \mu_B$  (meilleur accord) ; ② diffusion paramagnétique (relation 1) correspondant à  $\mu = 0.3 \mu_B$  (valeur maxima compatible avec la précision des mesures).

#### IV.3. Commentaires

Dans les deux expériences que nous venons de décrire, nous avons observé une augmentation surprenante du bruit de fond dans la phase antiferromagnétique que nous essayerons d'expliquer.

##### a) Origine de l'augmentation du bruit de fond dans la phase A.F.

Parmi les causes possibles de cette augmentation, nous pouvons écarter tout d'abord la diffusion multiple d'origine magnétique et la diffusion due aux lacunes sur les sites du Nickel car les calculs montrent que ces mécanismes donnent une contribution d'un ordre de grandeur trop faible. Dans le cas d'un composé antiferromagnétique, la contribution due aux lacunes est de la forme (ref. 14 p. 527) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \text{ magn lacunes} \approx \frac{1}{8} \left( \frac{\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot c \cdot (1-c) f^2 \cdot \{ \mu - \mu_i - \Phi(\vec{H}) \}^2$$

c étant la concentration d'impuretés (ici de lacunes) sur lesquelles sont concentrés les moments magnétiques  $\mu_i$  et  $\Phi(\vec{H})$  une fonction de l'angle de diffraction qui dépend de la manière dont l'impureté perturbe l'aimantation du réseau du Nickel. En supposant 2 % de lacunes portant un moment nul et sans interaction sur les Nickel voisins, on obtient une contribution environ 10 fois plus faible que celle observée. L'introduction d'une perturbation à plus ou moins longue distance peut permettre d'augmenter cette contribution mais elle implique une dépendance angulaire très marquée aux faibles angles ( $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.2$ ) que nous n'avons pas observée. On peut toujours suspecter un déplacement de l'échantillon dans le faisceau entre 300 et 77 K au cours de l'expérience sur D5, mais ceci est peu vraisemblable entre 200 et 160 K sur D7. Une diffusion provenant d'une condensation de vapeur d'eau au cours de l'expérience sur D7 est très improbable, étant donné les précautions prises pour l'éviter. Aussi, nous avons la conviction que l'augmentation du fond continu dans la phase B.T. a une cause tenant à la nature même de l'antiferromagnétisme dans ce composé : si les électrons responsables du magnétisme sont itinérants -comme certains indices l'indiquent déjà-, on peut concevoir qu'ils donnent lieu à une diffusion incohérente ; nous reviendrons sur cette question au paragraphe suivant (V b.5., p. 101).

b) Moment magnétique dans la phase métallique

La valeur maximum que l'on peut attribuer à ce moment, compte-tenu de la précision de ces expériences est très loin de la valeur que l'on peut déduire des résultats obtenus dans la phase antiferromagnétique : en effet, dans la description faisant appel à des moments localisés, on attend que  $1.5 \mu_B$  dans la phase B.T. donnent lieu à  $2.3 \mu_B$  dans la phase H.T. paramagnétique et  $1 \mu_B$  à  $1.73 \mu_B$ . Dans un conducteur, on peut s'attendre à ce que les moments "vus" par les neutrons dans les deux phases aient des valeurs plus voisines <sup>(15)</sup>. Nos mesures montrent donc sans ambiguïté que la phase métallique ne se situe pas dans la continuité de la phase antiferromagnétique.

V. DISCUSSION

a) La phase métallique

La susceptibilité paramagnétique constante et l'absence de diffusion magnétique diffuse décelable excluent l'existence d'un moment localisé dans cette phase ; or, la spectroscopie ESCA semble au contraire indiquer l'existence d'un moment voisin de  $1.6 \mu_B$  (Cf. § III.3). En fait, ces résultats ne sont pas incompatibles et il suffit pour les réconcilier d'admettre que le temps de corrélation "spin-spin" sur les sites de Nickel est compris entre les temps caractéristiques des deux types de mesures. Pour ce qui est de la diffraction neutronique, ce temps est de l'ordre de la période de l'onde associée aux neutrons, soit environ  $10^{-13}$  s, alors que dans le cas de la spectroscopie ESCA, il est lié à la largeur de la bande 3s et correspond à environ  $10^{-16}$  s <sup>(16)</sup>. Nous en déduisons donc que le temps de corrélation "spin-spin" est de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-15}$  s dans la phase métallique. Cette valeur nous paraît plausible car le temps des "fluctuations" de charge correspondant à une bande d'électrons 3d non corrélés d'une largeur de 1 eV est voisin  $10^{-15}$  s et ce temps doit être peu réduit par les corrélations dans un métal non magnétique.

Nous allons voir d'ailleurs que l'analyse de la susceptibilité magnétique nous renseigne sur l'importance de ces corrélations entre électrons.

Considérons tout d'abord les différentes contributions indépendantes de la température pouvant entrer dans la susceptibilité mesurée. En premier lieu, on peut envisager une contribution du paramagnétisme orbital de Van Vleck dû aux éléments non diagonaux de la matrice de l'opérateur moment-magnétique. Dans notre cas, la structure de bande n'est pas assez bien connue pour que l'on puisse espérer, par le calcul obtenir des renseignements quantitatifs significatifs sur cette contribution. Nous pouvons en obtenir cependant une évaluation grossière en remarquant qu'elle doit être du même ordre dans la phase antiferromagnétique puisque la symétrie du réseau est conservée et que la densité d'états n'est pas fondamentalement bouleversée.

Nous ferons la même approximation en ce qui concerne la contribution diamagnétique des électrons du coeur, de sorte que nous pouvons estimer la somme de ces deux contributions :

$$\chi_{VV} + \chi_{\text{coeur}} \approx 50 \pm 50 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./mole}$$

puisque la densité d'états électronique au niveau de Fermi dans la phase antiferromagnétique est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger la contribution de Pauli et que la susceptibilité parallèle mesurée dans cette phase est voisine de  $100 \cdot 10^{-6}$  u.e.m./mole. Dans ce schéma, la différence entre ces deux valeurs représente donc la susceptibilité parallèle antiferromagnétique. De même, la différence entre la susceptibilité mesurée dans la phase métallique et la valeur déterminée plus haut pour  $\chi_{VV} + \chi_{\text{coeur}}$  représente la contribution du "gaz" électronique  $\chi_e$  soit :

$$\begin{aligned} \chi_e &\approx 200 \cdot 10^{-6} - (50 \pm 50) \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./mole} \\ &\approx 150 \pm 50 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./mole.} \end{aligned}$$

Si les corrélations interélectronique sont négligées, nous pouvons utiliser les modèles de Pauli et Landau pour évaluer respectivement la susceptibilité paramagnétique  $\chi_e^{\text{para}}$  et diamagnétique  $\chi_e^{\text{dia}}$  entrant dans la susceptibilité du "gaz" d'électrons :

$$\chi_e = \chi_e^{\text{para}} + \chi_e^{\text{dia}} \quad (1)$$

Ainsi à  $T = 0$ , la susceptibilité de Pauli est donnée par :

$$\chi_e^{\text{para}} \neq \mu_B^2 D(\epsilon_F) \quad (2)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $D(\epsilon_F)$  la densité d'états électronique au niveau de Fermi (compte-tenu de la dégénérescence de spin). Par ailleurs, nous prenons en compte l'action du potentiel périodique sur les électrons en introduisant une masse électronique apparente  $m^*$  de sorte que la susceptibilité de Landau est donnée par <sup>(17)</sup> :

$$\chi_e^{\text{dia}} = -\frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m^*}\right)^2 \chi_e^{\text{para}} \quad (3)$$

Cette masse apparente  $m^*$  est celle que devraient avoir des électrons quasi-libres pour que la densité d'états au niveau de Fermi soit celle des électrons réels, soit :

$$D(\epsilon_F) = \frac{4\pi m^*}{h^2} \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{1/3} v^{2/3} \quad (4)$$

Des relations (4, 3, 2 et 1), nous déduisons alors  $m^* \neq 10 m_0$ , de sorte que nous pouvons négliger la susceptibilité diamagnétique. Il s'ensuit que :

$$\chi_e \neq \mu_B^2 D(\epsilon_F)$$

d'où :  $D(\epsilon_F) = 4.6 \pm 1.5$  états/eV.molécule.

Dans l'hypothèse d'une bande parabolique, ceci correspond à une énergie de Fermi :  $E_F = 0.65$  eV.

Ces valeurs de  $m^*$ ,  $D_{\epsilon_F}$  et  $\epsilon_F$  sont proches de celles déduites du coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma$  (Cf. III § 5.1.), soit respectivement  $m_{\text{th}}^* \simeq 5.3 m_0$ ,  $D_{\epsilon_F} = 2.5$  états/eV.molécule,  $\epsilon_F \simeq 1.2$  eV.

De plus, ces masses apparentes sont également compatibles avec la masse "optique" déduite de la fréquence de plasma (Cf. III § 5.1.). La cohérence de ces résultats, les valeurs raisonnables obtenues pour la densité d'états au niveau de Fermi ainsi que la très faible variation thermique de la susceptibilité, toutes ces observations se conjuguent pour établir la faiblesse des corrélations interélectroniques (Cf. III § 5.1.).

L'hypothèse utilisée au début de cette interprétation de la susceptibilité du gaz électronique est ainsi justifiée a posteriori.

Remarquons enfin que la susceptibilité magnétique de la phase métallique croît légèrement avec la température. Cette particularité remarquable peut s'expliquer dans le cadre du paramagnétisme de Pauli si le niveau de Fermi se trouve au voisinage d'un minimum de la densité d'états ; en effet, pour des températures pas trop élevées :

$$\chi_e^{\text{para}} = \mu_B^2 \left\{ D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d^2 D(\epsilon)}{d\epsilon^2} \Big|_{\epsilon_F} \right\}$$

En utilisant les résultats obtenus sur les échantillons présentant une transition à basse température, nous déduisons une dérivée seconde de la densité d'états de l'ordre de 1700 états/eV<sup>3</sup>.molécule qui conduit, si la dérivée première est faible, à une augmentation de la densité d'états voisine de 0.6 états/eV.molécule pour un déplacement en énergie de 0.026 eV (300 K).

#### b) La phase antiferromagnétique

L'interprétation de l'ensemble des propriétés magnétiques de cette phase dans un modèle de moments localisés se heurte parfois à la nécessité d'introduire des paramètres irréalistes et finalement aboutit à des contradictions insurmontables.

Si l'on veut, par contre, prendre en compte la délocalisation des porteurs de moment, le seul modèle simple pouvant être exploité quantitativement, celui de Stoner-Liddiard (18,19) permet une interprétation plus satisfaisante de la plupart des propriétés magnétiques. Celle-ci peut être complétée qualitativement par des modèles plus élaborés tel celui de Brand et Gross (20). Pour mettre ceci en évidence, nous considérerons successivement chacun des éléments en notre possession selon les deux optiques possibles.

b.1.) Excitations magnétiques

Le début de la courbe de dispersion des magnons dans la direction (101) a été déterminé par G.A. Briggs et al. <sup>(21)</sup>, par diffraction inélastique des neutrons, sur un cristal dont la transition s'étendait entre 100 et 150 K. Leurs résultats, interprétés à l'aide d'une loi de dispersion de la forme :

$$\hbar\omega = (c^2 + d^2 q^2)^{1/2}$$

$\omega$  et  $q$  étant respectivement la fréquence et le vecteur de propagation des magnons, fournissent :

$$c = 12.6 \pm 0.2 \text{ meV pour le "gap" à } q = 0$$

$$d = 465 \pm 25 \text{ meV \AA pour la pente.}$$

Ces valeurs sont exceptionnellement élevées : le "gap" à  $q = 0$  est le plus grand jamais observé, quant à la vitesse des magnons (71 Km/sec), elle est le double de celle que l'on mesure dans NiO et presque la moitié de celle relative au Chrome. Dans un modèle d'Heisenberg, ces valeurs peuvent être reliées aux paramètres d'échange  $J_1$  et  $J_3$  entre premiers voisins dans le plan de base et dans la direction de l'axe  $\vec{c}$  respectivement. On obtient ainsi :

$$-J_3 \approx 100 \text{ meV}$$

$$J_1 \approx 40 \text{ meV}$$

soit des valeurs exceptionnellement élevées qui sont typiquement de l'ordre de grandeur de celles qu'on obtient expérimentalement pour un système où les électrons responsables du magnétisme sont itinérants. Par contre, pour FeS, qui a une structure cristalline et magnétique très voisine, mais des moments localisés, ce type d'analyse conduit à des constantes d'échange parfaitement compatibles avec la température de Néel <sup>(22)</sup>.



b.2.) Variation du moment magnétique avec la température

J.T. Sparks et T. Komoto <sup>(3)</sup> furent les premiers à observer grâce à la diffraction neutronique que le moment magnétique diminue d'environ 10 % entre 4.2 et 260 K avant de disparaître brutalement à la transition. Des mesures récentes, réalisées par le même moyen, mais sur un monocristal <sup>(6)</sup>, montrent plus précisément que la variation thermique du moment magnétique ne correspond ni à ce qui résulterait de la loi de Brillouin ni à ce qu'on peut déduire de la dynamique des magnons dont on a rendu compte plus haut. Le désaccord provient principalement de ce que les modèles de moments localisés ne permettent pas une diminution suffisante du moment à basse température. C'est pourquoi l'accord peut être amélioré en diminuant artificiellement l'énergie nécessaire pour exciter les magnons ou en faisant appel au modèle de Stoner et Lidiard pour rendre compte du caractère itinérant des électrons responsables du magnétisme, ce qui revient à introduire un autre type d'excitations magnétiques, celles à un seul électron.

Expérimentalement, la variation thermique du moment magnétique est confirmée par celle du champ hyperfin sur les cations, mesuré par effet Mössbauer <sup>(23,7)</sup> ; toutes deux peuvent être représentées de manière satisfaisante jusqu'à 200 K par une relation de la forme :

$$M \approx M_0 \{1 - \alpha T^2\}$$

qui est celle déduite par Stoner ( $\alpha \approx 1/2 T_N^2$ ) et par Brandt et Gross dans le cas où les deux sous-bandes de Hubbard se recouvrent partiellement. Pour  $Ni_{1.00}S$   $\alpha \approx 10^{-6} K^{-2}$  <sup>(6,7,23)</sup> d'où l'on déduit  $T_N \approx 650$  K dans le modèle de Stoner. Avec le modèle classique du champ moléculaire la variation du moment, (mal) ajustée à la loi de Brillouin, fournirait une température de Néel de l'ordre de 450 K. Enfin, on obtiendrait également  $T_N \approx 480$  K dans un modèle d'ondes de spin isotropes, à condition d'ignorer le "gap" à  $q = 0$ , car sinon les constantes d'échanges  $J_1$  et  $J_3$  mesurées (Cf. b.1) conduisent à  $T_N \approx 1600$  K.

### b.3.) Variation du moment magnétique avec la teneur en Nickel

Nos mesures de diffraction neutronique ont montré que le moment magnétique sur le sous-réseau du Nickel diminue très rapidement lorsque la teneur en lacunes augmente, c'est à dire lorsque le réseau se contracte (Chap.II§IIIb). Si l'on suppose que les moments sont localisés, leur valeur ne peut être influencée par des variations de distances interatomiques que si l'on fait intervenir une importante contribution orbitale ou des effets de covalence. Or, par le premier de ces mécanismes, le moment devrait se trouver élevé au-delà de la valeur de  $2 \mu_B$  correspondant à la seule contribution des spins alors que nous observons au contraire une réduction importante. Quant aux effets de covalence, il est difficile de concevoir qu'un accroissement de l'hybridation p-d dû à une diminution de seulement 0.4 % de la distance Ni-S (Cf. Tableau IV.2) puisse aboutir à une réduction du moment de plus de 40 %.

Par contre, si l'on attribue à des électrons itinérants l'origine du magnétisme, il est facile de rendre compte de la réduction du moment par rapport à la valeur de  $2 \mu_B$  ; selon Stoner, il suffit qu'il y ait recouvrement partiel de la sous-bande des spins majoritaires et de celle des spins minoritaires. Dans ce modèle, le déplacement des sous-bandes,  $k\theta'\zeta$  résulte de l'hypothèse d'une interaction d'échange entre électrons itinérants <sup>(24)</sup>. Des descriptions plus récentes du magnétisme de bande <sup>(25)</sup> montrent que l'interaction introduite par Stoner peut être considérée comme une conséquence de l'interaction de Mott-Hubbard <sup>(26,27)</sup>. Dans l'une ou l'autre de ces approches, la polarisation globale des électrons peut être très sensible aux distances interatomiques par l'intermédiaire de la largeur de bande  $W$  ou/et de l'interaction coulombienne intra-atomique de Mott-Hubbard :  $U$ . Cyrot <sup>(28)</sup> a montré que lorsque  $U/W$  passe de 0.52 à 0.38, le moment réduit décroît de 0.75 à 0.

### b.4.) Susceptibilité magnétique

La non variation de la susceptibilité parallèle entre 2.5 et 260 K constitue une caractéristique exceptionnelle pour un antiferromagnétique. Dans un modèle de moments localisés, cela suppose de repousser la température de Néel vers des valeurs extraordinairement élevées.

Ainsi dans la théorie classique du champ moléculaire, la susceptibilité parallèle,  $\chi_{//}^{A.F.}$  doit être nulle à  $T = 0$  K. Il faut donc attribuer la valeur que nous avons mesurée pour  $\chi_{//}$  à des contributions indépendantes de la température (paramagnétisme de Van Vleck, de Pauli, diamagnétisme des électrons du coeur) qu'il faut également retrancher de la valeur mesurée de  $\chi_{\perp}$ . Dans ce modèle, on a donc à  $T = 0$ ,  $\chi_{//}^{A.F.} = 0$  et  $\chi_{\perp}^{A.F.} \approx 200 \cdot 10^{-6}$  u.e.m./mole. Nous en déduisons tout d'abord qu'à  $T = 260$  K,  $\chi_{//}^{A.F.} \leq 10^{-5}$  u.e.m./mole, compte tenu de la sensibilité de nos mesures ; cette valeur ne représentant que 5 % de  $\chi_{\perp}^{A.F.}$ , il en résulte que la température de Néel devrait se situer au minimum vers 1050 K. Par ailleurs, la constante de champ moléculaire pour les premiers voisins  $N_{AB} = \frac{1}{\chi_{\perp}^{A.F.}}$  nous permet de calculer :

$$T_N = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6k} \cdot N_{AB}$$

si on néglige l'échange entre premiers voisins.

En prenant  $g = 2$  et  $S = 0.75$ , valeurs compatibles avec le moment de  $\approx 1.5 \mu_B$  mesuré, on obtient  $T_N = 1600$  K. La prise en compte du couplage ferromagnétique entre seconds voisins aboutirait à une valeur encore plus élevée.

Considérons maintenant les modèles décrivant l'antiferromagnétisme de bande. Le plus simple d'entre eux, celui de Lidiard <sup>(18)</sup> permet de rendre compte à la fois de la susceptibilité perpendiculaire et d'une température de Néel voisine de 600 K : ainsi en considérant que la valeur réduite de l'aimantation d'un sous-réseau,  $\zeta_0$ , est dans notre cas proche de 0.7 et en négligeant ici aussi l'échange entre seconds voisins, on obtient  $T_N \approx 650$  K et  $\chi_{\perp}^{A.F.} = 347 \cdot 10^{-6}$  uem/mole, en plaçant le niveau de Fermi à  $\epsilon_0 = 0.265$  eV du sommet de la bande en l'absence d'échange.

On obtient également une susceptibilité parallèle indépendante de la température jusqu'à 300 K, mais elle est trois fois plus grande que celle mesurée.

Le traitement de l'antiferromagnétisme itinérant dans le cadre du modèle de Hubbard par Brandt et Gross <sup>(20)</sup> aboutit à un comportement semblable de la susceptibilité parallèle lorsque les deux sous-bandes de Hubbard se recouvrent partiellement, d'où résulte également une réduction de l'aimantation des sous-réseaux <sup>(28)</sup>.

#### b.5.) Conclusion

Il apparaît nettement, à la suite de cette confrontation, que les propriétés magnétiques de NiS sont très mal décrites par un modèle de moments localisés. De plus, pour réduire les désaccords, il faut constamment aller dans le "sens" du magnétisme de bande ; cette approche, même traitée très approximativement par le modèle de Stoner-Lidiard, permet d'interpréter quantitativement et simultanément la variation thermique du moment magnétique et la susceptibilité perpendiculaire. Si l'accord est moins bon en ce qui concerne la susceptibilité parallèle, cela peut provenir en partie de ce que celle-ci est sensible à la forme de la bande car la forme parabolique utilisé par Stoner-Lidiard est certainement une pauvre approximation dans notre cas (Chapitre III § V.2.b).

Avec cette forme de bande, l'énergie de Fermi en l'absence d'échange  $\epsilon_0$  est également peu réaliste puisqu'elle conduirait à une densité d'états de l'ordre de 7 états/eV.molécule dans l'état magnétique si l'on suppose qu'on a à faire entrer deux électrons (ou deux trous) dans la bande (Figure 12.a). Pour expliquer la faible densité d'états mesurée dans la phase B.T. (Cf. chap. III § IV.2), il faudrait imaginer une forme de bande très particulière (Figure 12.b) parmi celles qui peuvent contenir quatre électrons.

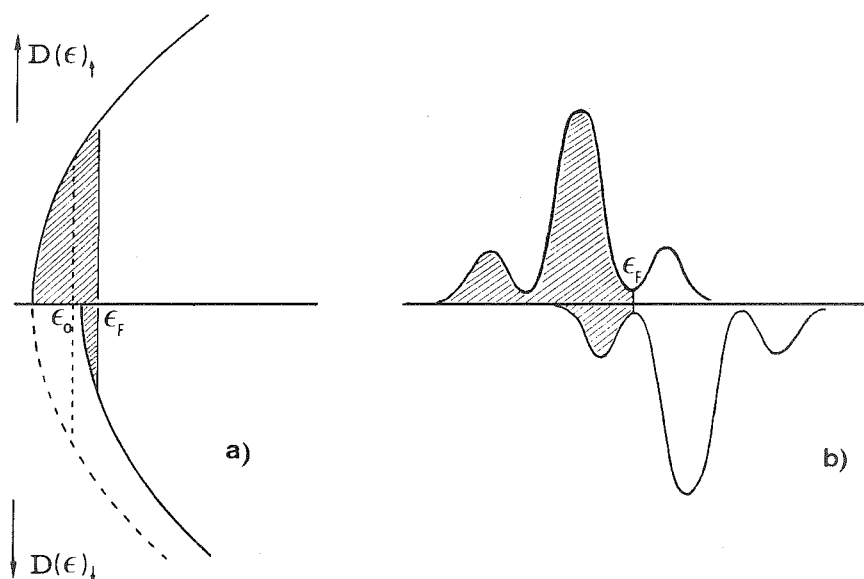


Figure 12 : Densité d'états électronique au voisinage du niveau de Fermi ; les bandes de spin ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ) sont décalées par l'échange (modèle de Stoner) : a) bandes d'électrons quasi-libres ; b) type de bandes conduisant à une faible densité d'états au niveau de Fermi dans l'état magnétique.

La variation thermique de la susceptibilité dans la phase H.T. suggère par ailleurs la présence d'un minimum au centre de cette bande. Shimizu <sup>(29)</sup> ayant montré que cette situation favorise l'apparition du magnétisme et peut conduire à une transition magnétique du premier ordre, on pourrait être tenté d'attribuer à un tel mécanisme la transition dans  $Ni_{1-\delta}S$ . Mais, outre que ceci suppose réunies des conditions vraiment particulières, nous verrons au chapitre suivant que la transition est loin d'avoir une origine purement électronique.

La faible densité d'états au niveau de Fermi dans la phase B.T. est plus aisément décrite par le modèle de Brandt et Gross <sup>(20)</sup>. Dans ce modèle, l'antiferromagnétisme est supposé a priori comme résultant des corrélations électroniques entre électrons de type s (sans dégénérescence orbitale) ; les propriétés magnétiques thermodynamiques et de transport entre  $T = 0$  et  $T_N$  sont déduites du traitement d'un hamiltonien de type Hubbard, dans une approximation de champ "self-consistent". Dans ce modèle, un "gap" apparaît entre les deux sous-bandes de Hubbard lorsque

$\mu \frac{U}{W} > 0.5$ ,  $U$  étant l'interaction coulombienne intra-atomique de Hubbard  $W$  la largeur de la bande et  $\mu$  le moment moyen par site. Lorsque  $\frac{\mu U}{W} \lesssim 0.5$ , les deux sous-bandes se recouvrent partiellement et l'on a une faible contribution électronique à la chaleur spécifique, une conductivité électrique diminuée par les corrélations, une diminution du moment en  $T^2$  et une susceptibilité parallèle non nulle à  $T = 0$  K. Qualitativement, le comportement de NiS est donc très bien décrit par ce modèle ; cependant, lorsque l'on veut rendre compte quantitativement des propriétés magnétiques mesurées, il conduit, comme le modèle de Stoner-Lidiard, à une largeur de bande peu raisonnable ( $W = 0.45$  eV).

Le caractère itinérant des électrons responsables du magnétisme dans  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  semble être également la cause de la diffusion incohérente anormale des neutrons dans la phase antiferromagnétique (Cf. § IV.3.a) Rappelons les principaux caractères de cette diffusion :

- Elle est élastique
- Elle est d'origine magnétique puisqu'elle a été mise en évidence avec des neutrons polarisés
- Pratiquement indépendante du vecteur de diffusion, à la précision des mesures près, pour  $\frac{\sin\theta}{\lambda} < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$
- Elle ne semble pas varier avec la température entre 50 et 150 K
- Elle correspond à 0.025 barn/Ni.str dans l'expérience utilisant les neutrons polarisés ( $\lambda = 0.84 \text{ \AA}$ ) sur l'échantillon  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  (moment magnétique  $\mu \sim 1.45 \mu_B$ ) ; elle correspond à 0.01 barn/Ni.str dans l'expérience sur  $\text{Ni}_{0.982}^{60}\text{S}$  ( $\mu \approx 1.1 \mu_B$ ) utilisant les neutrons non polarisés ( $\lambda \approx 4.8 \text{ \AA}$ ).

Nous avons montré au paragraphe III.3 qu'un tel ordre de grandeur ne peut être interprété si l'on suppose que les défauts diffuseurs sont des lacunes ( $\mu = 0$ ) car il en faudrait alors environ 20 %. Nous avons vu alors également que l'absence de variation angulaire de cette diffusion implique une extension spatiale très faible de ces défauts (inférieure à une distance interatomique). Nous sommes conduits alors à imaginer que ces défauts correspondent à une absence de moment sur environ 20 % des atomes

de Nickel. Ceci supposerait donc que les états sans moment aient une durée de vie supérieure à environ  $10^{-14} - 10^{-13}$  s : temps de passage du neutron sur un site diffuseur. Une durée de vie aussi grande est possible dans le cas de NiS du fait de l'existence d'un gap important (Cf. § V.2.a) dans le spectre d'énergie des ondes de spin. L'interprétation proposée permettrait d'expliquer également qu'un neutron voie en moyenne un moment réduit par rapport à la valeur de  $2 \mu_B$  et que cette réduction apparaisse dans la diffraction cohérente. Nous avons schématisé la situation envisagée sur la figure 13 en supposant les états orbitaux deux fois dégénérés (type  $e_g$ ) et en ne considérant que deux plans d'atomes de Nickel.

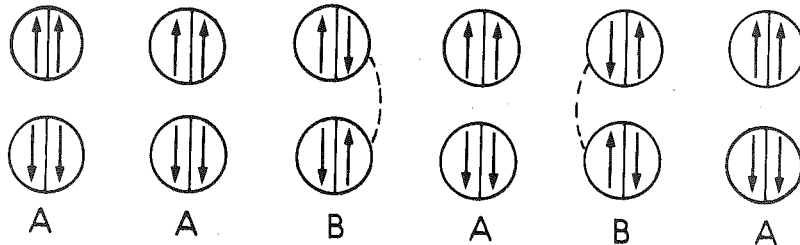


Figure 13 : Configuration des spins dans les états  $e_g$  pouvant donner lieu à la diffusion incohérente magnétique observée dans l'état antiferromagnétique : les sites A portent un moment de  $2 \mu_B$ , les sites B ne portent pas de moment.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE IV

1. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1191.
2. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, J. Appl. Phys. 39 (1968) 715.
3. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 752.
4. G.E. BACON, Neutron Diffraction, 3e Ed. (Clarendon Press, Oxford) 1975, p. 113.
5. R.M. MOON, Int. J. Magnetism. (1971) 219.
6. M.T. HUTCHINGS, M.G. TOWNSEND et A.H. WEBSTER, Solid State Comm. 22 (1977) 123.
7. J. FINK, G. CZJZEK, H. SCHMIDT, K. RUEBENBAUER, J.M.D. COEY et R. BRUSETTI, J. Physique Colloq. 35 (1974) C6-675.
8. G. KULLERUD et R.A. YUND, J. Petrology 3 (1962) 126.
9. M.G. TOWNSEND, R. TREMBLAY, J.L. HORWOOD et L.J. RIPLEY, J. Phys. C, Vol. 4 (1971) 598.
10. R.F. KOEHLER et R. WHITE, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1682.
11. M. LAFFITTE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1959) 1211.
12. E. BARTHELEMY, Thèse, Paris (1975).
13. Cf. Ref. 4, p. 121.
14. W. MARSHALL et S.W. LOVESEY, Theory of Thermal Neutron Scattering (Clarendon Press, Oxford) 1971, p. 344.
15. G. CAGLIOTI, M.J. COOPER, V.J. MINKIEWICZ et D.J. PICKART, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1245.
16. S. HUFNER et G.K. WERTHEIM, Phys. Rev. B 8 (1973) 4857.
17. D.H. MARTIN, Magnetism in Solids (Ilife Books L.T.D., London) 1967, p. 215.



21. G.A. BRIGGS, C. DUFFIL, M.T.H. HUTCHINGS, R.D. LOWDE, N.S. SATYA-MURTHY, P.H. SAUNDERSON, M.W. STRINGFELLOW, W.B. WAEBER et C.G. WINDSOR, in Proceedings of the Ve E.A.E.A. Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Grenoble, France (1972) I.A.E.A. Vienne (1972).
22. M.T. HUTCHINGS, R.D. LOWDE, G. PARISOT et M.G. TOWNSEND, *Physica* 86-88 B (1977) 1254.
23. J.M.D. COEY, H. ROUX-BUISSON, H. CHAMBEROD, *Solid State Comm.* 13 (1973) 43.
24. E.P. WOHLTARTH, *Phil. Mag.* 40 (1949) 703.
25. A. BLANDIN, in *Theory of Condensed Matter*, I.A.E.A. Vienne (1968), p. 691 et références citées.
26. N.F. MOTT, *Proc. Phys. Soc. A* 62 (1949) 416 et *Phil. Mag.* 6 (1961) 287.
27. J. HUBBARD, *Proc. R. Soc. A* 277 (1964) 237 et 281 (1964) 401.
28. M. CYROT, *Phil. Mag.* 25 (1972) 1031.
29. M. SHIMIZU, *Proc. Phys. Soc.* 84 (1964) 397.

CHAPITRE V

PROPRIETES DU RESEAU



## I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre consacré aux propriétés du réseau, nous rendrons compte, en premier lieu, des mesures dont le principe ne fournit qu'une vision globale, non directionnelle, du comportement dynamique du réseau. Tout d'abord, nous présentons les mesures de chaleur spécifique (§ II) et les déterminations du facteur de Debye-Waller par absorption Mössbauer (§ III) ; ces deux grandeurs donnent une vision d'ensemble de la dynamique du réseau puisqu'elles sont reliées chacune à une moyenne pondérée de l'énergie des phonons. Nous verrons que sous cet aspect, qui peut être qualifié de thermodynamique, les phases H.T. et B.T. se différencient déjà nettement. Cette différence sera confirmée et précisée par des déterminations de la densité d'états des phonons (§ III) déduites d'expériences de diffraction inélastique des neutrons.

Pour préciser encore notre description du réseau et cerner de plus près les modifications de dynamique accompagnant la transition, nous aborderons alors des moyens d'investigation "directionnels". La propagation des ultra-sons et la diffraction inélastique des neutrons (§ V), nous fourniront les constantes élastiques, c'est à dire les vitesses des phonons de grande longueur d'onde dans les directions de hautes symétries. Nous décrirons ensuite nos mesures des paramètres du réseau en fonction de la température par diffractométrie X, mesures qui confirment le comportement anisotrope du réseau (§ VI). Ces résultats nous ont permis de montrer que cette anisotropie joue certainement un rôle dans les mécanismes de la transition.

Enfin, nous montrerons que les différentes types de mesures réalisées constituent un ensemble cohérent d'où il est possible de tirer une évaluation des différentes contributions à la thermodynamique de la transition (§ VII).

## II. CHALEUR SPECIFIQUE

### II.1. Techniques expérimentales

Nous avons utilisé pour ces mesures deux calorimètres différentiels. Dans les appareils de ce type, la température de l'échantillon est asservie, par un dispositif électronique, pour suivre une évolution liné-

aire prédéterminée ; la puissance de chauffage P nécessaire pour assurer l'asservissement est reliée à la chaleur spécifique de l'échantillon  $C_P$  à sa masse M et à la vitesse de l'évolution thermique V, par la relation :

$$C_P = \frac{P}{M.V} \quad (1)$$

à condition que le corps soit en équilibre thermique à chaque instant.

De même lorsque l'échantillon subit une transformation du premier ordre, celle-ci se traduit par un pic de puissance qui, intégré, fournit l'enthalpie de la transition :

$$\Delta H = \int_{T_t^-}^{T_t^+} C_P dT.$$

Les deux appareils utilisés ne se distinguent que par leur réalisation qui est adaptée à des besoins différents :

- Le micro-analyseur enthalpique différentiel Perkin-Elmer DSC 2 (N° 1) étant d'une manipulation simple et rapide, et conçu pour ne nécessiter que quelques milligrammes de matière, nous l'avons utilisé pour déterminer systématiquement les caractéristiques thermodynamiques du changement de phase dans tous nos échantillons. Cet instrument présente en outre l'intérêt de fonctionner aussi bien en refroidissement qu'en chauffage programmé. Par contre, il ne peut être utilisé au-dessous de 100 K.

- Les mesures à basse température ont été réalisées sur un calorimètre différentiel à compensation de puissance (N° 2) mis au point par R. Lagnier dans le service des Basses Températures du C.E.N.G. Cet appareil présente, par rapport aux calorimètres adiabatiques, l'avantage de mesures beaucoup plus rapides, ce qui nous a permis d'étudier huit échantillons différents. Par contre, du fait qu'il applique une méthode de mesure dynamique, l'utilisation de ce type d'instrument pour des matériaux mauvais conducteurs thermiques peut poser des problèmes. Nous avons donc recherché quelle vitesse de chauffage nous pouvions imposer à nos échantillons sans qu'ils s'écartent trop d'un état de quasi-équilibre (Annexe V.A). Cette étude montre qu'une vitesse de chauffage de 5 K/mn garantit

une bonne homogénéité de la température. Expérimentalement, nous avons pris la précaution supplémentaire de limiter cette vitesse à 1 K/mn. Les échantillons utilisés dans le microanalyseur DSC 2 étant, eux, environ 1000 fois plus petits, nous avons considéré que nous pouvions travailler sans inconvénient avec une vitesse de 10 K/mn.

## II.2. Caractéristiques thermodynamiques de la transition

Sur des monocristaux d'une dizaine de milligrammes, et avec une variation de température fixée à 10 K/mn, le microanalyseur enregistre à la transition un pic de puissance dont la largeur est comprise en 3 et 5 K et qui est affecté d'une hystérésis d'environ 5 K (Figure 1)

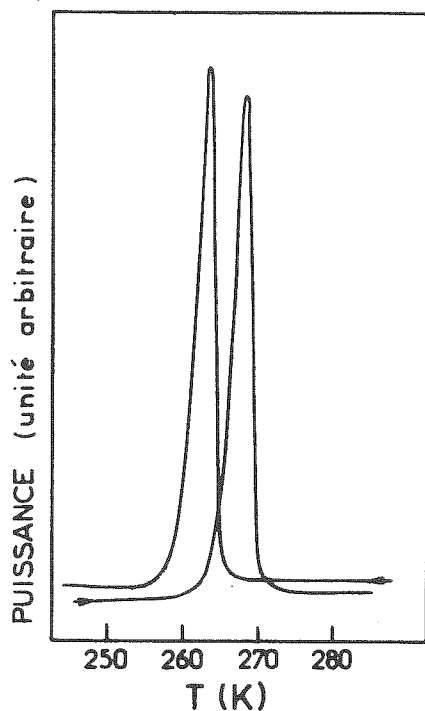


Figure 1 : Anomalie de chaleur spécifique enregistrée à la vitesse de 10 K/mn, au refroidissement et au chauffage, sur le microcalorimètre Perkin-Elmer D.S.C.2 (N° 1).

La surface de ce pic ne dépend pas du sens de la variation de température ; sa valeur moyenne est déterminée après plusieurs passages à 10 K/mn dans les deux sens et comparée à celle du pic observé lors de la fusion de l'Indium. Nous en déduisons les variations d'enthalpie  $\Delta H$  et d'entropie  $\Delta S$  associées au changement de phase.

Ce travail a été fait sur une dizaine d'échantillons de compositions différentes. Les valeurs de  $\Delta S$  obtenues sont portées en fonction de la température de transition  $T_t$  sur la figure 2 ; nous observons ainsi qu'il existe une correspondance linéaire entre ces deux grandeurs, soit :

$$\Delta S \approx 1.9 \cdot 10^{-2} T_t \text{ J/mole.K}$$

Cette relation est confirmée par les mesures que nous avons effectuées avec le second calorimètre et qui s'étendent jusqu'à  $T_t \approx 55$  K. L'hystérésis, qui est représentée par la longueur du segment associée à chaque point expérimental, ne varie pas de façon sensible avec la composition de nos échantillons. Il en est de même pour la largeur de la transition.

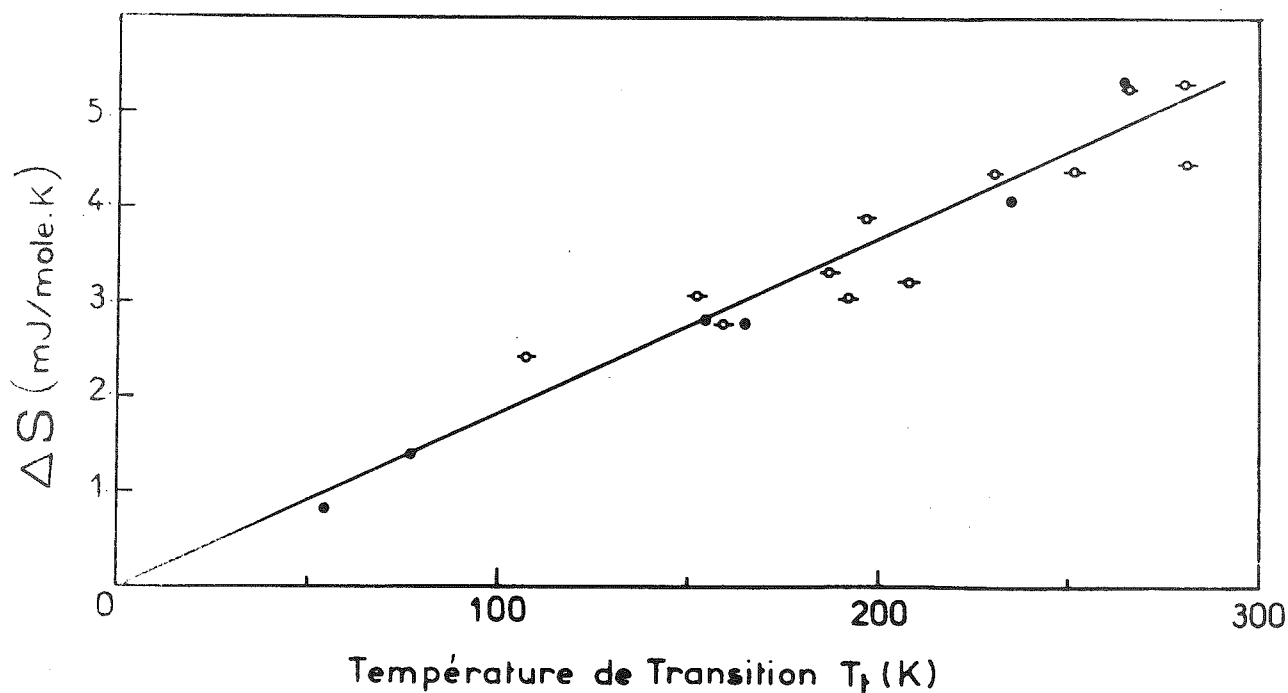


Figure 2 : Variation de l'entropie de la transition en fonction de la température de transition : o mesures effectuées sur l'appareil N° 1 ; ● mesures effectuées sur l'appareil N° 2.

Les caractéristiques thermodynamiques du changement de phase sont rassemblés dans le tableau 1. Les valeurs y figurant résultent toutes d'au moins trois déterminations distinctes.

Echantillon	$T_t$ (K)	$\Delta H$ (J/mole)	$\Delta S$ (J/mole.K)	$\Delta C_p$ (J/mole.K)	Instrument
Ni <sub>1.00</sub> <sup>S</sup>	265	1409 ± 42	5.32 ± 0.16	0.8 ± 0.5	N°1
Ni <sub>0.994</sub> <sup>S</sup>	235	934 ± 25	4.06 ± 0.10	1 ± 0.5	N°2
Ni <sub>0.98</sub> <sup>S</sup>	165	454 ± 14	2.80 ± 0.09	1 ± 0.5	N°1
Ni <sub>0.978</sub> <sup>S</sup>	155	435 ± 8	2.82 ± 0.05		N°2
Ni <sub>0.969</sub> <sup>S</sup>	75	114 ± 3	1.48 ± 0.04	0.8 ± 0.4	N°2
Ni <sub>0.968</sub> <sup>S</sup>	55	47 ± 3	0.84 ± 0.05	0.4 ± 0.3	N°2

Tableau 1 : Caractéristiques thermodynamiques du changement de phase.

Le saut de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  est obtenu en extrapolant la courbe  $C_p(T)$  de part et d'autre de la transition jusqu'à la température du centre de l'anomalie. Nous observons ainsi que la chaleur spécifique augmente légèrement dans la phase métallique quelle que soit la composition. Ceci est en accord avec la valeur  $\Delta C_p = 0.61$  Joule/mole K déterminée sur Ni<sub>1.00</sub><sup>S</sup> avec un calorimètre adiabatique (1).

Lorsqu'on diminue la vitesse de chauffage ou de refroidissement imposée à l'échantillon, l'enregistrement de l'anomalie de chaleur spécifique révèle une structure fine étonnement complexe, constituée d'une multitude de pics dont la largeur ( $\sim 0.04$  K) n'excède guère la limite de résolution du microcalorimètre (Figure 3).



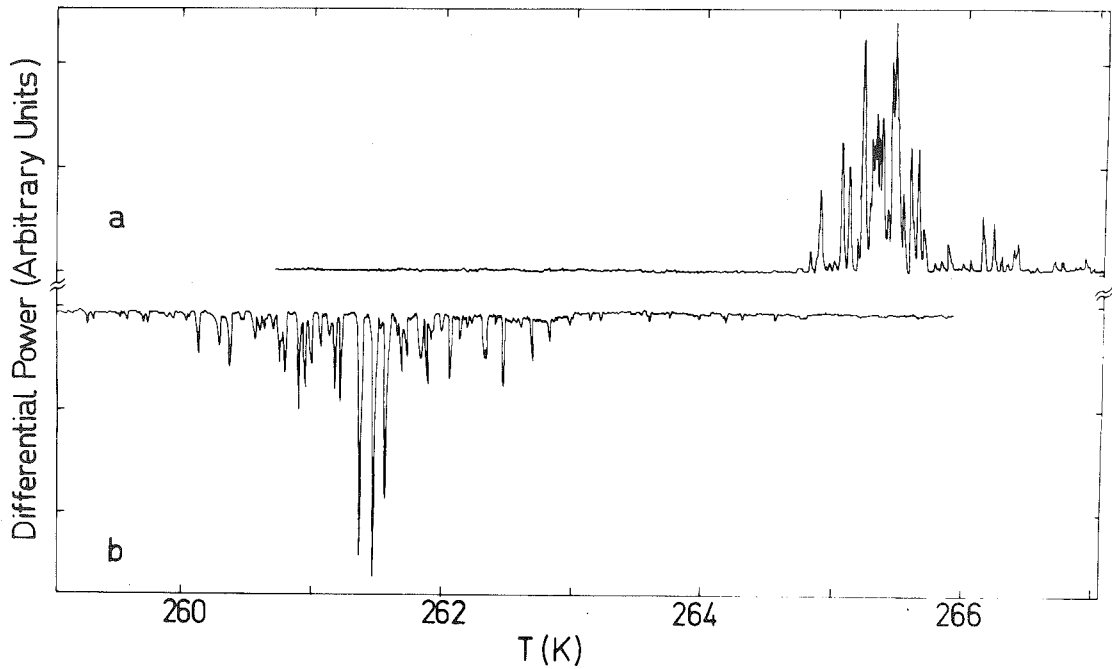


Figure 3 : Structure fine de l'anomalie de chaleur spécifique.

Cet effet est systématiquement observé, même au cours de la première transition subie par l'échantillon ; la hauteur et la position des pics enregistrés au cours de transitions successives varient de manière apparemment aléatoire. Par contre, l'anomalie est souvent globalement plus étroite (d'un tiers au maximum) lorsque la transformation se fait dans le sens Phase B.T. → Phase H.T., alors que le phénomène contraire ne se produit jamais.

### II.3. Evolution de la chaleur spécifique entre 4.2 et 300 K

Entre 4.2 et 20 K, la chaleur spécifique est bien représentée (Figure 4) par la relation classique :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3$$

dont le premier terme représente la contribution électronique et le second la contribution du réseau ; dans l'état antiferromagnétique, la contribution magnétique peut être négligée du fait de l'existence d'un gap important dans l'énergie d'excitation des ondes de spin (cf. Chap. IV § V b.1).

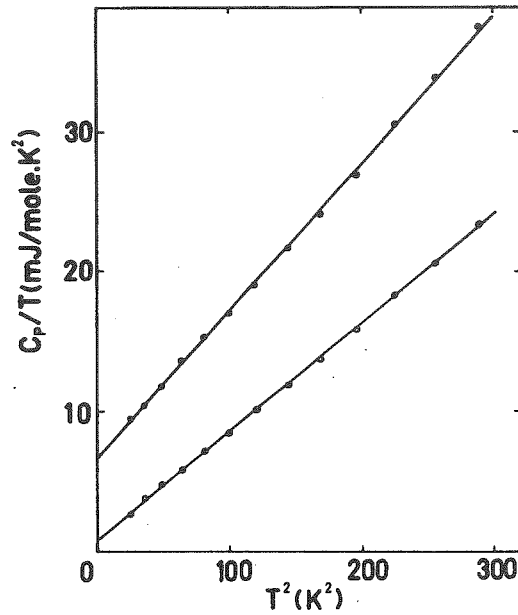


Figure 4 : Variation de  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$  pour les températures inférieures à 17 K.

Nous avons déterminé les coefficients  $\gamma$  et  $\beta$  par la méthode des moindres carrés sur huit échantillons de compositions différentes ; pour chacun, nous avons effectué au-moins quatre enregistrements avec une vitesse de chauffage de 0.5 K/mn. Les valeurs les plus probables obtenues sont rassemblées dans le tableau 2 avec les incertitudes correspondantes déduites de la dispersion des observations. Les densités d'états au niveau de Fermi  $D(E_F)$ , portées dans ce tableau, sont déduites des coefficients  $\gamma$  par la relation classique :

$$\gamma = \frac{1}{3} \Pi^2 D(E_F) k_B^2$$

qui suppose négligeables les corrélations électroniques. Le terme en  $T^3$ , qui résulte de ce que pour les phonons de grande longueur d'onde le réseau est non dispersif, peut être relié à la limite basse température de la chaleur spécifique dans le modèle de Debye, soit <sup>(2)</sup> :

$$C_v = \frac{12}{5} r R \Pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = 1944 r \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \text{ J/mole.K}$$

$R = Nk_B$  étant la constante des gaz parfaits,  $\Theta_D$  la température caractéristique de Debye et  $r$  le nombre d'atomes par molécule.  $C_v$  est ici la chaleur spécifique molaire à volume constant. Dans ce domaine de températures,  $C_v \neq C_p$  (Cf. § II.4.b).

Dans le composé  $Ni_{1-\delta}S$ , nous prendrons  $r = 2-\delta$ , d'où :

$$\Theta_D^3 = \frac{1944 (2-\delta)}{\beta} .$$

Echan- tillon	$T_t$ K	$\gamma$ mJ/mole - K <sup>2</sup>	$\Delta\gamma$	$D(E_F)$ états/ eV.mole	$\beta$ mJ/mole - K <sup>4</sup>	$\Delta\beta$	$\Theta_D^D$ K
Ni <sub>1.00</sub> <sup>S</sup>	260	0.9	0.2	0.38	0.075	0.003	373 ± 5
Ni <sub>0.994</sub> <sup>S</sup>	235	0.32	0.14	0.136	0.055	0.003	413 ± 4
Ni <sub>0.983</sub> <sup>S</sup>	205	0.45	0.2	0.19	0.066	0.002	388 ± 4
Ni <sub>0.978</sub> <sup>S</sup>	155	0.65	0.15	0.276	0.072	0.002	376.4 ± 3.5
Ni <sub>0.969</sub> <sup>S</sup>	75	1.0	0.2	0.425	0.063	0.003	393 ± 5
Ni <sub>0.968</sub> <sup>S</sup>	53	1.35	0.25	0.574	0.063	0.003	393 ± 5
Ni <sub>0.965</sub> <sup>S</sup>	-	5.5	0.2	2.34	0.093	0.003	345 ± 4
Ni <sub>0.95</sub> <sup>S</sup>	-	6.2	0.4	2.635	0.100	0.004	336 ± 4.5

Tableau 2 : Paramètres caractéristiques de la chaleur spécifique à basse température.

Les variations de  $\Theta_D$  et du coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma$  sont portées sur la figure 5 en fonction de l'écart à la stoechiométrie  $\delta$ . Il apparaît que ces deux paramètres subissent une importante discontinuité à la frontière entre les deux phases : la contribution électronique est en moyenne dix fois plus forte dans la phase métallique ( $\delta > 0.034$ ) et la température de Debye environ 15 % plus faible.

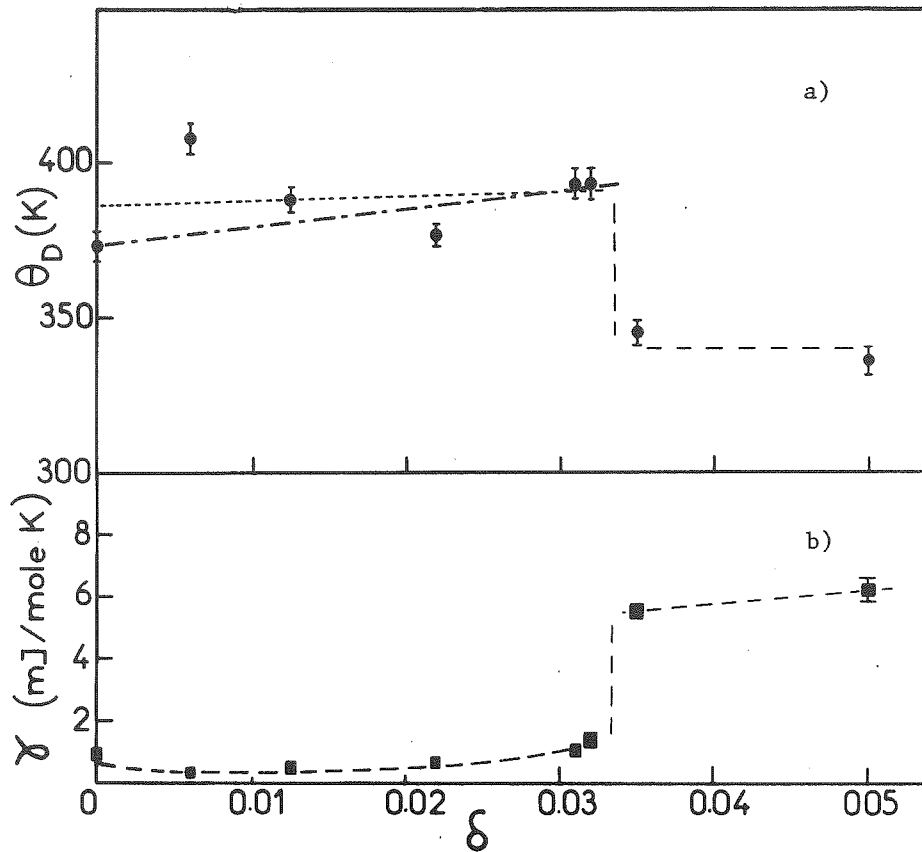


Figure 5 : Variation de la température de Debye  $\Theta_D$ (a) et du coefficient de chaleur spécifique  $\gamma$ (b) en fonction de l'écart à la stoechiométrie  $\delta$ .

Les variations de  $\beta$  et donc de  $\Theta_D$  en fonction de  $\delta$  dans la phase B.T. appellent quelques remarques. En effet, si l'on essaie de les représenter par une simple relation linéaire :

$$\beta = \beta_0 + a \delta \quad (2)$$

Le meilleur accord est obtenu pour  $\beta_0 = 0.0674 \text{ mJ/mole.K}^4$  et  $a = -0.10 \text{ mJ/mole.K}^4$ . On constate alors que le point expérimental correspondant à  $\delta = 0.006$  s'écarte considérablement de la valeur donnée par la relation (2), au point qu'il pourrait être considéré comme résultant d'une erreur de mesure et exclu de nos résultats d'après le critère de Chauvenet <sup>(3)</sup>. Par contre, les cinq points restant sont bien représentés par la relation :  $\beta = 0.0745 - 0.346 \delta \text{ (mJ/mole K}^4)$ . Les températures de Debye que l'on déduit de chacune de ces relations sont représentées sur la figure 5 (traits pointillés fins dans le premier cas, traits pointillés gras dans le second).

Dans le modèle de Gruneisen, la température de Debye varie avec le volume suivant la relation :

$$\frac{\Delta \Theta_D}{\Theta_D} = - \gamma_G \frac{\Delta V}{V} \quad (3)$$

$\gamma_G$  étant la constante de Gruneisen définie au § 6.b. En reportant dans cette équation les valeurs du volume à 4.2 K déterminées plus haut, ainsi qu'une valeur moyenne de  $\gamma_G$  entre 80 et 260 K, soit  $\gamma_G \approx 1$  (§ VII.1.c), on obtient également une variation approximativement linéaire de  $\beta$  avec  $\delta$  mais celle-ci est beaucoup moins accentuée ( $a \approx - 0.07 \text{ mJ/mole K}^4$ ).

Il semblerait donc, bien que l'incertitude sur le coefficient  $a$  soit de l'ordre de 40 %, que la variation de la température de Debye avec le taux de lacunes  $\delta$  dans la phase B.T. ne soit pas seulement due à la contraction du réseau.

Par ailleurs, sans écarter la possibilité d'une erreur de mesure accidentelle, nous pensons que le point singulier correspondant à  $\delta = 0.006$  pourrait avoir son origine dans une singularité physique réelle. En effet, nous avons mesuré par diffraction neutronique (§ V.2.b), dans un cristal de cette composition, une constante élastique  $C_{11}$  environ 20 % plus élevée que dans l'échantillon  $\text{Ni}_{0.977}\text{S}$ .

Quant à la diminution importante de la température de Debye au passage dans la phase H.T., elle ne peut évidemment pas être due à la contraction du réseau qui, seule, ne peut produire qu'une augmentation de  $\Theta_D$  d'environ 7 K (relation 3).

#### II.4. Commentaires

##### a) Structure fine de l'anomalie de chaleur spécifique

L'anomalie de chaleur spécifique se présentant comme une succession de pics extrêmement étroits, cela implique que la transition affecte successivement des portions distinctes de l'échantillon. Nous attribuons

ce phénomène à la coexistence, dans l'échantillon, de micro-domaines de compositions légèrement différentes ; chacun subissant la transition indépendamment du voisin à la température critique correspondant à sa composition propre. La différence de température entre les premiers et les derniers pics étant voisine de 2 K dans des cristallites de 2 à 4 mg nous estimons à  $\Delta\delta_{\max} \approx 4 \cdot 10^{-4}$  l'écart maximum de composition entre les micro-domaines (Cf. chapitre II § III.2). Au cours du premier refroidissement, nous voyons le changement de phase se développer de la manière suivante : la phase B.T. ayant un volume de près de 2 % supérieur à la phase H.T., les premiers microdomaines affectés par la transition créent, autour d'eux, un champ de contraintes qui s'il n'était pas rapidement éliminé par des fractures bloquerait le changement de phase. En effet, il suffit d'une pression de l'ordre de 20 Kbar pour stabiliser complètement la phase métallique <sup>(4)</sup> jusqu'à  $T = 4.2$  K. Nous pensons donc que si ce composé ne pouvait se fracturer et, en particulier, se cliver aussi facilement, le passage de la phase H.T. à la phase B.T. serait beaucoup plus étalé en température. Par ailleurs, les seuls mécanismes de nucléations, joints aux contraintes créées, ne peuvent expliquer la structure fine observée. En effet, le passage de la phase B.T. à la phase H.T. devrait alors s'effectuer de façon quasi-isotherme selon la cinétique propre aux nucléations, car les contraintes n'interviennent pas dans ce sens. Nous avons vérifié que ce n'était pas le cas. Il faut donc admettre que les échantillons contiennent des microdomaines dont les compositions, et par conséquent, les températures de transition, sont légèrement différentes. Cependant, les contraintes internes expliquent que la transition puisse être plus étroite au chauffage qu'au refroidissement, comme nous l'avons remarqué plus haut (§ II.2).

La structure fine de la transition est observée quel que soit le mode de préparation des échantillons. Nous pensons que l'hétérogénéité qui en est la cause se développe pendant et peut-être immédiatement après la trempe : la population locale de lacune se figeant, après migration de celles-ci, dans l'état d'équilibre correspondant aux contraintes et défauts structuraux locaux. Les dimensions des microdomaines ainsi formés sont inférieures à 100  $\mu$  si l'on en juge par la taille des cristallites extraits d'un échantillon désintégré par la transition.

b) Températures de Debye

A l'aide de la température caractéristique  $\Theta_D$  déterminée à basse température, nous avons calculé la chaleur spécifique à volume constant dans le modèle de Debye,  $C_V^{\text{Debye}}$ , et confronté celle-ci à nos résultats expérimentaux. Pour ce faire, la correction  $C_p - C_v$ , qui fait intervenir les propriétés thermo-élastiques du composé, a été évaluée comme il est indiqué au paragraphe VII.2.a. Après avoir retranché également la contribution électronique  $\gamma T$ , on obtient alors la chaleur spécifique à volume constant due au réseau  $C_V^r$ ; dans notre cas,  $C_V^r$  diffère de  $C_p$  de moins de 1 % à 200 K dans la phase basse température.

L'évolution de  $C_V^r$  pour  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  et celle de  $C_V^{\text{Debye}}$  pour  $\Theta_D = 370$  K sont représentées sur la figure 6.

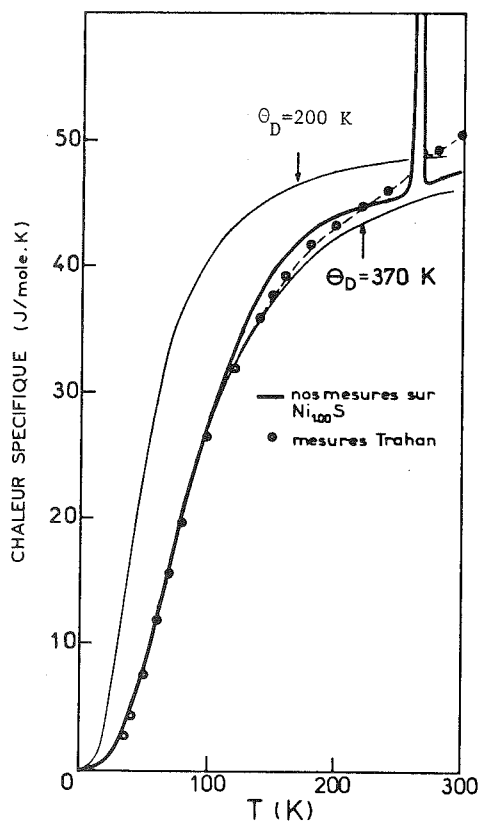


Figure 6 : Chaleur spécifique à volume constant déduite de nos mesures (—), des mesures de Trahan et Goodrich (1) (---o---) et du modèle de Debye pour  $\Theta_D = 370$  K (notre détermination) et  $\Theta_D = 200$  K (détermination de Ohtani et al. (5)).

L'accord satisfaisant entre ces deux quantités montre que la température caractéristique est bien compatible avec l'ensemble de nos mesures de chaleur spécifique. Elle l'est également avec les mesures de Trahan et al. (1) réalisées avec un calorimètre adiabatique. Par contre, les valeurs de  $\Theta_D$  déduites des mesures à basse température, sur poudre, de Ohtani et al. (5)\* sont sans rapport avec ce que l'on connaît de la chaleur spécifique à plus haute température. Leur résultat paraît donc peu vraisemblable et, de plus, nous verrons (§ VII.1.a) qu'il est en contradiction avec tout ce que l'on connaît des propriétés élastiques et de la dynamique du réseau dans  $Ni_{1-\delta}S$ . Aussi, nous sommes convaincus qu'il doit être écarté.

### III. DENSITE D'ETATS DES PHONONS

La densité d'états des phonons peut être déduite des courbes de dispersion si celles-ci ont pu être déterminées, jusqu'aux limites de la zone de Brillouin, dans un nombre suffisant de directions. Cette technique fournit une vision exhaustive de la dynamique du réseau, mais elle nécessite des mesures extrêmement longues. Aussi, nous avons dû lui préférer une méthode moins riche d'informations, mais qui permet d'atteindre directement la densité d'états des phonons, dans certaines conditions.

#### III.1. Principe de la méthode

Cette méthode est basée sur la mesure de la section efficace cohérente associée à la diffraction des neutrons par les phonons dans un matériau polycristallin. Si l'on écarte les processus multi-phonons et si l'on ne s'intéresse qu'aux annihilations de phonons, on montre (6) que lorsque les angles de diffraction sont distribués uniformément et symétriquement par rapport à  $\theta = 90^\circ$ , la section efficace intégrée dans ce domaine angulaire s'écrit :

$$\sigma(E \rightarrow E + h\nu) = C \frac{te}{k} \cdot \frac{k_1}{M} \frac{b^2}{M} e^{-2W} (k_1^2 + k^2) \frac{g(\nu)}{\nu(e^{\beta h\nu} - 1)}$$

pour un matériau ne contenant qu'un seul type d'atome de masse M.

\* Les valeurs données par Ohtani doivent être multipliées par le facteur  $(2-\delta)^{1/3}$  pour tenir compte de manière cohérente du fait qu'il y a  $(2-\delta)N$  atomes par mole. Leurs résultats correspondant à  $\Theta_D = 198$  K pour  $NiS$  et 207 K pour  $Ni_{0.95}S$ .



$g(\nu)$  représente ici la densité d'états des phonons,  $\beta$  la quantité  $(k_B T)^{-1}$  et  $e^{-2W}$  le facteur de Debye-Waller ( $W = \frac{B \cdot H^2}{4}$ ), les autres grandeurs étant définies dans l'annexe IV.B.

Cette expression a été obtenue moyennant certaines conditions, essentiellement liées à l'uniformité de la distribution des vecteurs transfert de moment  $\vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}$  et au volume exploré dans l'espace réciproque. Ces conditions sont aisément satisfaites moyennant des dispositifs expérimentaux appropriés <sup>(6)</sup>, et cette méthode, appliquée aux corps monoatomiques, fournit des résultats dont l'accord avec les modèles théoriques ou les mesures classiques est très satisfaisant. Dans le cas d'un composé comme NiS, l'interprétation de la section efficace mesurée est plus délicate car celle-ci fait alors intervenir, dans l'intégration sur les valeurs accessibles de  $\vec{Q}$ , une pondération par la quantité :

$$\frac{1}{Q^2} \left\{ \frac{\overline{b_{Ni}^2}}{M_{Ni}} e^{-2W_{Ni}} \left| \vec{Q} \cdot \vec{U}_{Ni}^j(\vec{q}) \right|^2 + \frac{\overline{b_S^2}}{M_S} \left| \vec{Q} \cdot \vec{U}_S^j(\vec{q}) \right|^2 e^{-2W_S} \right\}$$

$\vec{U}_i^j(\vec{q})$  étant la valeur de polarisation décrivant le déplacement de l'atome  $i$  soumis au mode normal de vecteur de propagation  $\vec{q}$  et de polarisation  $j$ . Lorsqu'on a affaire à un corps monoatomique, la valeur moyenne de  $\left| \vec{Q} \cdot \vec{U}^j(\vec{q}) \right|^2$  est égale au produit de  $Q^2$  par la valeur moyenne du carré de la projection  $P_{\vec{Q}}(\vec{U}^j(\vec{q}))$  de  $\vec{U}^j(\vec{q})$ , vecteur unitaire, sur toutes les directions de  $\vec{Q}$ , soit :

$$\left\{ \left| \vec{Q} \cdot \vec{U}^j(\vec{q}) \right|^2 \right\}_{\text{moy}} = Q^2 \left\{ P_{\vec{Q}}^2 [\vec{U}^j(\vec{q})] \right\}_{\text{moy}} = \frac{Q^2}{3}.$$

Par contre, dans un corps comportant des atomes de types différents, la condition de normalisation des vecteurs de polarisation devient :

$$\sum_i \left| \vec{U}_i^j \cdot \vec{q} \right|^2 = 1$$

et seul un modèle détaillé de la dynamique du réseau peut permettre de déterminer le rapport :

$$\frac{\left| \vec{U}_i^j(\vec{q}) \right|^2}{\left| \vec{U}_i^j(\vec{q}) \right|^2}$$

et donc, dans notre cas :

$$\frac{\{P_{\vec{Q}}^2 [\vec{u}_{Ni}^j(\vec{q})]\}_{\text{moy}}}{\{P_{\vec{Q}}^2 [u_S^j(\vec{q})]\}_{\text{moy}}}$$

que nous noterons  $r(\omega)$ .

La méthode que nous venons de décrire, appliquée à NiS, nous fournit donc, en l'absence d'autres renseignements ou hypothèses, une section efficace de la forme :

$$\sigma(E \rightarrow E + \hbar\omega) \neq C_{\text{te}} \cdot \frac{k_1}{k} \frac{(k_1^1 + k^2)}{\omega (\exp \beta \hbar \omega - 1)} \{g(\omega) A_{Ni}(\omega) + g(\omega) \cdot A_S(\omega)\}$$

dont nous pouvons déduire une fonction spectrale  $G(\omega) = g(\omega) (A_{Ni}(\omega) + A_S(\omega))$  qui est donc reliée à la densité d'états des phonons par un facteur de pondération dont on peut supposer que la variation avec la fréquence est modérée, au-moins dans le domaine acoustique.

### III.2. Résultats et discussion

Les mesures ont été réalisées à Karlsruhe, avec le spectromètre à temps de vol T.O.F. 1, sur un échantillon pulvérisé de 20 g, très proche de la stoechiométrie ( $T_t = 260 \pm 4$  K). Les fonctions spectrales  $G(\omega)$  obtenues à 245 K (phase B.T.) et 269 K (phase H.T.) sont portées sur la Figure 7.

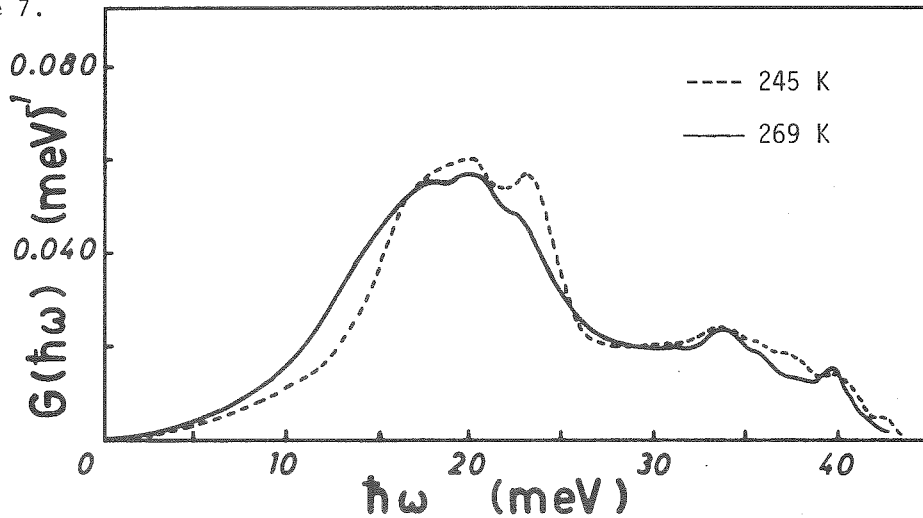


Figure 7 : Densité d'états des phonons pondérée mesurée par diffraction inélastique des neutrons à 269 K (H.T.) et 245 K (B.T.).

Il apparaît nettement que la principale différence entre ces deux spectres réside dans leur partie basse fréquence : les modes acoustiques ayant une fréquence notablement inférieure dans l'état métallique. Ce résultat confirme donc qu'il y a "durcissement" du réseau lorsque l'on passe de la phase H.T. à la phase B.T., résultat que nous pouvons encore traduire en termes de température de Debye. En effet, dans la zone des basses fréquences concernée, la fonction spectrale  $G(\omega)$  est simplement proportionnelle à la densité d'états  $g(\omega)$  car on peut supposer que les amplitudes associées aux atomes de Nickel et de Soufre, pour ces modes, restent constantes. Il en résulte alors :

$$\frac{G^{H.T.}(\omega)}{G^{B.T.}(\omega)} \neq \frac{g^{H.T.}(\omega)}{g^{B.T.}(\omega)}$$

(  $g^{H.T.}(\omega)$  et  $g^{B.T.}(\omega)$  représentant les densités d'états des phonons dans chacune des deux phases ).

En assimilant cette partie des spectres à un spectre de Debye, on déduit :

$$\frac{\omega_D^{B.T.}}{\omega_D^{H.T.}} \neq \left( \frac{g^{H.T.}(\omega)}{g^{B.T.}(\omega)} \right)^{1/3} \neq 1.12$$

( $\omega_D$  représentant la fréquence caractéristique de Debye).

Ces résultats impliquent donc une augmentation de la température de Debye de l'ordre de 12 % dans la phase B.T. qui est conforme à celle qui apparaît à travers les mesures de chaleur spécifique.

#### IV. EFFET MOSSBAUER

Pour un noyau lié à un réseau cristallin, la probabilité d'absorption résonnante d'un rayon  $\gamma$  sans transfert d'énergie avec le réseau (la "fraction sans recul"  $f$ ) est gouvernée par le facteur de Debye-Waller  $e^{-2W}$ . Dans l'approximation harmonique, le logarithme de la fraction sans recul, pour des noyaux appartenant à un réseau purement monoatomique (on néglige les différences de masse entre les isotopes) est donné par l'expression <sup>(7)</sup>:

$$\text{Log } f = -2W = -\left(\frac{2R}{3N\hbar}\right) \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} + (2^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \right\} \omega^{-1} g(\omega) d\omega \quad (4)$$

dans laquelle  $R = \frac{E_\gamma^2}{2MC^2}$ ;  $E_\gamma$  étant l'énergie du rayon  $\gamma$ ,  $M$  la masse de l'atome et  $C$  la vitesse de la lumière. La densité d'états est ici normalisée de sorte que  $\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3N$ .

Par ailleurs, le déplacement en énergie du centre du spectre d'absorption contient une contribution due à la modification de l'énergie du réseau lorsque la masse du noyau est modifiée par l'absorption d'un photon  $\gamma$ . Cette contribution, appelée déplacement Doppler du second ordre, est donnée dans la même approximation par la relation (7) :

$$\delta_2 = \left(\frac{-\hbar}{2NMC}\right) \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} + (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \right\} \omega g(\omega) d\omega \quad (5)$$

La fraction sans recul  $f$  et le déplacement Doppler du second ordre  $\delta_2$  sont donc liés, dans ce cas simple, à la densité d'états des phonons et, si celle-ci est décrite par l'approximation de Debye, à la température de Debye.

Ces quantités ont été mesurées à Karlsruhe, sur l'isotope  $\text{Ni}^{61}$  contenu dans le Nickel naturel, dans des échantillons de compositions diverses (8). Les résultats ont été interprétés pour tenir compte de ce que la dynamique du réseau n'est observée ici que par l'intermédiaire des seuls atomes de Nickel. Il est alors nécessaire de savoir comment se partagent les énergies et amplitudes de vibrations parmi les atomes formant le réseau. Dans cette partition, les modes optiques se différencient des modes acoustiques, aussi a-t-on supposé que la densité d'états des phonons pouvait être représentée par un spectre de Debye, rassemblant  $\frac{3N'}{2}$  modes acoustiques, plus un spectre d'Einstein rassemblant les  $\frac{9N'}{2}$  modes optiques.  $N'$  étant le nombre de molécules, soit :

$$g(\omega) = \frac{9N'}{2} \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \Theta(\omega_D - \omega) + \frac{9N'}{2} \delta(\omega_E - \omega) \quad (6)$$

avec  $\Theta(\omega_D - \omega) = 1$  pour  $0 \leq \omega \leq \omega_D$   
 $= 0$  pour  $\omega > \omega_D$

$\omega_D$  et  $\omega_E$  étant les fréquences de Debye et Einstein respectivement.

Ensuite, en utilisant le formalisme développé par Housley et Hess (9), on introduit les facteurs de pondération  $p_{ij}$  (notés  $b_{ji}^2$  dans la référence précédente) qui représentent la fraction de l'énergie de vibration totale du mode normal  $i$  associée au mouvement des atomes de Nickel dans la direction de polarisation  $j$ . Le modèle choisi pour la densité d'états implique que nous ne distinguons pas entre les facteurs de pondération associés aux différentes branches ou polarisation, aussi on utilisera un facteur de pondération moyen  $p_D$  pour le spectre de Debye et  $p_E$  pour le spectre d'Einstein.

Finalement, cette pondération est appliquée à la densité d'états (6), elle même introduite dans les relations (4) et (5). On obtient ainsi pour la fraction sans recul :

$$(7) \quad \text{Log } f = -2W = \frac{-2R}{k_B} \left\{ p_D \left( \frac{3}{4\Theta_D} + \frac{3T^2}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) + \frac{3p_E}{\Theta_E} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \right\}$$

et l'effet Doppler du second ordre :

$$(7') \quad \delta_2 = -\frac{3K_B}{2MC} \left\{ p_D \left[ \frac{3}{8} \Theta_D + \frac{3T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] + 3p_E \Theta_E \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1} \right] \right\}$$

les facteurs de pondération étant normalisés de sorte que  $p_D + 3p_E = 1$

Les relations (7) et (7') ont été utilisées pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur trois échantillons dans les deux phases (Fig. 8.a). En choisissant  $p_D = \frac{M_{Ni}}{\text{Masse Cellule}}$  (7), ce qui est une approximation assez grossière, le meilleur accord est réalisé pour :

$$\begin{aligned} \Theta'_E &= 245 \text{ K} & \Theta'_D &= 193 \text{ K dans la phase H.T.} \\ & & \Theta'_D &= 231 \text{ K dans la phase B.T.} \end{aligned}$$

Nous pouvons observer tout d'abord que, malgré les approximations utilisées, la dépendance en température de la fraction sans recul est bien représentée par la relation (7), ce qui traduit simplement la nette prépondérance des modes de basse fréquence dans ce domaine de température. Les modes optiques n'interviennent ici que pour une faible part, aussi leur pondération n'est-elle pas critique. Mais surtout ces résultats traduisent à nouveau une nette modification de la partie basse fréquence du spectre entre les deux phases ( $f$  multiplié par 2 environ vers 100 K), qui se manifeste sur la température de Debye, la température d'Einstein n'étant pas affectée.

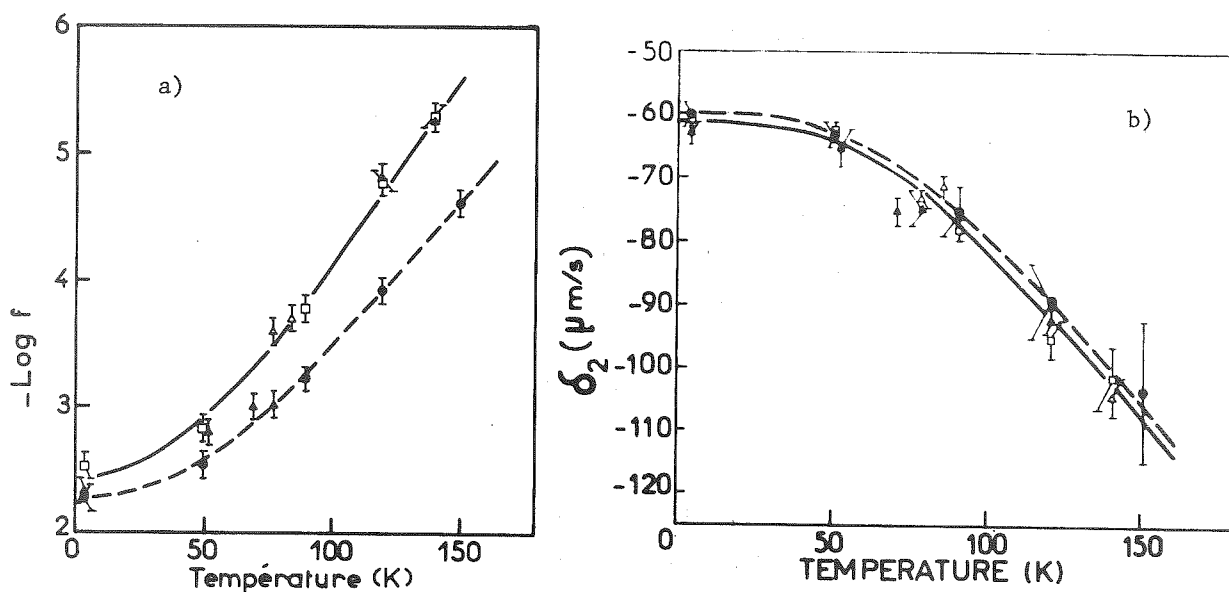


Figure 8 : a) Variation de la fraction sans recul  $f$  et b) du déplacement Doppler du second ordre en fonction de la température dans la phase B.T. : ● Ni<sub>993</sub>S, Δ Ni<sub>971</sub>S, la courbe en pointillés est calculée avec  $\Theta'_D = 231$  K et  $\Theta'_E = 245$  K ; dans la phase H.T. : Δ Ni<sub>971</sub>S, □ Ni<sub>965</sub>S, la courbe en trait plein est calculée avec  $\Theta'_D = 193$  K et  $\Theta'_E = 245$  K.

Nous pouvons comparer ces valeurs de  $\Theta'_D$  avec celles déduites de nos mesures de chaleur spécifique  $\Theta_D$ . En effet, dans l'interprétation de celles-ci, nous avons admis que la densité d'états dans son entier était représentée par un spectre de Debye et non le quart des modes seulement, aussi les températures caractéristiques  $\Theta_D$  et  $\Theta'_D$  doivent-elles être dans le rapport  $4^{1/3}$ . Les résultats précédents correspondent alors à  $\Theta_D = 306$  K dans la phase métallique et  $\Theta_D = 366$  K dans la phase non-métallique.

Compte tenu du fait que la fraction sans recul ne reflète ici que les vibrations des atomes de Nickel, un écart de l'ordre de 30 K entre les valeurs de  $\Theta_D$  déterminées par effet Mössbauer et celles dérivées de la chaleur spécifique paraît satisfaisant ; d'autant que les deux types de déterminations font intervenir des sommations dans lesquelles les différentes parties du spectre des phonons sont pondérées différemment (10). Le premier étant plus sensible aux modes basse fréquence. Le déplacement Doppler du second ordre est, par contre, relié directement à la chaleur spécifique, mais il ne peut être mesuré avec suffisamment de précision pour qu'apparaissent les modifications qu'on attend ici (Figure 8.b).

## V. MESURE DES CONSTANTES ELASTIQUES

Les paragraphes précédents ont montré un net durcissement du réseau dans la phase B.T. qui affecte les phonons acoustiques, mais les mesures rapportées jusqu'ici ne permettent pas de distinguer quels modes sont particulièrement touchés. Cette question nous a donc conduit à entreprendre des mesures "directionnelles" et à choisir tout d'abord parmi celles-ci les mesures de constantes élastiques que l'on peut relier directement aux vitesses des phonons de grandes longueurs d'ondes.

Les techniques ultra-sonores sont ordinairement les mieux adaptées à la détermination des constantes élastiques. Cependant, elles ne peuvent être utilisées pour la phase B.T. de NiS du fait des fractures qui désagrègent les cristaux au cours du changement de phase. Nous avons donc dû recourir à la diffraction inélastique des neutrons. Cette méthode avait été déjà utilisée par Briggs et al. <sup>(11)</sup> pour déterminer la loi de dispersion des phonons dans quelques directions particulières parmi lesquelles se trouvait celle où l'on attend l'apparition d'un "mode mou" si le changement de phase s'accompagne du changement de symétrie proposé par Trahan et al. <sup>(12)</sup>. Les mesures de Briggs et al. écartent l'hypothèse d'un "mode mou", mais elles mettent en évidence une augmentation importante de la constante élastique  $C_{44}$  dans la phase B.T., seule constante qu'ils aient déterminée dans cette phase. Ce résultat, obtenu sur un cristal très inhomogène, appelait à être confirmé et complété.

### V.1. Constantes élastiques déduites de la propagation des ultra-sons dans la phase métallique

Les propriétés élastiques d'un cristal hexagonal sont entièrement décrites par le tenseur des constantes élastiques <sup>(13)</sup> :

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{66} \end{vmatrix}$$

qui comprend donc cinq constantes élastiques indépendantes,  $C_{66}$  étant égale à  $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ . La détermination de ces constantes par les techniques ultra-sonores exige de mesurer les vitesses de propagation dans trois directions distinctes :

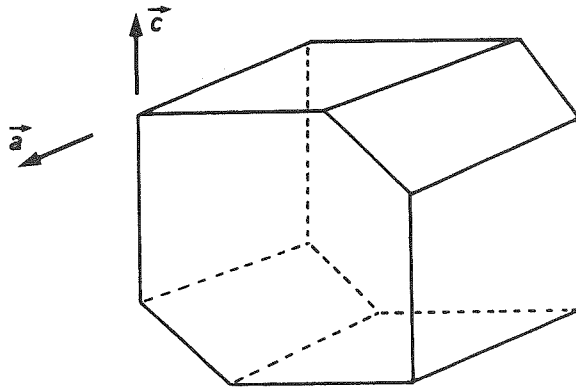
- la direction (001) fournit  $\begin{cases} C_{33} & \text{(L.A.)} \\ C_{44} & \text{(T.A.)} \end{cases}$

- une direction du plan de base fournit :

$\begin{cases} C_{11} & \text{(L.A.)} \\ C_{66} & \text{(T.A. polarisée dans le plan)} \\ C_{44} & \text{(T.A. polarisée perpendiculairement au plan)} \end{cases}$

- une direction intermédiaire (en général à  $45^\circ$  de (001)) fournit  $C_{13}$ .

Nous avons donc dû tailler un monocristal sous la forme ci-dessous :



L'échantillon qui a été utilisé,  $\text{Ni}_{0.955}\text{S}$ , est métallique à toutes températures. Après orientation et découpe par électro-érosion, nous avons poli les faces perpendiculaires à l'axe  $\vec{a}$  (plans  $[2\bar{1}0]$ ) de façon à assurer leur planéité et leur parallélisme à mieux de  $10'$  près avec un état de surface de qualité optique. Cette préparation a été grandement contrariée par la fragilité des cristaux vis à vis des cisaillements perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  : cette fragilité est telle qu'il ne nous semble pas



qu'un polissage mécanique satisfaisant puisse être réalisé sur les faces (001), ce qui exclurait la possibilité de mesurer les constantes élastiques  $C_{33}$  et  $C_{13}$ .

Les mesures ont été effectuées sur l'appareillage réalisé par A. Waintal <sup>(14)</sup> ; les vitesses des ondes ultra-sonores dans la direction de l'axe  $\vec{a}$  sont déterminées par la méthode de "superposition des échos" <sup>(15-17)</sup>. Pour chaque polarisation, un seul quartz piézo-électrique de 15 MHz sert à la fois à l'émission et à la réception des ondes après que celles-ci aient été réfléchies sur la face opposée. Les vitesses de propagations ont été déterminées sur deux échantillons de dimensions différentes afin de lever les ambiguïtés de superpositions d'échos (méthode de Mac Skimin et Papadakis <sup>(16-17)</sup>).

Nous avons obtenu les résultats suivants à la température ambiante :

<u>Mode</u>	<u>Direction de vibration</u>	<u>Vitesse</u>	<u>Constante élastique</u>
L.A.	(100)	$5615 \pm 25$ m/s	$C_{11} = 1.690 \pm 0.015 \cdot 10^{12}$ dynes/cm <sup>2</sup>
T.A.	(001)	$2000 \pm 30$ m/s	$C_{44} = 0.215 \pm 0.006 \cdot 10^{12}$ dynes/cm <sup>2</sup>
T.A.	(120)	$2600 \pm 50$ m/s	$C_{66} = 0.363 \pm 0.014 \cdot 10^{12}$ dynes/cm <sup>2</sup>

Les constantes élastiques sont déduites de relations du type :

$C_{ij} = \rho v^2$  dans lesquelles nous avons pris pour masse volumique  $\rho$  celle déduite des paramètres de réseau (Cf. § VI.2) soit  $\rho = 5.37$  g/cm<sup>3</sup>. De  $C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$ , nous tirons également :

$$C_{12} = 0.964 \pm 0.030 \cdot 10^{12} \text{ dynes/cm}^2.$$

## V.2. Mesure des constantes élastiques par diffraction des neutrons

### a) Principe de la méthode

L'interaction de neutrons, de vecteur d'onde incident  $\vec{k}$ , et de phonons de vecteur de propagation  $\vec{q}$  et énergie  $h\nu$ , à l'intérieur d'un

crystal, donne lieu à une diffraction cohérente pour les neutrons émergeant de vecteur d'onde  $\vec{k}_1$  s'il existe un vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}$  tel que :

$$\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{G} + \vec{q} \quad (8)$$

$$\text{et } \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \pm h\nu \quad (9)$$

(Figure 9).

Ces relations expriment la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie pour le système "neutron + cristal" lorsqu'on ne considère que les interactions avec un seul phonon ; le signe + correspondant à une création et le signe - à une annihilation de phonon.

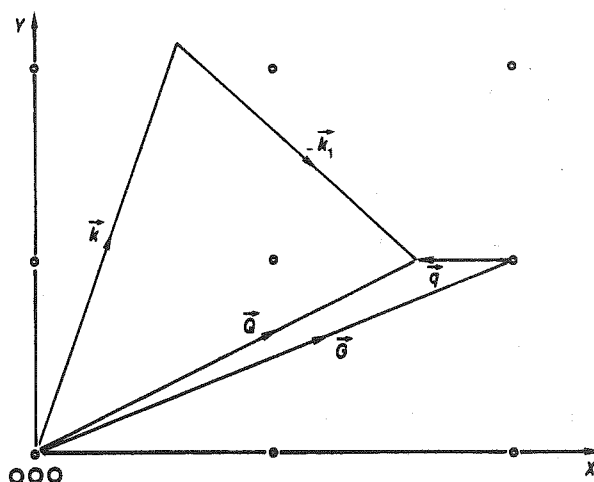


Figure 9 : Représentation vectorielle dans l'espace réciproque de la diffusion des neutrons de vecteur d'onde  $\vec{k}$  par les phonons de vecteur de propagation  $\vec{q}$ . Les petits cercles représentent les nœuds du réseau réciproque.

Inversement, à chaque vecteur de propagation  $\vec{q}$ , on peut associer une énergie  $h\nu$  et calculer, grâce aux équations (8) et (9), quels vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_1$  donneraient lieu à une diffraction inélastique cohérente sur ces phonons. En pratique, nous déterminerons la relation entre  $\vec{q}$  et  $\nu$  sur un spectromètre à trois axes qui permet de mesurer l'intensité diffractée pour différentes valeurs de  $q$  associées à une même valeur de  $\nu$  (balayage à énergie constante) ou pour différentes valeurs de  $\nu$  associées à un même

vecteur de propagation (balayage à  $q$  constant). Le maximum d'intensité correspond à un couple  $(\nu, \vec{q})$  caractérisant effectivement les phonons, c'est à dire à un point de leur courbe de dispersion.

La précision de cette méthode est fonction, tout d'abord, de l'amplitude du "pic des phonons" ainsi mis en évidence et donc de la section efficace correspondant à la diffraction inélastique cohérente par les phonons  $(\nu, \vec{q})$  et les plans réticulaires caractérisés par le vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}$ , soit (18) :

$$\sigma(\vec{k} \rightarrow \vec{k}_1)_{\text{coh}} = \left( \frac{\pi h}{M \nu_j(\vec{q})} \right) \cdot \left( \frac{N}{V} \right) \left( \frac{k_1}{k} \right) \cdot \left\{ n_j(q) + \frac{1}{2} \pm 1/2 \right\} |F_j(\vec{Q})|^2 \Delta_1 \Delta_2$$

où  $M = \sum_i m_i$  est la masse totale d'une cellule élémentaire,  $n_j(\vec{q}) = \{ \exp [\beta h \nu_j(\vec{q})] - 1 \}^{-1}$  le facteur de population des phonons de la branche  $j$  ; les fonctions de Dirac :

$$\Delta_1 = \delta \{ E - E_1 \mp h \nu_j(\vec{q}) \} \quad \text{et}$$

$\Delta_2 = \delta \{ \vec{k} - \vec{k}_1 - \vec{q} - \vec{G} \}$  explicitant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement pour la création d'un phonon (signes supérieurs) ou son annihilation (signes inférieurs) ; enfin :

$$F_j(\vec{Q}) = \vec{Q} \sum_i b_i \vec{U}_i^j(\vec{q}) \exp [-i \vec{G} \cdot \vec{r}_i]$$

où  $\vec{Q} = \vec{G} + \vec{q}$  est appelé vecteur transfert de moment et  $\vec{U}_i^j(\vec{q})$  représente le vecteur propre du déplacement du noyau  $i$  dans le mode  $j$  de vecteur de propagation  $\vec{q}$  (Cf. III.1). Cette dernière expression nous renseigne sur les conditions qu'il faut satisfaire pour que la section efficace soit la plus grande possible. En effet pour les phonons acoustiques de grande longueur d'onde qui nous intéressent, le vecteur déplacement peut être sorti de la sommation, d'où :

$$F_j(\vec{Q}) \approx \vec{Q} \cdot \vec{U}^j(\vec{q}) \cdot F(\vec{G})$$

$F(\vec{G})$  étant le facteur de structure associé à la réflexion de Bragg de vecteur de diffraction  $\vec{H} = \frac{\vec{G}}{2\pi}$  (Cf. Annexe IV.A) ; il est donc nécessaire travailler au voisinage d'une réflexion de Bragg intense et les phonons que l'on peut observer le mieux sont ceux dont la polarisation est colinéaire à  $\vec{Q}$  et donc approximativement colinéaire à  $\vec{G}$  pour les petites valeurs de  $q$ .

La précision de la méthode est fonction également de la résolution du spectromètre qui, pour une configuration donnée de l'appareil, dépend du point du réseau réciproque autour duquel est effectuée la mesure, du type de balayage choisi, du signe du transfert d'énergie (création ou annihilation du phonon) et enfin de la direction dans laquelle est réalisé ce balayage lorsqu'on travaille à  $v$  constante.

Nous nous sommes placés dans les conditions qui réalisent le meilleur compromis entre l'intensité de la réflexion et la qualité de la résolution.

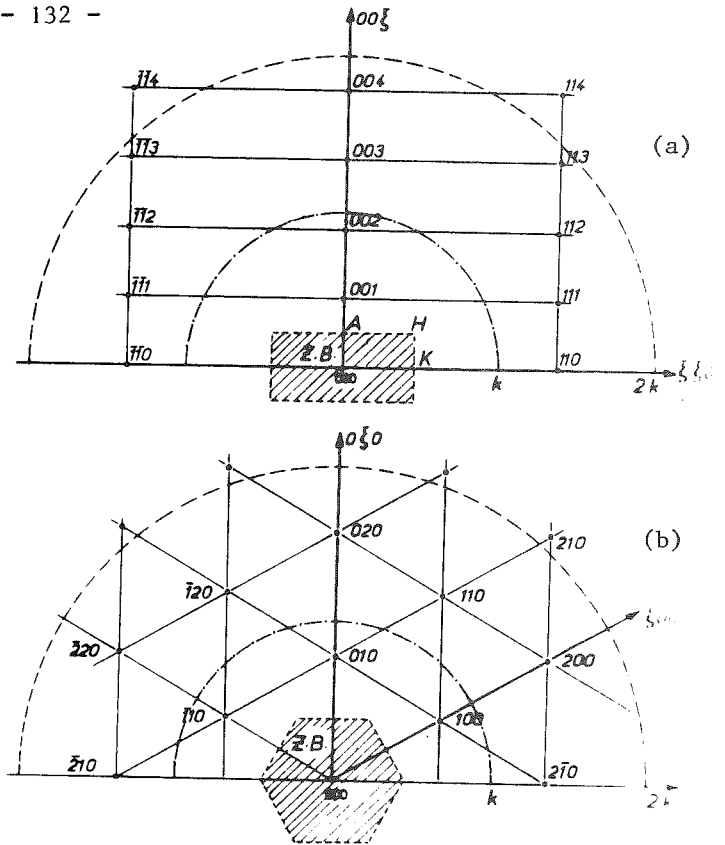
•

#### b.) Mesures

L'échantillon est enveloppé étroitement dans une feuille d'aluminium afin que les mesures soient encore possibles dans la phase anti-ferromagnétique. Cependant, le maintien assuré par cette technique n'est pas suffisant pour que l'échantillon, désintégré par un ou plusieurs changements de phases, puisse encore subir les manipulations nécessaires à une réorientation. Aussi, toutes les constantes élastiques ne pouvant être déterminées dans un même plan du réseau réciproque, nous avons dû utiliser deux monocristaux distincts, sélectionnés en fonction de leur taille (2 et 3 cm<sup>3</sup>) et de leur mosaïcité (0.45 et 0.3° respectivement ; 0.9 et 0.5° après transition). La température de transition du premier était de  $236 \pm 2$  K, ce qui correspond à un écart à la stoechiométrie  $\delta = 0.005$  et celle du second de  $154 \pm 2$  K ( $\delta = 0.023$ ). Nous avons travaillé sur le spectromètre I.N.3 de l'I.L.L.

La figure 10 représente les plans du réseau réciproque dans lesquels ont été effectuées les mesures.

Figure 10 : Plans du réseau réciproque dans lesquels ont été effectuées les mesures de diffusion inélastique : a) sur le cristal Ni<sub>0.995</sub>S ; b) sur le cristal Ni<sub>0.977</sub>S. Les surfaces hachurées représentent les sections de la zone de Brillouin.



Nous avons également rassemblé dans le tableau 3 les caractéristiques du balayage utilisé pour chaque branche acoustique. Le choix de celui-ci, dans lequel interviennent les facteurs signalés plus haut (résolution et section efficace), est limité aux noeuds de l'espace réciproque accessibles au spectromètre, c'est à dire grossièrement, ceux qui se trouvent à une distance de l'origine inférieure à  $2k$  ( $k$  étant maintenu constant dans tous les balayages).

	$\vec{G}$	$\vec{q}$	Mode	$\rho v_0^2$
Ni <sub>0.995</sub> S	110	00ξ	T.A.	$C_{44}$
	002	$\bar{\xi}\bar{\xi}0$	T.A.	$C_{44}$
	110	ξξ0	L.A.	$C_{11}$
	002	00ξ	L.A.	$C_{33}$
	110	45° entre 00ξ et ξξ0	approx. L.A. : $\frac{1}{4} \{ (C_{11} + C_{33} + 2C_{44}) \pm [(C_{11} - C_{33})^2 + 4(C_{13} + C_{44})^2]^{1/2} \}$ approx. T.A.:	
Ni <sub>0.977</sub> S	110	ξξ0	L.A.	$C_{11}$
	200	$\bar{\xi}00$	L.A.	$C_{11}$
	110	2ξξ0	T.A.	$C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$
	$\bar{1}10$	$\bar{\xi}\xi0$	T.A.	$C_{66}$

Tableau 3 : Caractéristiques de la diffusion inélastique dans les deux expériences ; les polarisation des modes étudiés sont contenues dans le plan de l'expérience.

$\rho$  est la masse volumique du composé et  $v_0$  la vitesse des ondes acoustiques dans la limite des grandes longueurs d'ondes. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Les chiffres entre parenthèses représentent les incertitudes qui nous paraissent compatibles avec la qualité des pics de phonons : elles sont obtenues en associant à chaque point expérimental  $(v, q)$  une plage d'incertitudes dont l'étendue est égale à la demi-largeur du pic à mi-hauteur, d'où l'on déduit les deux vitesses ( $v_0$ ) extrêmes qui permettent de définir une courbe de dispersion passant par toutes ces plages d'incertitudes (Figure 11).

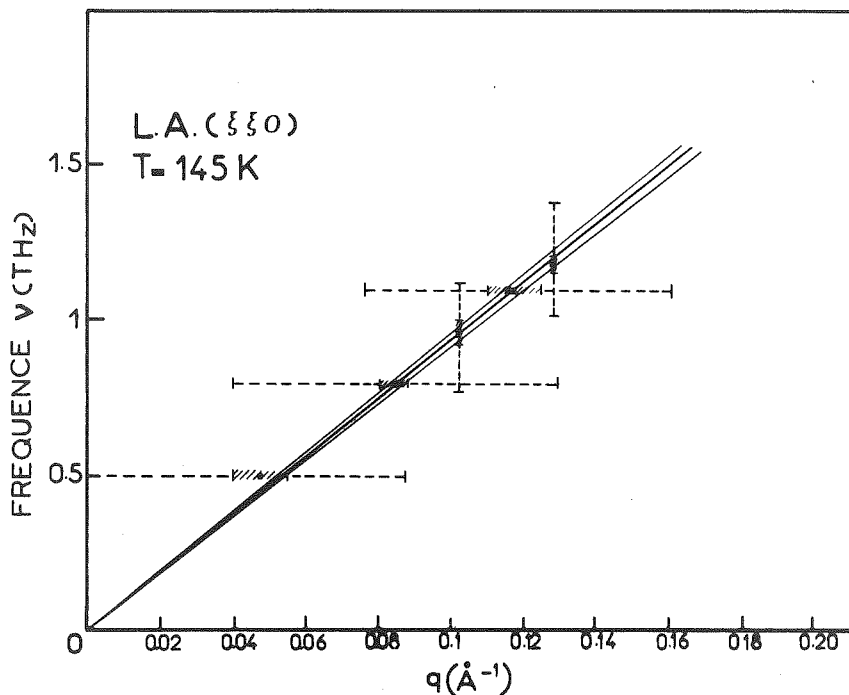


Figure 11 : Partie initiale d'une courbe de dispersion (L.A. ( $\xi\xi 0$ ) correspondant à  $C_{11}$ ). Chaque segment en pointillés représente le domaine exploré et chaque segment hachuré, la largeur du pic des phonons à mi-hauteur.

Cette estimation nous semble plus réaliste que celles que l'on déduit de la seule dispersion des points expérimentaux. Nous avons fait figurer également sur ce tableau les valeurs obtenues par Briggs et al. <sup>(11)</sup> et celles provenant des mesures aux ultra-sons. A l'examen de l'ensemble de ces résultats, nous remarquerons tout d'abord que la constante  $C_{44}$  subit, lors de la transition, une discontinuité dont l'amplitude est bien supérieure à l'incertitude des mesures (Figure 12) et qui se manifeste très nettement sur les pics de phonons (Figure 13).

Expérience	Neutrons										Nos mesures				Neutrons-BRIGGS et al. (11)	Ultra-sons
$\delta$	0.005										0.023				0.022 < $\delta$ < 0.029	0.045
$T_e$ (K)	236 $\pm$ 2 K										154 $\pm$ 2 K				160 > $T_e$ > 100 K	pas de transition
$T_e$ (K)	298	267	248	232	185	300	220	165	45	50	300	4	300 K			
$C_{11} \times 10^{-12}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	1.74(16)*	1.85(40)	1.96(40)	2.25(30)	2.40(30)	1.87(12)	1.85(8)	1.92(17)	1.86(8)	1.94(8)	1.39(7)		1.690(15)			
$C_{33}$	1.60(30)	1.80(25)	1.87(17)	1.75(25)	1.75(25)						1.88(39)					
$C_{44}$	0.21(2)	0.23(3)	0.24(3)	0.40(6)	0.42(8)						0.29(2)	0.42(2)	0.215(6)			
$C_{13}$			0.45(15)	0.50(20)							0.35(10)					
$C_{66}$						0.48(4)	0.39(2)	0.43(2)	0.52(2)	0.51(2)			0.363(14)			
** $C_{12}$						0.91(13)	1.07(8)	1.06(17)	0.81(8)	0.91(9)			0.964(30)			

Tableau 4 : Récapitulation des constantes élastiques mesurées dans Ni<sub>1- $\delta$</sub> S ; \* les chiffres entre parenthèses correspondent aux incertitudes (1.74(16)  $\equiv$  1.74  $\pm$  0.16) ; \*\* $C_{12} = C_{11} - 2C_{66}$ .

Figure 12 : Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  mesurées par diffraction neutronique :  $C_{11}$  (●) et  $C_{12}$  (▲) mesurées dans Ni 997S ;  $C_{11}$  (○) et  $C_{44}$  (◻) mesurées dans Ni 995S ;  $C_{11}$  (○),  $C_{12}$  (Δ) et  $C_{44}$  (◻) mesurées par ultra-sons dans Ni 955S ;  $C_{11}$  (●) et  $C_{44}$  (◻) mesurées par Briggs et al. (11). La courbe en double tirets (-.-) correspond à  $\frac{1}{C_{11}} \frac{dC_{11}}{dT} \approx -6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  au-dessus de 100 K (Cf. Texte p.136)

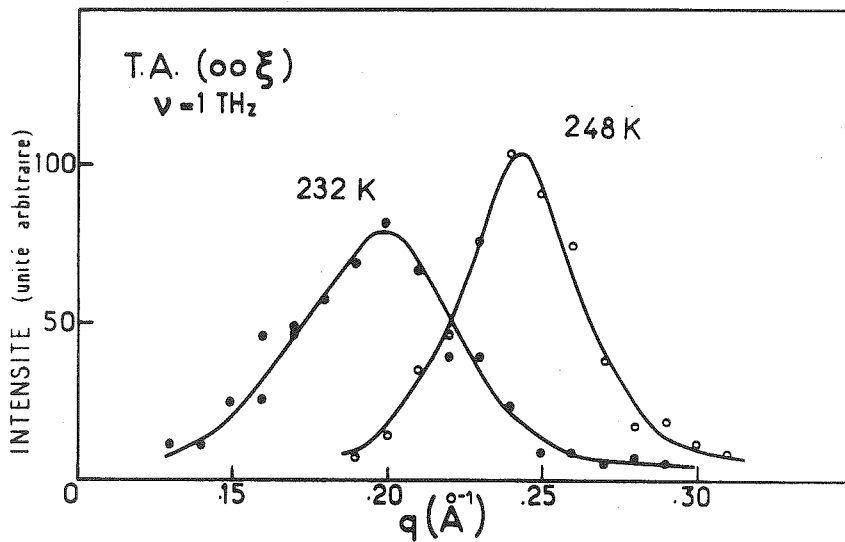
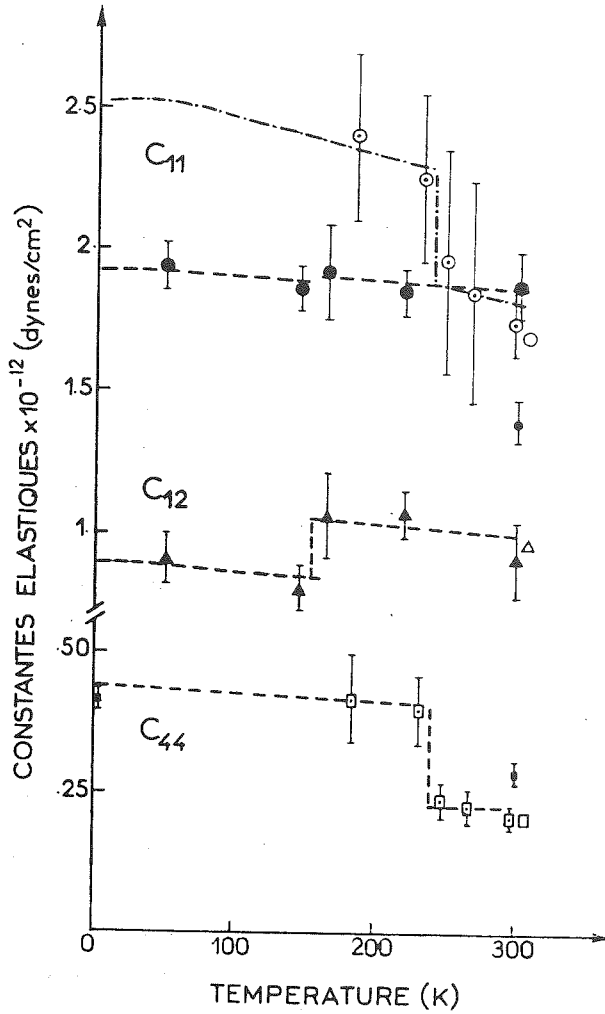


Figure 13 : Pics de diffusion des neutrons par les phonons transverses  $(00\xi)$  correspondant à  $C_{44}$  dans la phase H.T. (248 K) et dans la phase B.T. (232 K). Le balayage est à énergie constante ( $\nu = 10^{12} \text{ Hz}$ ).



Le changement de phase paraît également influencer  $C_{12}$  et  $C_{11}$ , mais nos résultats nous incitent à attribuer à cette dernière constante un comportement différent selon l'échantillon étudié : ceux relatifs à  $Ni_{0.995}S$  indiquent une discontinuité de l'ordre de 20 % à la température de transition alors que ceux relatifs à  $Ni_{0.977}S$  peuvent être interprétés sans discontinuité. A notre avis, le manque de précision des premières mesures ne suffit pas à mettre en cause cette discontinuité. En effet, nous avons représenté sur la figure 12 les variations thermiques qui correspondraient à un coefficient de température  $\frac{1}{C_{11}} \approx -6.10^{-4} K^{-1}$ , soit une valeur se situant parmi les plus grandes qu'on ait observées dans les matériaux hexagonaux ; or c'est une valeur encore trois fois supérieure qui donnerait le meilleur accord avec les points expérimentaux relevés sur le premier échantillon si nous ne faisons pas intervenir de discontinuité.

Cette solution est donc très improbable et nous jugeons plus raisonnable d'admettre que la discontinuité existe pour  $Ni_{0.995}S$ , alors qu'elle n'est pas sensible pour  $Ni_{0.977}S$  et, par conséquent, nous ferons la distinction entre les valeurs moyennes de  $C_{11}$  obtenues dans chaque échantillon, en ce qui concerne la phase B.T., soit :  $C_{11} = 2.3$  et  $1.9 \cdot 10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup>. Dans cette même phase, les résultats en notre possession permettent d'attribuer aux autres constantes élastiques les valeurs rassemblées dans le tableau 5.

Dans la phase H.T., l'influence de la composition et de la température se situe à l'intérieur du domaine d'incertitude de nos mesures, aussi nous avons retenu, pour chaque constante élastique, une valeur la plus probable.

$C_{ij} \times 10^{-12}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
Phase H.T.	1.80(10)	1.00(10)	0.40(15)	1.80(10)	0.22(1)
Phase B.T.	1.9 - 2.3	0.90(10)	0.50(20)	1.75(25)	0.41(5)

TABLEAU 5  
Constantes élastiques les plus probables dans les deux phases

Les incertitudes sont évaluées ici en tenant compte d'une influence possible de la composition et doivent être comprises plutôt comme indiquant le domaine dans lequel se situe chaque constante, dans l'intervalle de composition  $0 < \delta < 0.05$ . Faute de temps, nous n'avons pu faire de mesures suffisamment précises sur la constante  $C_{13}$ , aussi nous avons porté dans le tableau ci-dessus la moyenne de notre résultat et de celui de Briggs et al. Par contre, nous avons écarté leur valeur de  $C_{11}$  qui se situe largement à l'écart des nôtres.

## VI. DILATATION THERMIQUE ENTRE 5 K ET 300 K

### VI.1. Mesures

Nous avons mesuré la variation thermique des paramètres de maille, à l'aide de la diffraction des rayons X, sur l'appareil mis au point par F. Sayetat au Laboratoire des Rayons X (C.N.R.S.). Il s'agit d'un diffractomètre du type Seeman-Bohlin utilisant la radiation  $Cr K\alpha_1$  et un compteur Geiger qui couvre les angles de réflexions compris entre  $\theta = 3^\circ$  et  $87^\circ$ . L'échantillon pulvérisé est placé dans un cryostat permettant de réguler sa température entre 5 et 300 K <sup>(19)</sup>. Cet instrument peut détecter jusqu'à des variations relatives de distances interatomiques de  $10^{-5}$ . Dans notre cas, la sensibilité de l'appareil est limitée par le fait que le plus grand angle de réflexion ne dépasse pas  $70^\circ$  (104) et que le paramètre  $a$  n'intervient seul dans aucune des réflexions aux grands angles : (104), (202) [ $\theta \approx 62^\circ$ ], (004), [ $\theta \approx 59^\circ$ ].

En conséquence, la limite des variations relatives décelables se situe aux environs de  $6 \cdot 10^{-5}$  et  $4 \cdot 10^{-5}$  pour  $a$  et  $c$  respectivement.

Nous avons étudié quatre échantillons différents :  $Ni_{1.00}S$  et  $Ni_{0.969}S$ , correspondant aux deux limites du domaine d'existence de la phase B.T.,  $Ni_{0.966}S$  et  $Ni_{0.956}S$  ne présentant pas de transition.

Pour chacun, on a enregistré un diagramme de diffraction complet à température ambiante, à 90 K et à 5 K. Aux températures intermédiaires, on suit les déplacements des raies les plus utiles : (004), (202) et (104) (Figure 14) d'où sont déduits les paramètres  $a$  et  $c$ . Les valeurs absolues

de ceux-ci, à température ambiante, ont été ajustées pour correspondre aux valeurs que nous avons jugées les plus probables à la suite de nos mesures sur chambre à focalisation (Chap.II, § III.3).

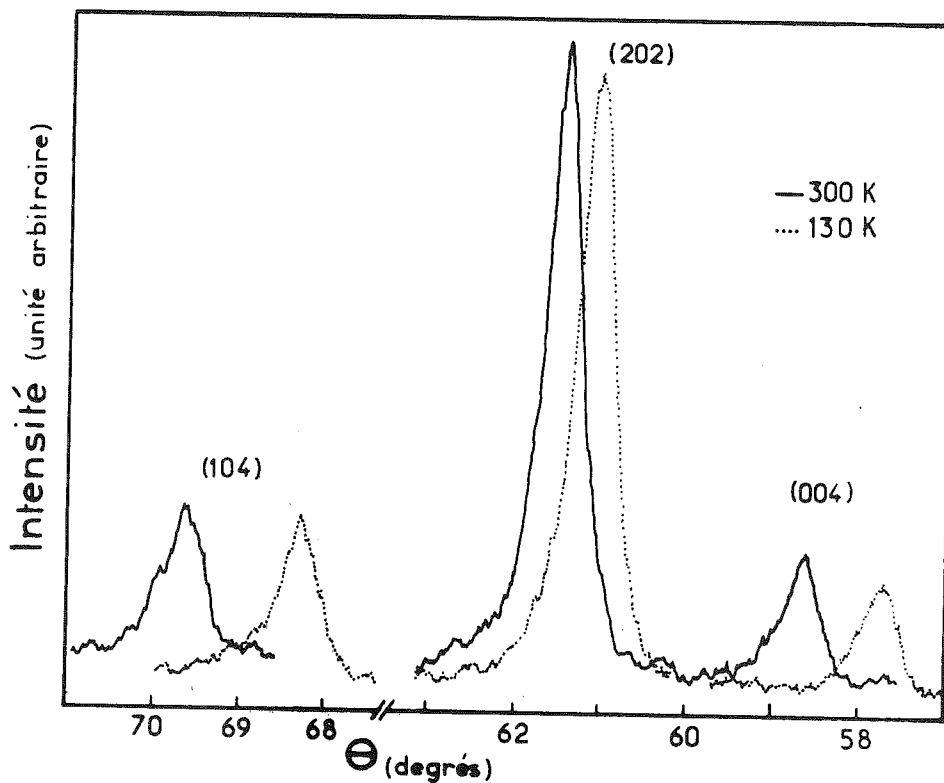


Figure 14 : Diagramme de diffraction de NiS au voisinage des trois raies aux plus grands angles, à 130 K (Phase B.T.) et 300 K (Phase H.T.).

Les figures 15 et 16 résument le comportement de  $c$  et  $a$  dans les trois premiers échantillons. L'échantillon  $Ni_{0.956}S$  se distingue nettement de ceux-ci par une perturbation de la structure NiAs qui se manifeste par un dédoublement des raies à fort indice  $l$  aux grands angles. La séparation des deux composantes d'une telle raie ne varie pas de façon notable avec la température. Le cas singulier de cet échantillon est discuté au chapitre II (§ III.3).

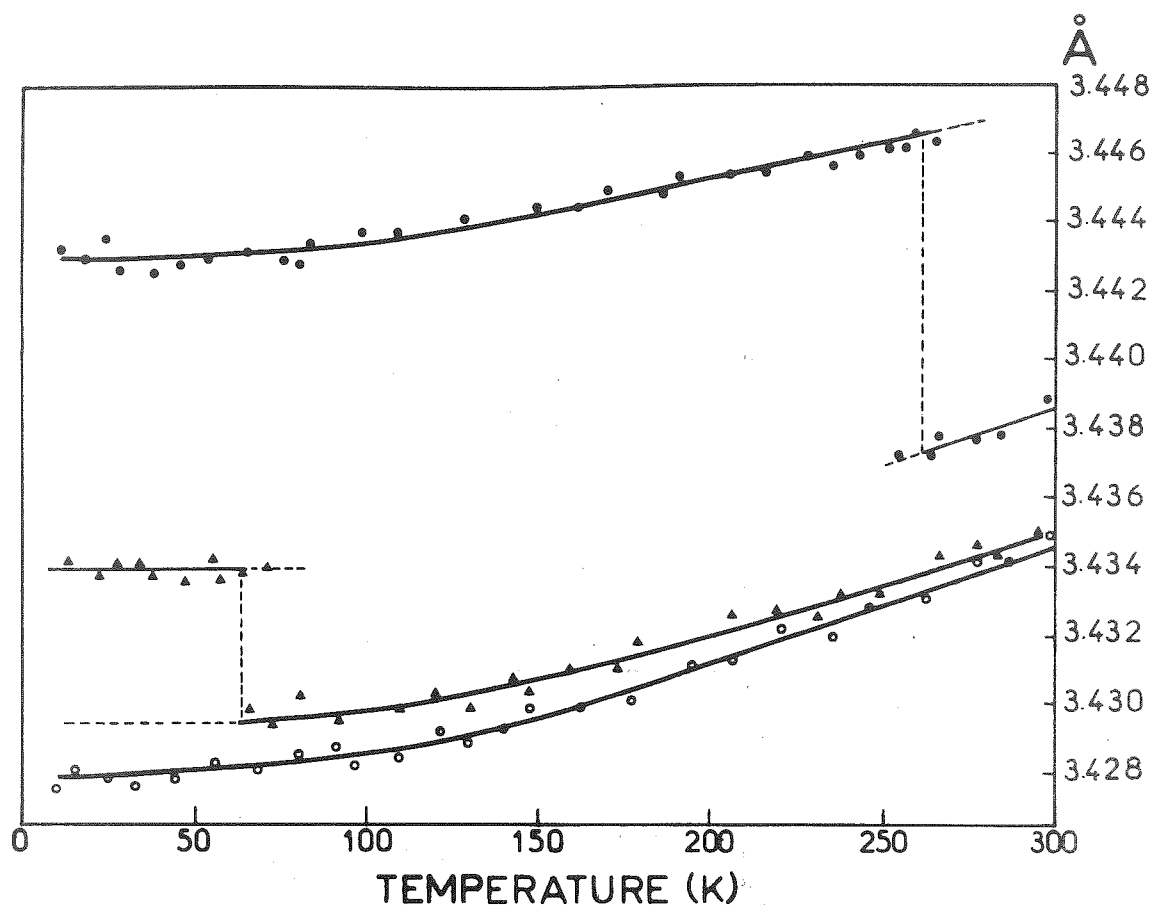


Figure 15 : Variation thermique du paramètre de réseau  $a$  dans  $Ni_{1.00}S$  ( $\bullet$ ),  $Ni_{.969}S$  ( $\blacktriangle$ ) et  $Ni_{.966}S$  ( $\circ$ ).

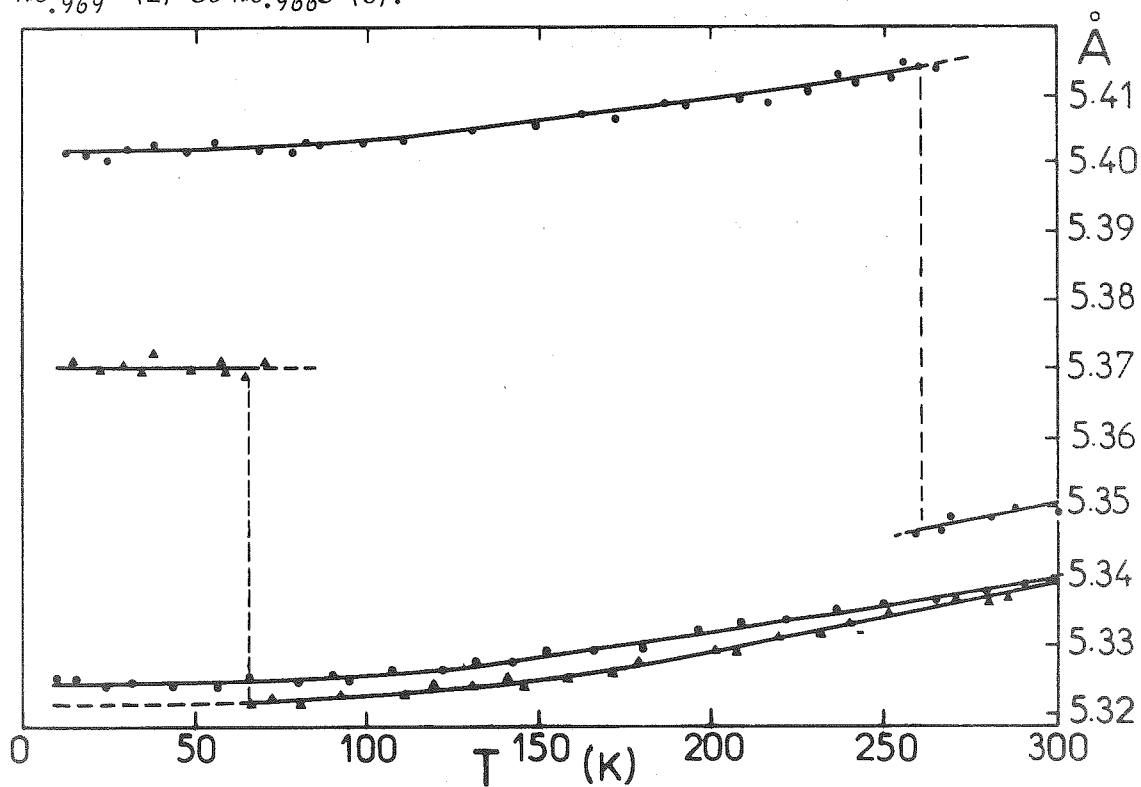


Figure 16 : Variation thermique du paramètre de réseau  $c$  dans  $Ni_{1.00}S$  ( $\bullet$ ),  $Ni_{.969}S$  ( $\blacktriangle$ ) et  $Ni_{.966}S$  ( $\circ$ ).

VI.2. Exploitation des mesures de paramètres de maille

Des courbes présentées sur les figures 15 et 16, nous avons tiré les coefficients de dilatation thermique  $\alpha_{//} = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$ , et  $\alpha_{\perp} = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$  qui sont portés sur la figure 17. La décroissance de  $\alpha$  au-dessous de 50 K est esquissée à titre indicatif seulement car la précision des mesures de paramètres n'est pas suffisante dans ce domaine.

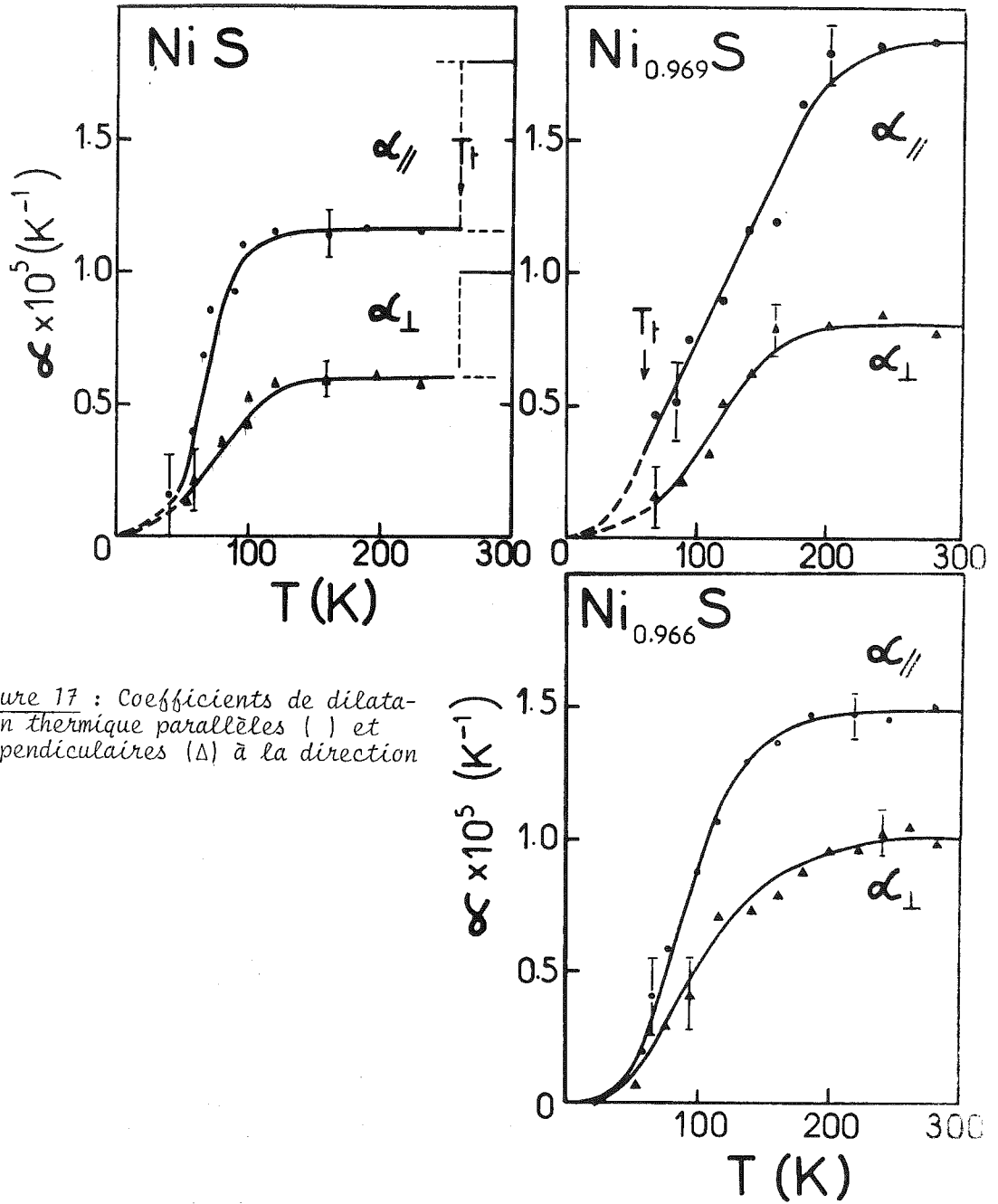


Figure 17 : Coefficients de dilatation thermique parallèles ( ) et perpendiculaires ( $\Delta$ ) à la direction  $\vec{c}$ .

A température ambiante, nous obtenons :

$$\text{pour } \delta = 0.00 \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{//} \approx 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{\perp} \approx 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \approx 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\text{pour } \delta = 0.031 \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{//} \approx 1.87 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{\perp} \approx 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha \approx 3.47 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\text{pour } \delta = 0.034 \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{//} \approx 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{\perp} \approx 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha \approx 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{array} \right.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles qu'on peut déduire des mesures de diffraction neutronique de Sparks et Komoto <sup>(20)</sup> :

$\alpha_{//} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\perp} \approx 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . L'accord est également assez bon avec les résultats que nous ont fournis des mesures d'élongations ; celles-ci ont été réalisées sur l'appareillage mis au point par R. Maury <sup>(21)</sup>. Sur le cristal de composition  $\text{Ni}_{0.995}\text{S}$  était appliquée une légère pression selon l'axe  $\vec{c}$  destinée à le maintenir au cours du changement de phase. Les élongations mesurées à l'aide de jauges de contraintes ont donné :  $\alpha_{//} = 1.88 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\perp} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Au-dessous de  $T_c$  et jusqu'à 190 K, ces mesures fournissent des valeurs sensiblement inchangées, mais nous pensons qu'elles ont alors été faussées par le fractionnement du cristal car les jauges de contraintes n'ont enregistré que le dixième de la dilatation associée normalement à la transition ; de plus après suppression de la contrainte uniaxiale, l'échantillon s'est désintégré et nous avons constaté que les jauges n'adhéraient plus qu'à une mince pellicule du cristal.

Dans la phase B.T., nous ne retiendrons donc que les valeurs de  $\alpha$  issues de nos mesures de diffraction ; ainsi, entre 150 K et 250 K pour  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  :

$$\begin{array}{l} \alpha_{//} = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{\perp} = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha = 2.35 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{array}$$

Ces valeurs sont confirmées par les expériences de diffraction neutronique (20) qui fournissent dans le même intervalle de température :  $\alpha_{//} \approx 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\perp} \approx 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Nous avons résumé l'ensemble de nos mesures des paramètres de maille dans le tableau 6 en nous limitant aux températures pour lesquelles ils sont particulièrement utiles.

T	5 K	$T_t^-$	$T_t^+$	300 K
Echantillon				
$\delta = 0$	5.4005	5.4135	5.3465	5.3505
	3.443	3.4469	3.4375	3.4387
$T_t = 260 \text{ K}$	1.5685	1.5705	1.5553	1.5560
	55.442	55.701	54.712	54.791
$\delta = 0.018$	5.3840	5.3920	5.3317	5.3444
	3.4388	3.4409	3.4339	3.4370
$T_t = 180 \text{ K}$	1.5657	1.5670	1.5527	1.5550
	55.138	55.287	54.447	54.675
$\delta = 0.031$	5.3685	5.369	5.320	5.339
	3.4344	3.4345	3.430	3.4350
$T_t = 60 \text{ K}$	1.5631	1.5632	1.5510	1.5543
	54.838	54.847	54.204	54.556
$\delta = 0.034$	5.323			5.339
	3.4277			3.4345
pas de transition	1.5529			1.5545
	54.162			54.540

TABLEAU 6 :  $T_t^+$  et  $T_t^-$  correspondent aux températures immédiatement supérieures (phase H.T.) et inférieures (phase B.T.) à la température de transition. Pour un échantillon et une température donnés, chaque colonne de quatre chiffres fournit  $c$  et  $a$  (Å), le rapport  $c/a$  et le volume de la maille  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$  (Å<sup>3</sup>).

Les valeurs que nous avons reportées pour l'échantillon  $\text{Ni}_{0.982}\text{S}$  résultent de :

a) La mesure aux rayons X sur chambre à focalisation (Chap. II § III.3) des paramètres  $a$  et  $c$  à température ambiante.

b) La mesure, par diffraction des neutrons de longueur d'onde  $4.8 \text{ \AA}$  (Cf. Chap. IV § II.2), des paramètres à 50 K, 160 K, 200 K et 300 K. La mesure a) servant de référence, permet d'étalonner le spectromètre D.7.

c) L'extrapolation à 5 K et  $T_t = 180 \text{ K}$  à l'aide des courbes de dilatation thermique relatives à  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  ou  $\text{Ni}_{0.969}\text{S}$  selon qu'on se situe dans la phase B.T. ou H.T.

## VII. DISCUSSION

Nous montrerons tout d'abord que les résultats rapportés dans ce chapitre, complétés par des renseignements provenant d'autres sources, constituent un ensemble remarquablement cohérent d'où découlent des informations nouvelles concernant la dynamique du réseau et le mécanisme de la transition. Nous évaluerons ensuite les contributions respectives du réseau, des électrons et du magnétisme à l'entropie et au saut de chaleur spécifique à la transition.

Enfin, nous montrerons quels mécanismes expliquent que les propriétés du réseau soient considérablement modifiées, et de façon anisotrope, d'une phase à l'autre.

### VII.1. Confrontation de l'ensemble des résultats relatifs aux propriétés élastiques, dynamiques et thermiques de $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$

#### a) Constantes élastiques et température de Debye

La température de Debye est reliée aux vitesses de propagation  $v_i$  des vibrations de grande longueur d'onde, par l'intégrale :



$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left\{ \frac{V_0}{9} \sum_{l=1}^3 \iint \frac{d\Omega}{v_l^3} \right\}$$

où  $V_0$  représente le volume atomique  $\frac{V}{N}$ ,  $d\Omega$  l'élément d'angle solide et  $v_1, v_2, v_3$  les vitesses des deux ondes transverses et de l'onde longitudinale dans la direction correspondante. Après intégration (22), on peut faire apparaître explicitement la relation entre  $\Theta_D$  et les constantes élastiques. Dans le cas de matériaux hexagonaux, cette relation est relativement complexe (23). En l'appliquant aux valeurs des constantes élastiques déterminées dans la phase H.T. (Cf. § V.2.b), nous obtenons :

$$\Theta_D = 355 \pm 13 \text{ K}$$

résultat qui est en très bon accord avec ceux obtenus par les mesures de chaleur spécifique.

Dans la phase B.T., le calcul de  $\Theta_D$  fournit :

$$\begin{aligned} \Theta_D &= 423 \pm 20 \text{ K pour } C_{11} = 1.90 \pm 0.1 \cdot 10^{12} \text{ dynes/cm}^2 \text{ et} \\ \Theta_D &= 452 \pm 20 \text{ K pour } C_{11} = 2.30 \pm 0.1 \cdot 10^{12} \text{ dynes/cm}^2 \end{aligned}$$

et nous retrouvons bien une augmentation de la température caractéristique qui est du même ordre que celle mise en évidence dans les mesures de chaleur spécifique et qui apparaît ici comme provenant principalement de l'augmentation de  $C_{44}$  ; en effet, celle-ci seule suffit à augmenter  $\Theta_D$  de 50 K.

Ces calculs montrent également que les températures caractéristiques évaluées par Ohtani et al. (5) sont absolument incompatibles avec les constantes élastiques.

#### b) Constantes élastiques et compressibilité

Les compressibilités hydrostatiques linéaire et volumique sont reliées aux constantes élastiques par les relations suivantes (24) :

$$\beta_{//} = -\frac{1}{c} \frac{dc}{dp} = \frac{(C_{11} + C_{12}) - 2 C_{13}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2 C_{13}^2}$$

$$\beta_{\perp} = -\frac{1}{a} \frac{da}{dP} = \frac{C_{33} - C_{13}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2 C_{13}^2}$$

$$\beta = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dP} = \beta_{//} + 2 \beta_{\perp}$$

Nous en déduisons alors, dans la phase H.T. :

$$\beta_{//} = 0.41 \pm 0.04 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta_{\perp} = 0.29 \pm 0.02 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta = 0.99 \pm 0.07 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne.}$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues à partir de mesures d'élongation par Anzai et Ozawa <sup>(25)</sup> au-delà de 4 kbar, soit :

$$\beta_{//} = 0.406 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta_{\perp} = 0.279 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta = 0.964 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne.}$$

En-deçà de 4 kbar, ces auteurs enregistrent une variation non linéaire des paramètres  $a$  et  $c$  surtout, qui ne correspond pas à une diminution de la compressibilité lorsque la pression augmente, mais certainement à une modification des contraintes internes au cristal. Nous avons également observé cet effet en appliquant une faible contrainte uniaxiale (<100 bar) selon l'axe  $\vec{c}$  : les déformations enregistrées sont alors environ quatre fois plus grandes que celles attendues.

Dans la phase B.T., les constantes élastiques mesurées impliquent les compressibilités suivantes :

$$\beta_{//} = 0.43 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta_{\perp} = 0.245 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta = 0.92 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

lorsqu'on prend  $C_{11} = 2.3 \cdot 10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup> et :

$$\beta_{//} = 0.41 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta_{\perp} = 0.284 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

$$\beta = 0.98 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

lorsqu'on prend  $C_{11} = 1.9 \cdot 10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup>.

Il n'apparaît donc pas de variation sensible des compressibilités d'une phase à l'autre, contrairement à ce qu'avaient estimé Smith et Sparks <sup>(26)</sup> à partir de mesures des paramètres du réseau sous pression très imprécises.

### c) Dilatation thermique dans l'approximation quasi-harmonique

Dans cette approximation, l'effet des interactions anharmoniques est simulé en traitant les vibrations comme si elles étaient harmoniques, mais leur fréquence dépendant du volume, dans un corps isotrope, ou plus généralement des déformations  $e_{ij}$ . Dans le premier cas, le traitement thermodynamique montre <sup>(27)</sup> que :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{3N} \gamma_i C_i \quad (10)$$

où  $S$  est l'entropie du système et  $C_i$  la contribution de l'un des  $3N$  modes  $i$  à la chaleur spécifique :

$$C_V = \sum_{i=1}^{3N} C_i.$$

Le terme  $\gamma_i$  mesure l'influence du volume sur la fréquence de chaque mode :

$$\gamma_i = - \frac{d \text{Log } \nu_i}{d \text{Log } V}$$

L'effet global des interactions anharmoniques peut alors être exprimé par une moyenne pondérée des  $\gamma_i$  :

$$\gamma = \frac{V}{C_V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\sum_{i=1}^{3N} \gamma_i C_i}{C_V} \quad (11)$$

d'où il résulte que  $\alpha = \frac{\gamma \beta}{V} \cdot C_V$ . (12)

Le paramètre  $\gamma$  étant connu sous le nom de constante de Gruneisen.

Dans le cas d'un matériau hexagonal, la prise en compte de l'anisotropie du réseau conduit aux relations :

$$\alpha_{\perp} = \left\{ \frac{C_{33} \gamma_{\perp} - C_{13} \gamma_{//}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2} \right\} \frac{C_V}{V} = \left\{ \frac{C_{33} \gamma_{\perp} - C_{13} \gamma_{//}}{C_{33} - C_{13}} \right\} \beta_{\perp} \frac{C_V}{V} \quad (12')$$

$$\alpha_{//} = \left\{ \frac{(C_{11} + C_{12}) \gamma_{//} - 2C_{13} \gamma_{\perp}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2} \right\} \frac{C_V}{V} = \left\{ \frac{(C_{11} + C_{12}) \gamma_{//} - 2C_{13} \gamma_{\perp}}{(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}} \right\} \beta_{//} \frac{C_V}{V}$$

Les variations des coefficients de dilatation, déduites de nos mesures de paramètres de réseau entre 5 et 300 K, sont portées sur la figure 17 (§ VI.2).

Nous en avons tiré les constantes de Gruneisen :

$$\gamma_{//} = \frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial S}{\partial \log c} \right)_{a,T} = \{ C_{33} \alpha_{//} + 2 C_{13} \alpha_{\perp} \} \frac{V}{C_V}$$

$$\gamma_{\perp} = \frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial S}{\partial \log a} \right)_{c,T} = \{ (C_{11} + C_{12}) \alpha_{\perp} + C_{13} \alpha_{//} \} \frac{V}{C_V} \text{ et}$$

$$\gamma = \frac{2\{C_{33} - C_{13}\} \gamma_{\perp} + \{(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}\} \gamma_{//}}{(C_{11} + C_{12}) + 2C_{33} - 4C_{13}}$$

en utilisant les constantes élastiques et les chaleurs spécifiques déterminées plus haut (§ V.2.b et II.3). Nos résultats sont représentés sur la figure 18.

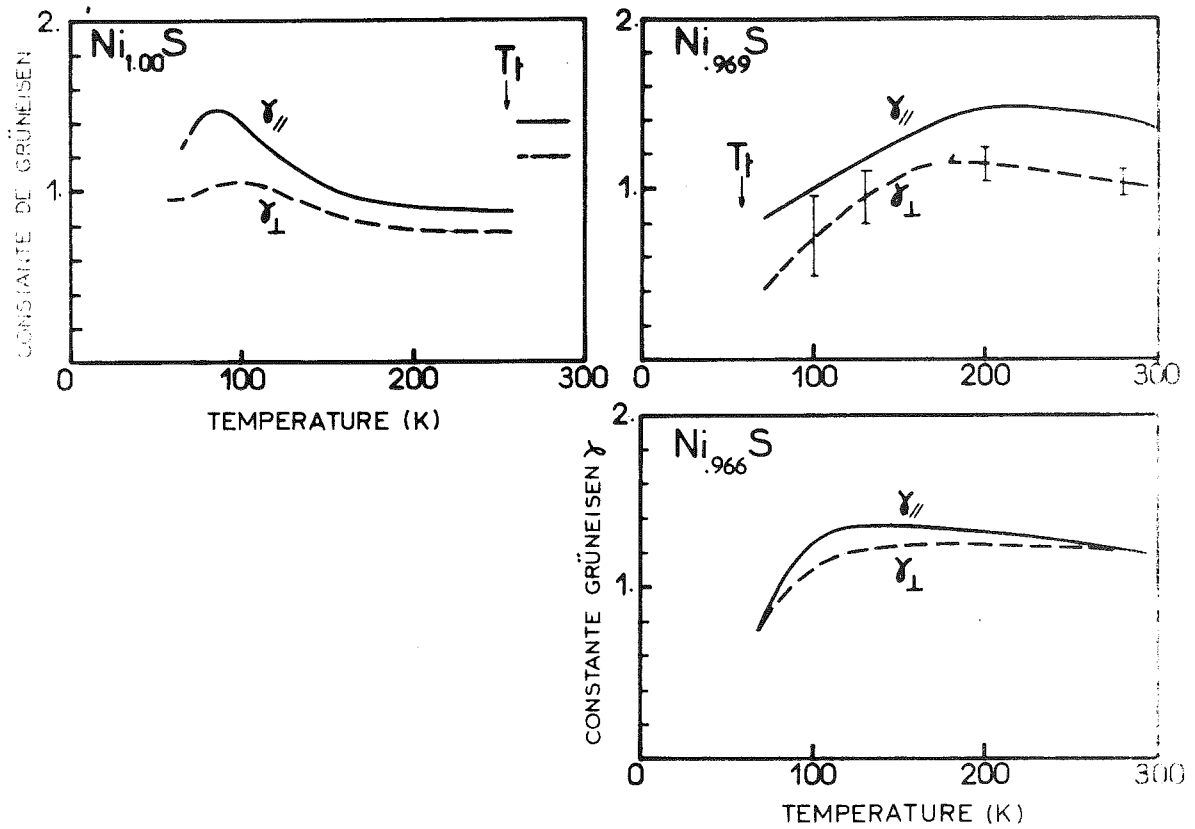


Figure 18 : Constantes de Grüneisen en fonction de la température.

Nous n'avons pas porté de valeurs correspondant aux températures inférieures à 60 K car la précision de nos mesures de paramètres dans ce domaine n'est pas suffisante. C'est malheureusement dans cette gamme de températures que l'on peut observer des effets d'origine électronique.

Le comportement de la dilatation thermique appelle quelques remarques :

a- Comme la compressibilité, elle est nettement plus grande selon  $\vec{c}$  que selon  $\vec{a}$ , ce qui montre que les forces de répulsion interatomiques sont plus faibles en moyenne selon la direction de l'axe  $\vec{c}$ . Ceci s'explique mal si l'on suppose que dilatation thermique et compressibilité sont principalement déterminées par le réseau des atomes de Soufre et que les potentiels de répulsions interatomiques sont de symétrie sphé-

rique (comme le potentiel de Lennard-Jones). En effet la dilatation perpendiculaire  $\alpha_{\perp}$  devrait alors être supérieure à  $\alpha_{\parallel}$  lorsque  $c/a < 1.63$ , et c'est effectivement ce que l'on observe en comparant les dilatations thermiques des métaux hexagonaux Zn, Mg, Be, etc. (28).

Il faut donc admettre que les interactions entre atomes de Nickel sont au-moins aussi importants, en la matière, que les interactions S-S.

La relative faiblesse des forces répulsives dans la direction  $\vec{c}$  est alors encore plus remarquable si l'on observe que les distances Ni-Ni sont beaucoup plus courtes ( $\approx 2.68 \text{ \AA}$ ) dans cette direction que dans le plan de base ( $\approx 3.44 \text{ \AA}$ ). Une autre particularité des forces interatomiques dans  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  réside dans la faiblesse des résistances aux cisaillements perpendiculaires à  $\vec{c}$  qui se traduit par un clivage aisé et une propagation très facile des ondes transversales dans cette direction.

Nous pensons que l'interprétation de ces phénomènes doit être recherchée dans la structure électronique du composé et les calculs de bandes de Mattheiss (29) fournissent des résultats allant dans ce sens. Mattheiss trouve en effet que les fonctions d'ondes électroniques de type d s'annulent à mi-distance des atomes de Nickel dans la direction  $\vec{c}$  lorsqu'elles correspondent à des énergies proches du niveau de Fermi.

b- En ce qui concerne les constantes de Gruneisen  $\gamma_{\parallel}$  et  $\gamma_{\perp}$ , on observe très généralement (29) qu'aux températures supérieures à  $\theta_D$ , la plus grande correspond à la direction dans laquelle les forces de liaisons sont les plus grandes. On peut donc s'attendre à ce qu'au-delà de 400 K environ,  $\gamma_{\perp}$  devienne supérieur à  $\gamma_{\parallel}$  et l'on constate effectivement cette tendance dans nos résultats.

A plus basse température, par contre, la pondération des contributions à la chaleur spécifique  $C_{\perp}$  (Cf. relation 11) prend d'avantage d'importance, or celles-ci sont plus grandes pour les modes transverses et, parmi ces modes, plus grandes pour les ondes transverses se propageant selon  $\vec{c}$  que pour celles se propageant perpendiculairement à  $\vec{c}$ .

Si nous notons  $C^{zx}$  les contributions de premières (correspondant à  $C_{44}$ ) et  $C^{xy}$  les contributions des secondes (associées à  $C_{66}$ ), on a donc :

$$C^{zx} > C^{xy}$$

En outre (30)  $\gamma_{//} \gg \gamma_{\perp}$  pour les modes T.A. se propageant selon  $\vec{c}$  et que nous notons (zx) et :

$\gamma_{//} \ll \gamma_{\perp}$  pour les modes T.A. se propageant perpendiculairement à  $\vec{c}$  et que nous notons (xy).

En conséquence, d'après (11) :

$$\begin{aligned} \gamma_{//} &\# \gamma_{//}^{zx} C^{zx} \\ \gamma_{\perp} &\# \gamma_{\perp}^{xy} C^{xy} \end{aligned}$$

On conçoit ainsi que  $\gamma_{//}$  puisse être supérieur à  $\gamma_{\perp}$ , même si  $\gamma_{\perp}^{xy}$  est légèrement supérieur à  $\gamma_{//}^{zx}$ , du fait d'une pondération plus favorable.

d) Influence comparée de la pression et des défauts lacunaires sur la température de transition

L'application d'une pression hydrostatique, comme l'introduction de lacunes de Nickel, a pour effet de diminuer la température de la transition (31,4) et finalement de la faire disparaître lorsqu'elle atteint environ 20 kbar.

Les résultats que nous avons rassemblés sur les propriétés élastiques et thermiques de  $Ni_{1-\delta}S$  permettent de montrer que la pression hydrostatique et les lacunes conduisent sensiblement au même rapport  $c/a$  à une température de transition donnée, alors que la contraction du réseau induite par la pression est bien supérieure à celle provoquée par les lacunes.

Pour cela, nous utilisons la relation entre la pression et la température de transition déduite expérimentalement par Mc Whan et al. (4). Leurs mesures ont été effectuées sur deux échantillons dont la température à  $P = 0$  était de 230 K et 210 K. Il semble, au vu de ces deux séries de mesures et des résultats antérieurs de Anzai et Ozawa (31), que la décroissance initiale de  $T_t$  soit de 7K/kbar environ et qu'elle s'accélère au-delà de 15 kbar pour conduire finalement à la disparition de la transition à

$P \approx 20$  kbar dans les deux échantillons. Nous supposons que l'on peut attribuer le même comportement à un échantillon dont la température de transition est de 260 K, ce qui nous fournit la relation  $T_t(P)$  représentée sur la figure 19.

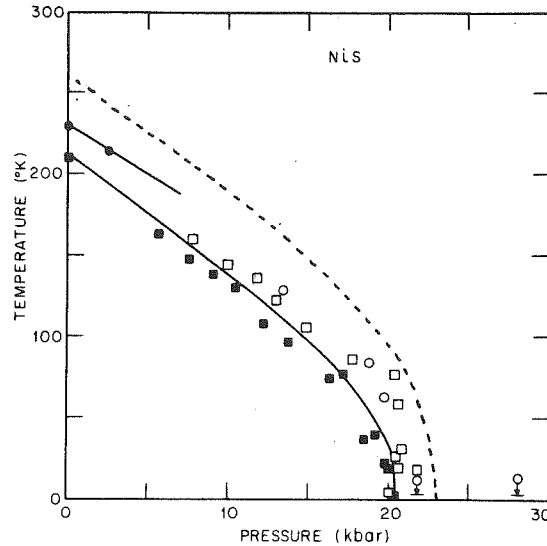


Figure 19 : Diagramme de phases Pression-Température pour  $Ni_{1-\delta}S$ , d'après Mc Whan et al. (4). Les cercles correspondent à un échantillon dont la température de transition à  $P = 0$  était de 230 K, les carrés correspondent à  $T_t = 210$  K. Les symboles sont vides ou pleins selon que la transition est franchie en augmentant ou diminuant la température (ou la pression). La courbe en pointillés représente le comportement extrapolé d'un échantillon stoechiométrique ( $T_t = 265$  K).

Nous calculons ensuite, pour chaque couple  $(P, T_t)$ , les paramètres du réseau déduits de leur valeur à  $(P = 0, T_t = 260$  K) tirée du tableau 6 et de leur comportement en fonction de la température et de la pression.

Par exemple, nous avons :

$$\frac{\delta c}{c} = \alpha_{//} \delta T - \beta_{//} \delta P \quad (13)$$

Nous utilisons les compressibilités déterminées au paragraphe 1.b soit :

$$\begin{aligned} \text{Dans la phase H.T. : } \beta_{//} &= 0.41 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \\ \beta_{\perp} &= 0.29 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dans la phase B.T. : } \beta_{//} &= 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \\ \beta_{\perp} &= 0.265 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \end{aligned}$$



Ces deux dernières valeurs correspondant à la moyenne des compressibilités calculées avec  $C_{11} = 2.3 \cdot 10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup> et  $C_{11} = 1.9 \cdot 10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup>.

Les coefficients de dilatation thermique sont ceux portés sur la figure 17. Pour décrire le comportement de la phase H.T., nous avons utilisé également la moyenne des coefficients mesurés sur les échantillons Ni<sub>0.969</sub>S et Ni<sub>0.966</sub>S. Signalons que, au-dessus de 150 K, l'influence de la température sur les paramètres du réseau est de 4 à 6 fois plus faible que celle de la pression et qu'elle diminue ensuite jusqu'à zéro. Aussi la précision des valeurs de  $\alpha$  n'est-elle pas ici cruciale.

Les relations 13 nous indiquent alors quels doivent être les paramètres  $a$  et  $c$  au voisinage immédiat de la transition dans un échantillon stoechiométrique subissant une pression telle que sa température de transition soit  $260 \text{ K} > T_t > 0 \text{ K}$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 20 et confrontés aux couples  $\{a\}_{T_t^+}, T_t^+\}$  et  $\{c\}_{T_t^-}, T_t^-\}$  qui résultent de la contraction du réseau due aux lacunes (Cf. Tableau 6).

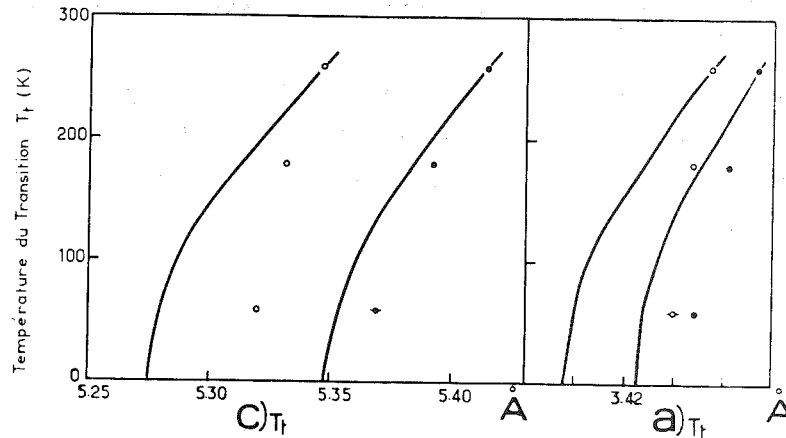


Figure 20 : Relation entre la température de transition  $T_t$  et les paramètres de réseau mesurés au voisinage de  $T_t$  dans des échantillons de différentes compositions (à  $T_t^+$  dans la phase H.T. (o) et à  $T_t^-$  dans la phase B.T. (●)). Les courbes représentent les variations calculées dans le cas où la diminution de  $T_t$  est due à la pression.

Cette confrontation fait apparaître nettement qu'un même abaissement de la température de transition nécessite une contraction plus importante du réseau lorsque celle-ci est provoquée par la pression plutôt que par la non-stoechiométrie.

Par contre, les deux processus aboutissent à des rapports  $c/a)_{T_t}$  très voisins (Figure 21). Ceci montre que ce paramètre joue un rôle plus déterminant que le volume, par exemple, dans le bilan d'énergie libre entre les deux phases.

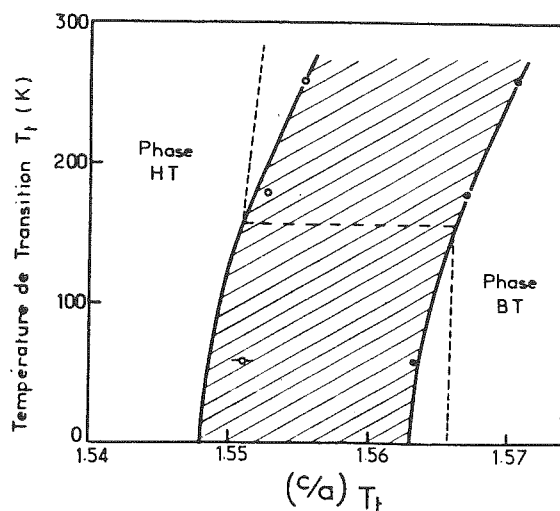


Figure 21 : Variation de la température de transition  $T_t$  en fonction du rapport  $c/a$  à  $T_t$  sous l'effet de la non-stoechiométrie (points) ou de la pression (courbes). La ligne en pointillés représente l'évolution du rapport  $c/a$  en fonction de la température pour un échantillon dont  $T_t \approx 160$  K.

Nous prévoyons donc que si l'on augmente le rapport  $c/a$ , en appliquant une pression uniaxiale selon  $a$  par exemple, on doit décaler la transition vers les hautes températures. Nous avons tenté de réaliser ce type d'expérience, malheureusement la fragilité de ce composé est telle que les échantillons se brisent avant que l'on puisse atteindre une pression suffisante.

#### e) Ordre de la transition

La discontinuité de volume, l'hystérésis thermique, la forme de l'anomalie de chaleur spécifique, et en particulier, le fait qu'elle soit constituée d'une multitude d'anomalies très étroites, nous indiquent que la transition est du premier ordre. Et ceci ne fait plus de doutes lorsqu'on examine son déplacement vers les basses températures sous l'effet de la pression hydrostatique. En effet, ce déplacement est bien décrit par la relation de Clausius-Clapeyron qui, au voisinage de  $T_t \approx 265$  K, nous fournit  $\frac{dT_t}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \approx -8.3$  K/kbar, alors qu'expérimentalement (31,4), on obtient en-

viron  $7 \pm 0.5$  K/kbar. Nous pouvons également utiliser cette relation à d'autres températures en utilisant les valeurs de  $\Delta S$  déterminées au § II.2 c'est à dire  $\Delta S \approx 1.9 \cdot 10^{-2} T_t$ . On obtient alors des variations de  $T_t$  en fonction de la pression qui sont très semblables à celle mesurées par Mc Whan (Figure 22) ; on remarque cependant que la limite d'existence de la phase B.T. se situerait vers 25 kbars au lieu de  $\approx 22$  kbars. Cette différence minime résulte du fait que la relation de Clausius-Clapeyron ne peut décrire qu'assez grossièrement un solide anisotrope, en particulier elle ne tient pas compte de la variation du rapport  $c/a$  dont l'influence est non négligeable (Cf. § d.).

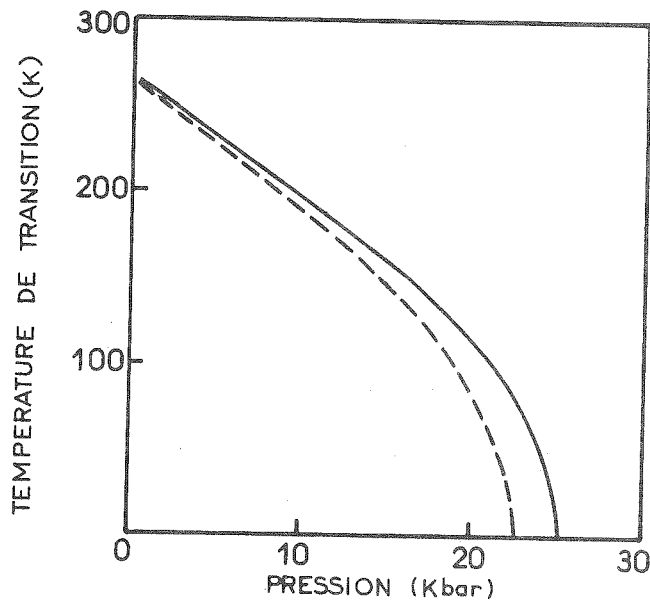


Figure 22 : Variation de la température de transition  $T_t$  en fonction de la pression. La courbe en pointillés est déduite des mesures de Mc Whan et al. (4) (Cf. figure 19) ; la courbe en trait plein est déduite de la relation de Clausius-Clapeyron.

#### VII.2. Les contributions à l'entropie de la transition $\Delta S$ et au saut de chaleur spécifique $\Delta C_v$

Nous disposons, parmi les résultats rassemblés dans ce chapitre, d'informations suffisamment nombreuses et cohérentes pour que l'on puisse affirmer que le passage de la phase B.T. à la phase H.T. s'accompagne d'un "amollissement" du réseau, et donc d'une augmentation de son entropie. Rappelons que nous avons vu les manifestations de cet "amollissement" dans la chaleur spécifique (III.3), dans les constantes élastiques (V.2.b), dans les spectres de phonons (III.2) et dans le facteur de Debye-Waller (IV).

Nous savons également que les deux phases ont des propriétés électroniques différentes et, en particulier, que la densité d'états au niveau de Fermi est considérablement plus élevée dans la phase H.T. (II.3) et donc, la contribution électronique à l'entropie également.

Pour évaluer ces contributions du réseau et des électrons, nous admettons que les propriétés de la phase métallique dépendent peu de la teneur en lacunes, de sorte que les caractéristiques déterminées à basse température dans les échantillons ne présentant pas de transition peuvent être également appliquées à la phase H.T. des échantillons qui présentent une transition.

a) Entropie de la transition

La contribution des électrons à l'entropie de la transition est représentée par  $\Delta S_{el} = \Delta\gamma \cdot T_t$ .  $\Delta\gamma$  étant la différence des coefficients de chaleur spécifique des deux phases. La valeur moyenne de  $\gamma$  dans la phase B.T. est  $0.7 \text{ mJ/mole.K}^2$  et dans la phase H.T.  $6 \text{ mJ/mole.K}^2$ , d'où :

$$\Delta S_{el} = 5.3 \cdot 10^{-3} T_t \text{ J/mole K, soit :}$$

$$\Delta S_{el} = 1.4 \pm 0.1 \text{ J/mole à } T_t = 265 \text{ K, et :}$$

$$\Delta S_{el} = 0.32 \pm 0.02 \text{ J/mole à } T_t = 60 \text{ K.}$$

C'est à dire que la contribution électronique ne participe que pour un tiers environ à l'entropie de la transition.

Pour évaluer la contribution du réseau  $\Delta S_{rés}$  nous utilisons le fait qu'elle correspond à la différence des entropies des deux phases à  $T_t$ , soit :

$$\Delta S_{rés} = \frac{\Delta H_{rés}}{T_t} = \int_0^{T_t} \frac{C_{P_{rés}}^{H.T.}}{T} dT - \int_0^{T_t} \frac{C_{P_{rés}}^{B.T.}}{T} dT \quad (14)$$

$C_{P_{rés}}^{H.T.}$  et  $C_{P_{rés}}^{B.T.}$  représentant les contributions du réseau aux chaleurs spécifiques des phases H.T. et B.T. respectivement.

Nous estimerons ces contributions en faisant appel à l'approximation de Debye. On écrit donc :

$$\int_0^{T_t} \frac{C_{P_{rés}}}{T} dT \approx \int_0^{T_t} \frac{C_V}{T} dT + \int_0^{T_t} \frac{C_{PV}}{T} dT \quad (15)$$

en notant  $C_{pv}$  la correction ( $C_p - C_v$ ) qui, dans un matériau hexagonal, peut s'exprimer sous la forme (32) :

$$C_{pv} = T \cdot V \{ 2\alpha_{\perp}^2 (C_{11} + C_{12}) + 4 \alpha_{//} \alpha_{\perp} C_{13} + \alpha_{//}^2 C_{33} \}$$

Les intégrales  $\int_0^{T_t} \frac{C_V}{T} dT = S_{Debye}^{C_V}(T_t)$  sont données dans les tables (33).

Nous avons donc évalué les corrections  $C_{pv}$  en utilisant les valeurs des coefficients de dilatation thermique et des constantes élastiques déterminées plus haut (§ V et VI). Nous obtenons pour le composé stoechiométrique ( $T_t \approx 265$  K) :

$$\int_0^{T_t} \frac{C_{PV}}{T} dT = s_{pv}^{H.T.}(T_t) \approx 0.265 \text{ J/mole.K, et :}$$

$$s_{pv}^{B.T.}(T_t) \approx 0.173 \text{ J/mole.K, d'où :}$$

$$\Delta S_{rés}(T_t) \approx S_{Debye}^{H.T.}(T_t) - S_{Debye}^{B.T.}(T_t) + 0.09 \text{ J/mole.K.}$$

Finalement, nous introduisons dans les entropies de Debye les températures caractéristiques les plus probables (Cf. § II), soit :

$$\Theta_D^{H.T.} = 340 \pm 5 \text{ K et } \Theta_D^{B.T.} = 375 \pm 5 \text{ K, et nous trouvons :}$$

$$\Delta S_{rés}(T_t) \approx 4.5 \pm 1 \text{ J/mole.K pour } T_t = 265 \text{ K, d'où :}$$

$$\Delta S = \Delta S_{rés} + \Delta S_{el} = 5.9 \pm 1.1 \text{ J/mole.K.}$$

L'incertitude attribuée à cette valeur ne tient pas compte des sources d'erreurs pouvant provenir des approximations utilisées, c'est à dire principalement, l'assimilation du spectre des phonons à un spectre de Debye et, en second lieu, l'utilisation d'un même coefficient de chaleur spécifique électronique pour la phase H.T. de l'échantillon stoechiométrique et des échantillons contenant environ 4 % de lacunes.

L'influence de ces approximations sur les entropies calculées est nécessairement beaucoup plus faible lorsque celles-ci concernent un échantillon contenant déjà  $\sim 3\%$  de lacunes et dont la température de transition ( $\sim 60$  K) se situe dans un domaine où les modes optiques sont encore très peu excités. On a alors pour :

$$\Theta_D^{H.T.} \approx 385 \pm 5 \text{ K et } \Theta_D^{H.T.} \approx 340 \pm 5 \text{ K}$$

$$\Delta S_{rés} = 1.6 \pm 0.15 \text{ J/mole.K à } T_t = 60 \text{ K, et}$$

$$\Delta S = \Delta S_{rés} + \Delta S_{el} = 1.92 \pm 0.15 \text{ J/mole.K}$$

Expérimentalement, nous mesurons une entropie totale :

$$\Delta S_{Tot} = 5.32 \pm 0.16 \text{ J/mole.K à } T_t = 265 \text{ K, et}$$

$$\Delta S_{Tot} = 1.14 \pm 0.02 \text{ J/mole.K à } T_t = 60 \text{ K.}$$

Par différence, nous en déduisons la contribution magnétique à l'entropie, soit :

$$\Delta S_{mag} \approx -0.6 \pm 1.1 \text{ J/mole.K pour Ni}_{1.00}\text{S et } T_t = 265 \text{ K}$$

$$\Delta S_{mag} \approx -0.8 \pm 0.15 \text{ J/mole.K pour Ni}_{0.968}\text{S et } T_t = 60 \text{ K.}$$

#### b) Saut de chaleur spécifique à la transition

En utilisant la même démarche et les mêmes valeurs numériques qu'au paragraphe précédent, nous avons calculé les chaleurs spécifiques des deux phases au voisinage immédiat de  $T_t$ , soit :

$$C_p(T_t) = \{C_v^{Debye}(T_t) + C_{pv} + \gamma T_t\}$$

d'où nous déduisons le saut de chaleur spécifique à  $T_t$  qui peut être attribué aux modifications intervenues dans les propriétés du réseau et des électrons :

$$\Delta C_p(T_t) = C_p^{H.T.}(T_t) - C_p^{B.T.}(T_t) = \Delta C_v^{Debye}(T_t) + \Delta C_{pv} + \Delta \gamma T_t$$

Nous trouvons alors pour  $\text{Ni}_{1.00}\text{S}$  à  $T_t = 265 \text{ K}$  :

$$\Delta C_p(T_t) \approx (0.77 \pm 0.15) + (0.28 \pm 0.03) + (1.4 \pm 0.1) \text{ J/mole.K}$$

Soit :  $\Delta C_p \approx 2.45 \pm 0.2 \text{ J/mole.K}$

Et pour  $\text{Ni}_{0.968}\text{S}$  à  $T_t = 60 \text{ K}$  :

$$\Delta C_p(T_t = 60 \text{ K}) \approx (3.2 \pm 0.4) + 0.03 + (0.32 \pm 0.02)$$

Soit :  $\Delta C_p(T_t = 60 \text{ K}) \approx 3.55 \pm 0.4 \text{ J/mole.K}$

Expérimentalement, nous avons mesuré une discontinuité de chaleur spécifique à  $T_t$  de l'ordre de  $0.6 \pm 0.3 \text{ J/mole.K}$ . La différence entre les chaleurs spécifiques magnétiques des deux phases peut donc être estimée à :

$$\Delta C_{\text{mag}} \approx -1.85 \pm 0.4 \text{ J/mole.K pour } \text{Ni}_{1.00}\text{S} \text{ à } T_t = 265 \text{ K, et}$$

$$\Delta C_{\text{mag}} \approx -2.95 \pm 0.5 \text{ J/mole.K pour } \text{Ni}_{0.968}\text{S} \text{ à } T_t = 60 \text{ K.}$$

### c) Commentaires

Comme on l'a déjà signalé, ces contributions magnétiques peuvent être surestimées par l'assimilation du spectre des phonons à un spectre de Debye, mais l'erreur commise doit être minime pour l'échantillon dont la température de transition est voisine de 60 K. Une autre évaluation des quantités  $\Delta C_v^{\text{rés}}$  et  $\Delta S^{\text{rés}}$  peut être extraite des spectres de phonons pondérés (Cf. § III) obtenus dans les deux phases par diffraction neutronique, à condition de faire certaines hypothèses concernant la pondération (Cf. § III.1). L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que  $r(\omega)$  est égal au rapport des masses du Nickel et du Soufre :

$$r(\omega) = r = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{S}}} = 1.83$$

pour les modes acoustiques, auquel cas la distribution spectrale mesurée

$G(\omega)$  est reliée à la densité d'états des phonons par :

$$G(\omega) = C_{\text{te}}^{\frac{2}{b}} \cdot \left( \frac{b^2}{m_{\text{Ni}}} \cdot r + \frac{b^2}{m_{\text{S}}} \right) g(\omega) \quad (16)$$

Lorsque la fréquence des phonons augmente, l'amplitude de vibration des atomes de Soufre augmente également par rapport à celle des atomes de Nickel et donc  $r(\omega)$  diminue. Nous supposons que  $r(\omega)$  est constant (= 1.83) jusqu'à  $\hbar\omega = 17$  meV et  $\hbar\omega = 19$  meV pour les phases H.T. et B.T. respectivement, ce qui correspond aux températures de Debye  $\Theta'_D$  déduites du facteur de Debye-Waller (Cf. § IV) dans un modèle Debye (modes acoustiques) + Einstein (modes optiques).

Au-delà de ces fréquences, on admettra que  $r(\omega)$  diminue linéairement jusqu'à  $\hbar\omega = 42$  meV qui est la limite du spectre (Cf. figure 7). Après avoir déterminé la constante de normalisation dans l'expression (16), on peut alors calculer la chaleur spécifique et l'entropie des deux phases. On en déduit les contributions du réseau à l'entropie de la transition  $\Delta S_{\text{rés}}$  portées sur la figure 23 et des différences de chaleurs spécifiques  $\Delta C_{\text{v,rés}}$  qui varient de 1.3 à 0.3 J/mole.K entre 60 K et 260 K respectivement.

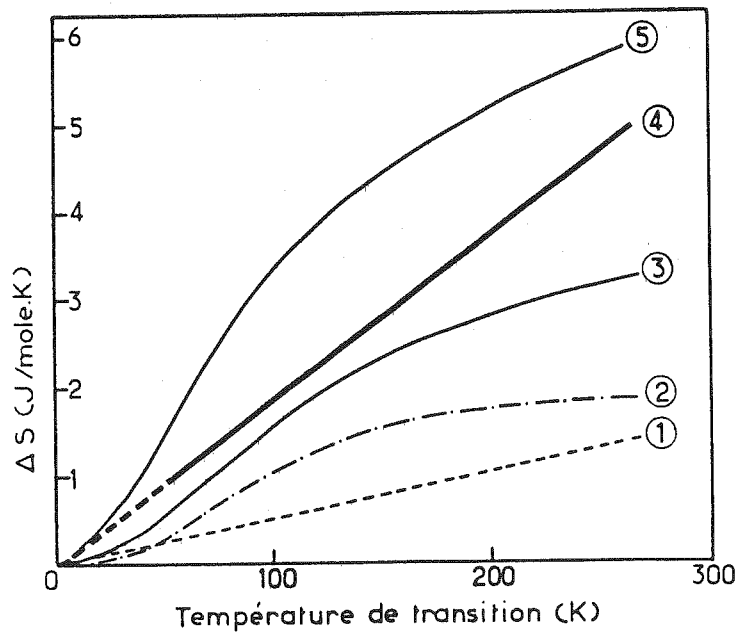


Figure 23 : Entropie de la transition en fonction de la température  $T_t$  :  
 ① contribution électronique ; ② contribution du réseau calculée à partir de la densité d'états pondérée des phonons  $G(\omega)$  ; ③ = ① + ② ;  
 ④ Entropie totale mesurée ; ⑤ = ① + contribution du réseau calculée dans le modèle de Debye.



On remarque alors que la somme  $\Delta S_{el} + \Delta S_{rés}$  est inférieure à l'entropie de la transition mesurée, surtout au-delà de 200 K. Ce résultat indique que la pondération utilisée surestime la contribution des phonons de haute fréquence car l'absence de moment magnétique et de corrélations électroniques décelables dans la phase H.T. implique que l'entropie magnétique de cette phase est négligeable ; en conséquence, la contribution magnétique à l'entropie de la transition :  $\Delta S_{mag} = \Delta S_{Tot} - (\Delta S_{rés} + \Delta S_{el})$  ne peut que provenir de la phase antiferromagnétique et être négative.

Nous pensons donc que la contribution réelle du réseau doit se situer entre les valeurs déterminées dans le modèle de Debye -qui ne différencie pas les modes acoustiques des modes optiques- et les valeurs déduites de  $G(\omega)$  qui surestiment ces derniers.

En conséquence les contributions magnétiques sont comprises dans les intervalles suivants :

$$\begin{aligned} - 0.6 < \Delta S_{mag} < 0 \text{ (J/mole.K)} & \quad \text{pour } T_t = 260 \text{ K} \\ - 1.85 < \Delta C_{mag} < -1.35 \text{ (J/mole.K)} & \\ - 0.8 < \Delta S_{mag} < 0 \text{ (J/mole.K)} & \quad \text{pour } T_t = 60 \text{ K} \\ - 2.95 < \Delta C_{mag} < -1.05 \text{ (J/mole.K)} & \end{aligned}$$

Ces faibles contributions sont de l'ordre de grandeur de celles que l'on attend pour  $T \approx \frac{T_N}{2}$  (34) et sont compatibles avec le fait que le moment n'est réduit que de 10 % immédiatement avant la transition par rapport à sa valeur à 4.2 K ; compatibles également avec le fait que les ondes de spins sont très difficiles à exciter (Cf. chap. IV § V.b.1).

Par ailleurs, les résultats auxquels nous sommes parvenus avec deux approximations opposées établissent clairement que la contribution principale à l'entropie de la transition est celle du réseau.

On notera enfin que la contribution magnétique à la chaleur spécifique, pour  $T_t \approx 60$  K, semble trop importante si l'on suppose que l'échantillon correspondant ( $Ni_{0.969}S$ ) a la même température de Néel que l'échantillon stoechiométrique ( $T_N \approx 500-600$  K ; chap. IV § V.b.2). Cette

apparente contradiction se résoud si l'on admet au contraire que  $T_N$  varie avec la composition sensiblement comme  $T_t$  et nous trouvons une confirmation de cette hypothèse dans les mesures de champ hyperfin de Fink et al. (8) ; ceux-ci ont observé en effet que la variation thermique du champ hyperfin :

$$\{H(0) - H(T)\} / H(0) = \alpha T^2$$

est plus accentuée dans les échantillons de composition  $Ni_{0.976}S$  et  $Ni_{0.971}S$  ( $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6} K^{-2}$ ) que dans  $Ni_{0.993}S$  ( $\alpha \approx 10^{-6} K^{-2}$ ). Les températures de Néel extrapolées doivent donc être nettement inférieures dans les deux premiers.

### VII.3. Modification des constantes élastiques à la transition

L'importante diminution (80 %) de  $C_{44}$  au passage dans la phase H.T. est, comme nous l'avons vu, la cause majeure des modifications survenant dans la dynamique et la thermodynamique du réseau, et ces modifications sont les principales responsables de l'entropie plus élevée de cette phase.

Le comportement de  $C_{44}$  ne peut s'expliquer par la seule variation des paramètres du réseau car elle produit un effet inverse de celui observé (qui peut être de l'ordre de 10 % <sup>(35)</sup>). Il en est de même de l'influence d'éventuels couplages magnéto-élastiques dans la phase B.T. <sup>(36)</sup>. Il apparaît donc que ce sont les modifications de structure électronique qui déterminent la diminution subie par  $C_{44}$  au passage dans la phase H.T. métallique.

Le traitement des effets électroniques exige une connaissance détaillée de la surface de Fermi ou au-moins de la structure de bandes, ce qui n'est pas le cas pour NiS. Cependant, nous pouvons décrire qualitativement les mécanismes qui entrent en jeu. Ceux-ci peuvent être classés en deux types, électrostatiques ou cinétiques, selon qu'ils résultent (a) de l'interaction électrostatique entre électrons quasi-libres et le réseau des ions, ou (b) des transferts d'électrons d'une portion à une autre de la surface de Fermi lorsque celle-ci est déformée par la contrainte.

Le mécanisme (a) fournit une contribution positive à  $C_{44}$  proportionnelle au carré de la densité des électrons libres ou quasi-libres<sup>(37,35)</sup>. Il n'y a donc pas de raison pour qu'elle soit supérieure dans la phase B.T. semi-métallique. Pour expliquer le phénomène observé, il faut par conséquent admettre que le mécanisme (b) diminue fortement  $C_{44}$  dans la phase H.T. métallique. Or, c'est effectivement ce à quoi on s'attend lorsque la surface de Fermi ne remplit pas complètement la zone de Brillouin, ou déborde sur la suivante<sup>(37)</sup> et provient de ce que le cisaillement transfère des électrons (ou des trous) d'une portion de la surface à une autre. De tels transferts peuvent donner des contributions négatives importantes, ainsi Leigh<sup>(37)</sup> évalue celles-ci à  $-1.7 \cdot 10^{12}$  dynes/cm<sup>2</sup> pour  $C_{44}$  dans l'aluminium. Le fait que, dans NiS,  $C_{44}$  soit spécialement concernée par ce mécanisme implique qu'un transfert puisse se produire entre des poches d'électrons (ou de trous) situées au voisinage des arêtes de la zone qui sont perpendiculaires à (001).

De plus, l'effet résultant sur la constante élastique est d'autant plus grand que la densité d'états dans ces portions est grande<sup>(37,38)</sup>. A cette description en termes de surface de Fermi, peut être substituée une description basée sur la structure de bandes<sup>(38)</sup> et l'effet des contraintes se traduit alors par des déplacements de certaines portions des courbes de dispersion vis à vis d'autres. Cette description, mieux adaptée aux semi-conducteurs ou semimétaux dopés<sup>(39)</sup> que la première, représente cependant le même phénomène physique. Les calculs de bandes relatifs à NiS<sup>(29)</sup> mettent en évidence une structure "multi-vallées" favorable à ces phénomènes<sup>(38)</sup>. Il ne fait pas de doute que cette structure et l'importante densité d'états au voisinage du niveau de Fermi expliquent la diminution de  $C_{44}$  au passage dans la phase métallique et donc, indirectement, la plus grande entropie du réseau.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE V

1. J. TRAHAN et R.G. GOODRICH, Phys. Rev. B 6 (1972) 199.
2. E.S.R. GOPAL, Specific Heats at Low Temperatures (Heywood-Books, London) p. 22.
3. E.M. PUGH et G.H. WINSLOW, The Analysis of Physical Measurements (Addison-Wesley) 1966, p. 108.
4. D.B. Mc WHAN, M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER, Phys. Rev. B 5 (1972) 2552.
5. T. OHTANI, K. ADACHI, K. KOSUGE et S. KACHI, J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 1489.
6. F. GOMPF, H. LAU, W. REICHARDT et J. SALGADO, in Neutron Inelastic Scattering (I.A.E.A. Vienna 1972) p. 137.
7. J.C. LOVE, F.E. OBENSHAIN et G. CZJZEK, Phys. Rev. B 3 (1971) 2827.
8. J. FINK, G. CZJZEK, H. SCHMIDT, K. RUEBENBAUER, J.M.D. COEY et R. BRUSETTI, J. de Physique 35 (1974) C6-675.
9. R.M. HOUSLEY et F. HESS, Phys. Rev. 146 (1966) 517.
10. F.H. HERBSTEIN, Adv. Phys. 10 (1961) 313.
11. G.A. BRIGGS, C. DUFFILL, M.T. HUTCHINGS, R.D. LOWDE, N.S. SATYA-MURTHY, D.H. SAUNDERSON, M.W. STRINGFELLOW, W.B. WAEBER et C.G. WINDSOR, in Neutron Inelastic Scattering (I.A.E.A. Vienna) p. 669.
12. J. TRAHAN, R.G. GOODRICH et S.F. WATKINS, Phys. Rev. B 2 (1970) 2859.
13. J.F. NYE, Propriétés Physiques des Cristaux (Dunod, Paris) 1961, p. 147.
14. A. WAIN TAL, J. ROUCHY et A. DRAPERI, Ve Conférence de Hautes Pressions et Technologie, Moscou 1975.
15. H.J. Mc SKIMMIN, J. Acoust. Soc. Am. 33 (1961) 12.
16. H.J. Mc SKIMMIN, J. Acoust. Soc. Am. 33 (1961) 606.

17. E.P. PAPANAKIS, J. Acoust. Soc. Am. 42 (1967) 1045.
18. G. DOLLING, Dynamical of Properties of Solids, Ed. G.K. HORTON et A.A. MARADUDIN, North-Holland 1974, chap. 10, p. 549.
19. F. SAYETAT, J. Appl. Phys. 46 (1975) 3619.
20. J.T. SPARKS et T. KOMOTO, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1191.
21. R. MAURY, Thèse Docteur Ingénieur, Grenoble 1973.
22. G.A. ALERS, in Physical Acoustics, Vol. III.B. (Academic Press) p. 24.
23. D.D. BETTS, A.B. BHATIA et G.K. HORTON, Phys. Rev. 104 (1956) 43.
24. J.F. NYE, p. 154.
25. S. ANZAI et K. OZAWA, J. Appl. Phys. 48 (1977) 2139.
26. F.A. SMITH et J.T. SPARKS, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1332.
27. T.H.K. BARRON, J. Appl. Phys. 41 (1970) 5044.
28. Thermophysical Properties of Matter, Vol. 12 (I.F.I./Plenum-New-York - Washington), p. 88.a.
29. L.F. MATTHEISS, Phys. Rev. B 10 (1974) 995.
30. R.W. MUNN, Adv. Phys. 18 (1969) 515.
31. S. ANZAI et K. OZAWA, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 271.
32. H.B. CALLEN, Thermodynamics (John Wiley & Sons) 1970, p. 234.
33. American Institute of Physics Handbook (Mc Graw Hill), 2<sup>nd</sup> Ed. p. 4.53.
34. D.H. MARTIN, Magnetism in Solids (London Iliffe Books L.T.D.) 1967, p. 256.
35. C.S.G. COUSINS, J. Phys. C (1968) 478.
36. G. HAUSCH et E. TÖRÖK, Phys. Stat. Sol. (a) 40 (1977) 55.
37. R.S. LEIGH, Phil. Mag. 42 (1951) 139.
38. R.W. KEYES, Solid State Phys. 20 (1967) 38.
39. A.J.M. LICHTNOWSKI et G.A. SAUNDERS, J. Phys. C 10 (1977) 3243.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS



Nous dégagerons tout d'abord les principales caractéristiques des deux phases, telles qu'elles sont apparues au cours de cette étude, puis nous décrirons les mécanismes qui dirigent la transition et la manière dont ils se situent dans les recherches actuelles.

## I. PHASE H.T.

Cette phase, qui peut être stabilisée jusqu'à  $T = 0$  par une pression voisine de 25 kbar ou par l'introduction de 3.5 % de lacunes de Nickel, présente toutes les caractéristiques d'un métal normal. Les électrons proches du niveau de Fermi appartiennent à une bande de type 3d relativement large (2 à 3 eV). Nos expériences de photoémission comme les calculs de bandes (1,2) montrent que les bandes 3p du Soufre et 3d du Nickel se recouvrent partiellement. Le caractère covalent et métallique des liaisons Nickel-Soufre se traduit également par le très faible transfert de charge entre les deux ions.

Paradoxalement, ce composé qui subit une transition Métal-non Métal se situe, dans sa phase H.T., bien en-deçà de la zone critique  $\frac{U}{W} \approx 1$  (Cf. figure 1 chapitre I) : la faiblesse des corrélations entre électrons, et donc du paramètre d'interaction coulombienne intra-atomique  $U$ , transparait dans l'ensemble des propriétés électroniques :

- La résistivité n'évolue suivant la loi en  $T^2$  que dans un domaine très restreint ( $T < 10$  K)

- La susceptibilité magnétique se comporte comme celle d'un gaz d'électrons quasi-libres (Pauli) et varie très peu avec la concentration de lacunes

- La diffusion incohérente des neutrons montre que la durée de vie du moment magnétique sur un atome de Nickel est inférieure à  $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  s

- La densité d'états électronique déduite de la susceptibilité magnétique est voisine de celle déduite de la chaleur spécifique électronique et, dans l'approximation des électrons quasi-libres, ces densités d'états correspondent à des masses effectives proches de la masse optique obtenue à partir de la fréquence de Plasma.



On peut remarquer que toutes ces observations vont à l'encontre de celles qui ont été relevées dans la phase métallique, fortement corrélée, de  $V_2O_3$ .

## II. PHASE B.T.

Cette phase présente encore des caractères métalliques mais un gap est apparu sur une partie de la surface de Fermi, à l'intérieur des bandes d, délimitant des zones de trous et des zones d'électrons qui participent de manière complexe au transport électronique. Les corrélations entre électrons 3d sont plus importantes puisqu'un ordre antiferromagnétique peut s'instaurer. Nous avons montré que ces électrons relativement délocalisés confèrent à cette phase des propriétés magnétiques particulières :

- La décroissance en  $T^2$  du moment magnétique qui ne peut être expliquée par l'excitation des ondes de spins
- La variation très rapide de ce moment avec le taux de lacunes
- La susceptibilité parallèle non nulle à  $T = 0$  et indépendante de la température.

Tous ces comportements sont typiques d'un antiferromagnétisme dû à des électrons itinérants qui, dans la description de Mott-Hubbard (Cf. chap. I § I) correspond au domaine des corrélations intermédiaires où les sous-bandes de Hubbard ne se recouvrent que partiellement, ce qui donne lieu à des propriétés métalliques tout en permettant l'existence d'un moment magnétique. Dans cette zone de corrélations critiques, le moment doit être cependant très sensible aux variations des paramètres de réseau, que celles-ci résultent de l'application d'une pression ou de l'introduction de lacunes.

En réalité, dans la phase B.T. de  $Ni_{1-\delta}S$ , les intégrales de transfert  $t_{ij}$ , qui interviennent dans l'Hamiltonien de Hubbard et définissent la largeur de bande  $W$ , semblent être surtout sensibles au rapport  $c/a$  (Cf. chap. V § VII.1.a) et lorsque celui-ci descend au-dessous de 1.563, quel que soit le procédé qui le conduit à cette valeur (pression ou lacunes), le moment magnétique disparaît et la phase B.T. avec lui. (Cf. chap. IV, Fig. 3b).

### III. LA TRANSITION

Outre la disparition du moment et du gap au niveau de Fermi, nous avons montré que le passage dans la phase H.T. s'accompagne de modifications importantes de la dynamique du réseau, bien que sa symétrie reste inchangée.

De nombreuses mesures concordantes (chaleur spécifique, densité d'états des phonons, facteur de Debye-Waller, constantes élastiques, dilatation thermique) permettent d'établir que les phonons acoustiques, et particulièrement les modes transverses correspondant à  $C_{44}$ , sont plus facilement excités dans la phase H.T. Il en résulte que la plus grande part du gain d'entropie au passage dans cette phase est procurée par le réseau. L'origine des modifications enregistrées dans la dynamique du réseau réside certainement dans les transformations de la structure de bande électronique et l'on peut prévoir que le même type de phénomène intervienne de façon notable dans nombre de composés de métaux de transition qui présentent des transitions Métal-non Métal.

Il semble qu'il en soit ainsi dans  $V_2O_3$  <sup>(3)</sup> bien qu'en ce cas la contribution purement électronique à l'entropie de la phase métallique soit prépondérante. Au contraire dans  $Ni_{1-\delta}S$ , et sans doute dans d'autres composés, les approches théoriques de la transition en fonction de la température ne peuvent continuer de traiter le système électronique seul, dissocié du réseau.

Dans le diagramme des phases qui découle des idées de Mott et Hubbard (Figure 1), la transition dans  $Ni_{1-\delta}S$  peut être décrite comme le passage d'une phase métallique non corrélée à une phase antiferromagnétique où les corrélations sont plus significatives du fait, sans doute, d'un rapport  $c/a$  moins favorable aux transferts électroniques entre sites. Dans le composé stoechiométrique, la phase B.T. antiferromagnétique a l'énergie interne la plus faible, mais lorsque la pression ou la température augmentent, la phase H.T. dont le volume est plus faible et l'entropie (due aux électrons mais par la voie du réseau surtout) plus forte vient à posséder une énergie libre inférieure à celle de la phase B.T. ; une transition brutale du premier ordre transporte alors le système d'une phase à l'autre.

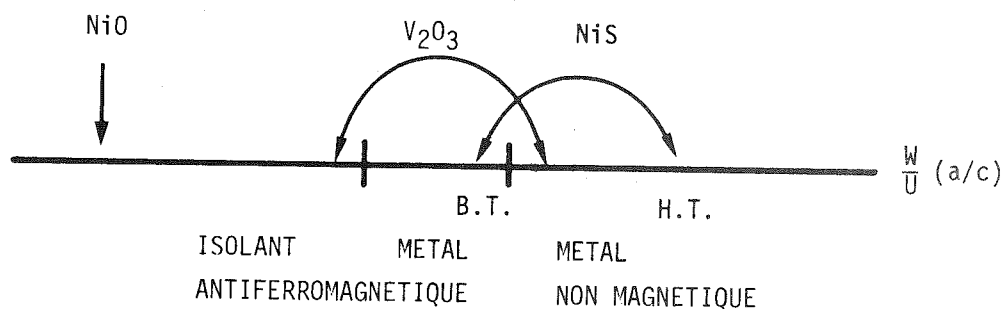


Figure 1 : Diagramme des phases à  $T = 0$ , d'après les théories de Mott-Hubbard et situations respectives des composés typiques : NiO,  $V_2O_3$  et NiS.

Nos conclusions sommairement résumées sur la figure ci-dessus nous inciteront à prolonger notre étude vers le système NiS - NiO dans lequel une substitution de l'Oxygène au Soufre doit conduire, par l'intermédiaire de modifications des effets de covalence, à une phase isolante. Les recherches dans cette direction risquent cependant d'être contrariées par la faible solubilité de NiO dans NiS.

Enfin, notre étude a mis en évidence plusieurs phénomènes dont l'interprétation quantitative ou semi-quantitative nécessiterait des travaux théoriques :

- La susceptibilité magnétique parallèle dans la phase B.T.
- La variation de  $C_{44}$  à la transition
- La diffusion magnétique incohérente des neutrons dans la phase B.T. qui pourrait être traitée en même temps que la susceptibilité. Nous souhaitons également pouvoir étudier d'autres systèmes magnétiques itinérants dans lesquels cette diffusion doit exister bien qu'il paraisse plus difficile de l'isoler expérimentalement quand on ne dispose pas d'un état de référence non magnétique.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VI

1. R.V. KASOWSKI, Phys. Rev. B 8 (1973) 1004.
2. L.F. MATTHEISS, Phys. Rev. B 10 (1974) 995.
3. D.B. Mc WHAN, J.P. REMEIKA, J.P. MAITA, H. OKINAKA, K. KOSUGE et S. KACHI, Phys. Rev. B 7 (1973) 326.



ANNEXES



## ANNEXE II.A

### STABILITE DE LA PHASE $\alpha$ (NiAs) ET TRANSFORMATION EN MILLERITE

La forme stable de  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{S}$  à la température ambiante est la forme naturelle appelée Millérite, de structure rhomboédrique (groupe d'espace  $C_{3v}^5$ -R3m). La densité calculée de cette phase serait de  $5.374 \text{ g/cm}^3$  à  $25^\circ\text{C}$  soit nettement plus faible que celle de la phase NiAs. Cette différence de densité se traduit par le fait que si on laisse se refroidir lentement un cristal dans l'ampoule qui a servi à sa solidification, celle-ci se brise au cours de la transformation en Millerite sous l'effet de l'augmentation de volume.

Nous avons observé cette variation de volume, et donc de concentration au microscope à balayage (figure A.1a) et à la microsonde électronique (figure A.1b) dans les laboratoires de l'I.N.P. Electrochimie de Grenoble. L'échantillon contenait environ 0.5 % de lacunes de Nickel. La cinétique de sa transformation en millérite a été également étudiée sommairement afin de savoir à quel échauffement on pouvait soumettre la phase NiAs sans induire de transformation notable. Pour cela, nous avons enregistré l'anomalie de chaleur spécifique accompagnant la transition HT  $\leftrightarrow$  B.T. avant et après des recuits de 1 h, 2 h et 3 h à 400 K (figure A.2). Ces mesures ont été effectuées avec le microcalorimètre Perkin-Elmer D.S.C.2 (Cf. chapitre V § II.1). Ce type d'appareil qui permet d'enchaîner recuits, trempes et enregistrement sans déplacer l'échantillon s'est avéré particulièrement adapté à ce genre d'étude. La surface de l'anomalie de chaleur spécifique étant proportionnelle au volume relatif de la phase NiAs, nous pouvons déduire de ces enregistrements que la constante de temps de la transformation est de l'ordre de 2 h à 400 K. Nous observons également que la phase NiAs réapparaît au-delà de 700 K conformément au diagramme de phases donné par Kullerud et Yund <sup>(1)</sup>.



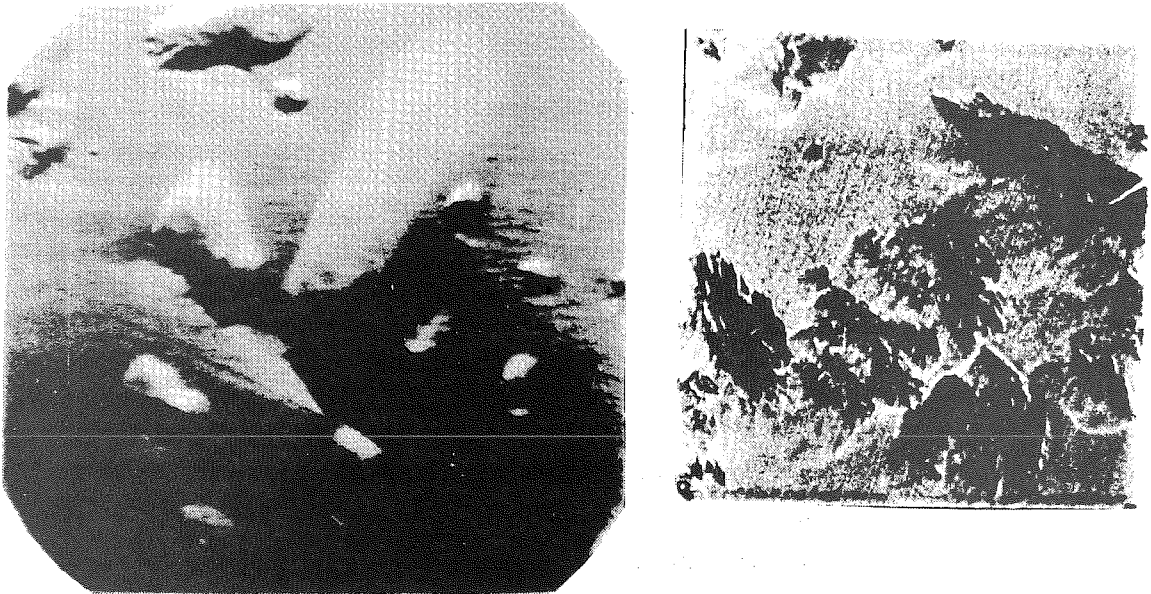


Figure 1 : Transformation partielle en millérite observée au microscope à balayage (a) et à la sonde électronique (b), grossissement 400.

En conclusion il apparaît donc que les échantillons ne peuvent subir que de brefs séjours aux températures supérieures à l'ambiante si l'on ne veut pas que des traces de Millérite modifient considérablement leurs propriétés et particulièrement leurs propriétés électriques. Nous les avons conservés en chambre froide et nous avons pu vérifier qu'après plusieurs mois ils ne présentent aucune altération décelable. Nous avons remarqué cependant que les cristaux stoechiométriques sont relativement moins stables, ce que Barthelemy <sup>(2)</sup> attribue à une transformation partielle en  $\text{Ni}_7\text{S}_6 + \text{Ni}_3\text{S}_2$ .

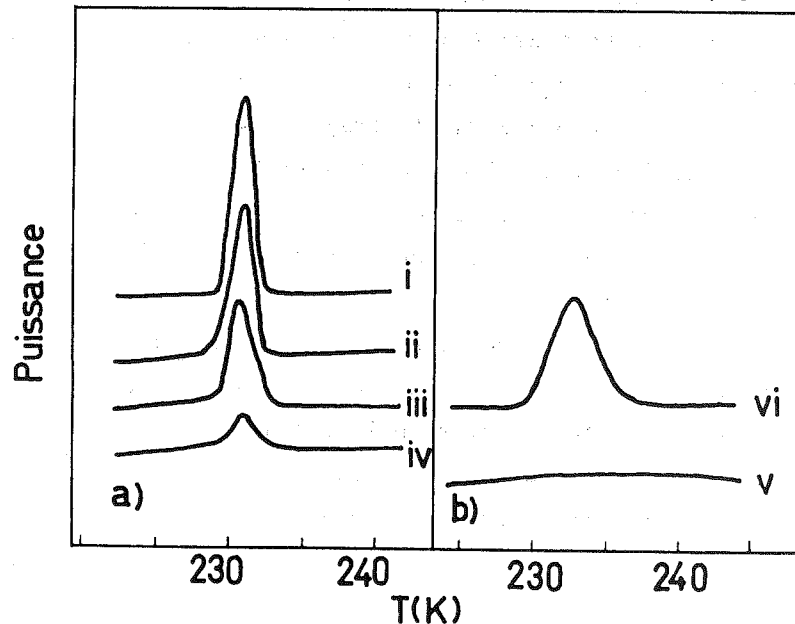


Figure 2 : i) Anomalie de chaleur spécifique ; ii) après un recuit de 1 h à 400 K ; iii) = 2 h à 400 K ; IV) après 3 h à 400 K ; V) Après un recuit prolongé VI) après recuit à 700 K suivi d'une trempe.

(1) Cf. Référence 4, Chapitre II.

(2) Cf. Référence 10, Chapitre II.

## ANNEXE II.B

### CHOIX DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA METHODE DE BRIDGMAN

Les conditions de quasi équilibre sont très rarement respectées en pratique lors de la cristallisation de composés binaires ou de corps contenant des impuretés. Ceci principalement parce qu'elles exigent une vitesse de croissance très faible ce qui prolonge la durée de l'élaboration au-delà des limites jugées raisonnables pour des raisons économiques ou techniques (en particulier il peut être indispensable de limiter le temps pendant lequel il y a pollution de l'échantillon par son récipient).

Une solidification hors équilibre a deux inconvénients majeurs :

1. Elle entraîne obligatoirement une ségrégation des impuretés dans le cas de corps impurs et des lacunes de Nickel dans le cas de  $Ni_{1-\delta}S$ , c'est-à-dire une variation de  $\delta$  le long de l'échantillon. Ce phénomène devient d'autant plus gênant que la composition nominale se rapproche de NiS car alors les portions solidifiées en dernier contiendront les phases  $Ni_3S_2$  et  $Ni_7S_6$ . Certains auteurs <sup>(2,3)</sup> ont contourné cette difficulté en éliminant ces portions et en faisant subir au cristal restant des recuits prolongés (plusieurs jours ou semaines) ce qui réduit grandement l'intérêt d'une cristallisation rapide et de plus introduit un risque de pollution supplémentaire et de nouveaux problèmes dans le contrôle de la composition des échantillons.
2. Elle peut donner lieu au phénomène de surfusion de constitution que nous allons décrire brièvement dans le cas qui nous intéresse.

Pendant la solidification du composé NiS, les couches cristallines qui se déposent sont plus riches en soufre que le liquide. Il s'ensuit qu'au cours de la croissance du cristal des atomes de Nickel sont rejetés par le solide et tendent à se concentrer devant l'interface liquide-solide si la vitesse de diffusion de ces atomes au sein du liquide n'est pas suffisante comparée à la vitesse de croissance du cristal. Il se forme ainsi devant l'interface une zone plus riche en Nickel que la majorité du liquide. La longueur  $\delta$  de cette zone et sa concentration maximum  $C_I$  dépendent des cinétiques

de diffusion et de croissance. Il en résulte que la température de début de solidification  $T_L$  du liquide diminue dans cette zone lorsqu'on s'approche de l'interface. La figure B.1 schématise la situation dans le cas d'une méthode de croissance du type Bridgman.

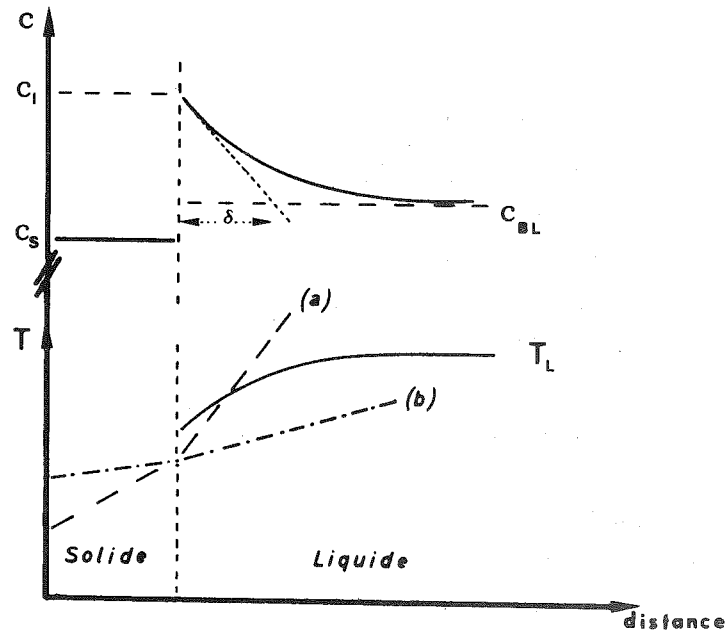


Figure 1 : Concentration de l'un des constituants d'un composé à fusion non congruente (partie supérieure) et température de début de solidification (partie inférieure) au voisinage de l'interface liquide-solide.

Si la température réelle au voisinage de l'interface correspond à la courbe (a) la surfusion décroît dans le liquide et l'interface est stable. Par contre si la température suit la courbe (b) toute protubérance accidentelle va se trouver dans une région de plus grande surfusion donc sa croissance en est favorisée et l'interface est instable. De nombreuses protubérances se développent et rejettent du Nickel sur leurs bords de sorte que celui-ci se trouve concentré entre elles.

Dans ces régions intermédiaires, la solidification ne peut avoir lieu qu'à plus basse température et l'on y verra précipiter les phases  $Ni_3S_2$  ou  $Ni_7S_6$  d'autant plus facilement que le teneur globale en Nickel du composé sera plus forte. Ces régions intermédiaires prennent souvent la forme de canaux entre les protubérances et donnent lieu ainsi à une sous-structure cellulaire (Figure B.2).

Pour éviter les conséquences désastreuses de la surfusion de constitution, il faut que le gradient thermique dans le liquide soit supérieur au gradient de la température de début de solidification  $T_L$  ; cette condition peut se mettre sous la forme (3)

$$\frac{dT_L}{dx} > m C_{BL} (1-k^*) f \cdot \frac{k_{eff}}{k^* D_L}$$

$T_L$  étant la température dans le liquide et  $m$  la pente du liquidus ; dans notre cas, les concentrations sont celles du Nickel comptées à partir du composé  $Ni_{0.90}S$  à fusion congruente et les coefficients de distribution  $k^*$  et  $k_{eff}$  sont définis alors par  $k^* = \frac{C_s}{C_I}$  et  $k_{eff} = \frac{C_s}{C_{BL}}$  où  $C_s$ ,  $C_{BL}$  et  $C_I$  sont respectivement les concentrations dans le solide, dans la masse liquide et à l'interface (figure B.1).  $D_L$  est le coefficient de diffusion du Nickel dans le liquide et  $f$  la vitesse de croissance du cristal.

Si on applique cette relation au composé stoechiométrique pour lequel la surfusion de constitution pose le plus de problèmes on a alors :

$$m C_{BL} \approx 100 \text{ K}$$

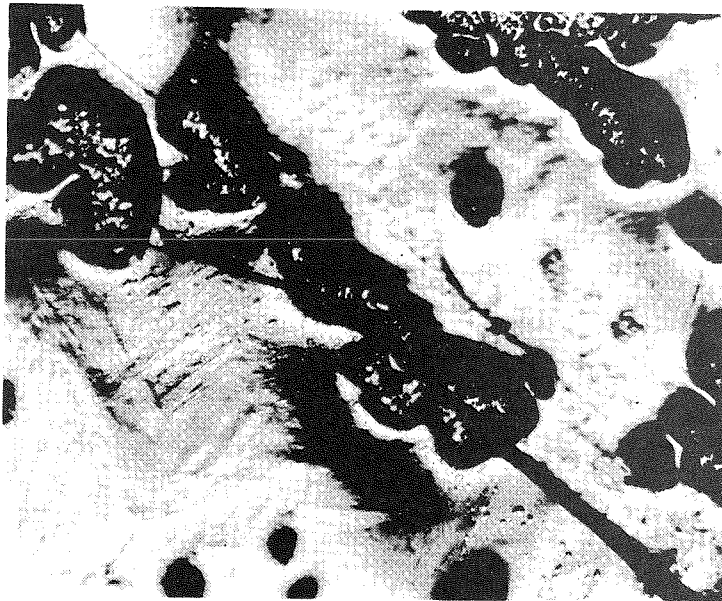
$$k_{eff} \approx 0.25 \quad k^* < k_{eff} \text{ donc } \frac{1-k^*}{k^*} > 3$$

$1 < D_L < 10 \text{ cm}^2/\text{jour}$  d'après (4), nous prendrons  $D_L = 5 \text{ cm}^2/\text{jour}$  soit  $0.2 \text{ cm}^2/\text{h}$

$$\text{d'où } \frac{dT_L}{dx} > 375 f.$$

ainsi pour  $\frac{dT_L}{dx} \approx 10 \text{ K/cm}$  la vitesse de croissance doit être inférieure à  $0.3 \text{ mm/h}$ . Bien que ceci ne doive être considéré que comme un ordre de grandeur il apparaît certain qu'il faille se limiter dans le cas de  $NiS$  à des vitesses de croissance très faibles.

Il est à remarquer alors que, pour de telles vitesses, la croissance de ces cristaux se fait dans des conditions proches de l'équilibre : en effet la diffusion à l'état solide n'est plus alors négligable d'autant que le coefficient de diffusion du Nickel dans le composé est relativement important ( $\approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $1100 \text{ K}$  (5)) ; ainsi le parcours moyen d'un atome de Nickel  $\langle X^2 \rangle^{1/2} = (2t D_x)^{1/2}$  est de l'ordre de  $0.3 \text{ mm/h}$ .



*Figure 2 : Régions affectées par la surfusion de constitution dans un cristal dont la vitesse de croissance moyenne avait été de 10 mm/h environ. Grossissement 200.*

1. R.F. KOEHLER et R.L. WHITE, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1682.
2. J. TRAHAN, R.G. GOODRICH et S.F. WATKINS, Phys. Rev. B2 (1970) 2859.
3. J.C. BRICE. The Growth of Crystals from Liquids (North Holland) 1973, p. 162.
4. W.A. TILLER, K.A. JACKSON, J.W. RUTTER et B. CHALMERS, Acta. Met. 1 (1953) 428.
5. S.M. KLOTSMAN, A.N. TIMOFEYEV et I. Sh. TRAKHTENBERG, Fiz. Metal. Metalloved. 16 (1963) 743.

ANNEXE II.C

CRISTALLISATION PAR REFROIDISSEMENT LENT SOUS FAIBLE GRADIENT THERMIQUE

Nous avons utilisé pour cette méthode un four dont trois portions de l'enroulement pouvaient être shuntées ce qui permettait d'obtenir au centre du four un gradient maximum de l'ordre de 1 K/cm entre deux zones à gradient nul. Un gradient aussi faible nous obligeait à adopter une croissance très lente, aussi le diamètre du four le permettant, nous préparions quatre échantillons simultanément. Le four était vertical et les échantillons, scellés sous vide dans des ampoules en silice transparente, étaient placés chacun dans un épais tube d'acier réfractaire, ces tubes eux-mêmes contenus dans un tube plus gros de façon à limiter les gradients radiaux. Les ampoules étaient soutenues toutes à la même hauteur par d'autres tubes ce qui, en évacuant un peu de chaleur vers le bas, accentuait légèrement le gradient thermique dans l'échantillon. La décroissance de la température était assurée par une régulation à programmeur : elle prenait 5 jours entre 1000 et 800°C, soit une vitesse de croissance de l'ordre de 0.5 mm/h pour le composé stoechiométrique. Les échantillons étaient alors descendus dans la zone de gradient nul et la température ramenée à 450° C en un jour. Cette température était maintenue encore pendant un jour puis les ampoules trempées dans l'eau à température ambiante.



ANNEXE II.D

PROCESSUS GLOBAL DE SYNTHÈSE DES COMPOSÉS  $Ni_{1-\delta}S$

Le Soufre choisi a une pureté annoncée de 99.9999 % et se présente sous forme microcristalline.

Le Nickel en poudre a une teneur en impuretés inférieure à 20 ppm, l'impureté principale étant le Fer ( $\approx 10$  ppm).

Ces éléments sont conservés sous vide primaire, néanmoins leur état finement divisé étant très favorable à l'adsorption de gaz et d'eau, ainsi qu'à une oxydation dans le cas du Nickel, nous avons dû leur faire subir des traitements appropriés :

- réduction du Nickel à 500°C dans un courant d'Hydrogène de haute pureté (teneur en eau inférieure à 1 vpm) pendant 6 h,
- distillation du soufre.

La suite des opérations est la suivante :

- l'ampoule en silice transparente à fond conique est nettoyée avec un mélange de  $HNO_3$  et HF, rincée abondamment à l'eau distillée et chauffée au rouge pour repolir la paroi intérieure,
- l'ampoule est pesée à 0.5 mg près,
- le Soufre est introduit dans l'ampoule, celle-ci est reliée par un serpentin à un groupe de pompage secondaire ; l'ensemble est placé sous vide et le serpentin plongé dans l'azote liquide. On dégaze alors le Soufre en chauffant l'ampoule au chalumeau aux alentours de 250°C,
- l'ampoule est pesée à nouveau puis le Nickel fraîchement réduit y est introduit en quantité telle que le mélange corresponde à la composition désirée,
- l'ampoule est évacuée très progressivement pour éviter l'aspiration du Nickel puis placée sous pompage secondaire avec piège d'azote liquide pendant 24 h avant d'être scellée sous vide dynamique,



- l'ampoule est placée dans un four horizontal, tout d'abord dans une région de gradient important, et la température élevée progressivement jusqu'au voisinage de 400°C puis maintenue pendant 48 h. La réaction étant très exothermique, ces précautions sont indispensables pour éviter l'explosion de l'ampoule,
- celle-ci est poussée alors dans la partie centrale quasi-isotherme du four et la température est élevée jusqu'à 1000°C en 24 h puis ramenée à 500°C en une demi journée et l'ampoule est alors trempée dans l'eau à température ambiante,
- l'ampoule est transférée dans le dispositif de cristallisation décrit au chapitre II § II, d'abord dans une zone quasi-isotherme dont la température est légèrement supérieure à 1000°C, puis l'on commande la translation de l'ampoule dans le gradient thermique.

Le premier avantage du processus que nous venons de décrire est qu'il permet une détermination précise de la composition du composé : la masse de sulfure préparé chaque fois est importante (10 à 20 g) et l'incertitude sur les pesées de l'ordre de 0.5 mg, aussi l'incertitude théorique sur le rapport (1- $\delta$ ) du mélange est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$ . En fait, cette incertitude peut être augmentée accidentellement : par la subsistance de gaz (eau ou oxygène) dans les constituants ; par une légère aspiration au début du pompage de l'ampoule ; par l'évaporation pendant le scellement des poussières de Nickel qui ont pu se déposer au cours du remplissage au voisinage de l'étranglement. On peut minimiser ces incertitudes accidentelles en multipliant les précautions. En outre, une fois l'ampoule scellée, elle le restera jusqu'à la fin de l'élaboration du cristal, celui-ci étant homogène il n'y a pas d'autre ambiguïté sur sa composition que celle existant au départ sur le mélange.

Le second avantage du processus et de conserver le taux de pureté des éléments de départ puisqu'on a supprimé toute intervention sur le composé en cours d'élaboration si ce n'est l'interaction avec la silice qui a été minimisée en réduisant la durée de séjour à haute température.

Ce procédé a enfin l'avantage d'être rapide, simple et ceci n'est pas sans influence sur la qualité des cristaux. Nous pensons en particulier

qu'il est inutile et néfaste de préparer dans un premier temps un composé plus ou moins homogène puis de le pulvériser pour l'introduire dans l'ampoule de cristallisation au risque de le polluer au cours du broyage (éventuellement avec de la silice résultant du bris de l'ampoule) ou du transfert, au risque également de modifier la composition globale de l'échantillon.



## ANNEXE II.E

### ORIENTATION ET DECOUPE DES MONOCRISTAUX

Les monocristaux sont fixés tout d'abord sur une tête goniométrique et orientés aux rayons X à 1° près pour les usages courants. L'orientation peut être grandement facilitée par l'examen des reflets de l'échantillon. Cet examen donne également une idée de la mosaïcité du cristal que l'on évalue plus précisément en translatant celui-ci par rapport au faisceau de rayons X.

Pour les expériences de diffraction inélastique des neutrons, des déterminations plus précises de la mosaïcité des cristaux étaient nécessaires. Elle furent réalisées sur le diffractomètre D.13 de l'Institut Laue-Langevin en examinant trois réflexions de l'échantillon placé entièrement dans le faisceau. Deux cristaux ayant des mosaïcités inférieures à 30' furent ainsi sélectionnés.

Pour la plupart des mesures physiques, les cristaux doivent être découpés selon des formes et orientations particulières. Les découpes, tournages et carrottages ont été effectués sur une machine à électroérosion. Cet outil est, de loin, le mieux adapté à la fragilité de nos échantillons et produit généralement très peu de contraintes et de pollution.

Pour ce faire, le cristal pré-orienté est transféré sur un bloc de laiton pris dans un étau orientable adapté à la machine à électroérosion. La fixation sur le bloc de laiton est assurée, en même temps que le contact électrique, par de la résine époxy conductrice, ce qui présente l'avantage de ne pas nécessiter de chauffage qui pourrait induire la transformation de la phase  $\alpha$  en Millérite.

L'orientation du cristal est ensuite vérifiée et éventuellement retouchée avant les découpes.

Les échantillons une fois sous leur forme finale sont attaqués avec un mélange de  $HNO_3$  et  $HCl$  suivant la méthode décrite par Trahan <sup>(1)</sup> afin d'éliminer la couche superficielle perturbée par l'électroérosion. Il

faut noter enfin qu'en plus de leur grande fragilité, les cristaux de  $Ni_{1-\delta}S$  se clivent très facilement selon le plan de base et celà, semble-t-il, d'autant plus que  $\delta$  est grand ; cette faculté fut la source de nombreux désagréments : des amorces de clivages existent, semble-t-il, dans le cristal immédiatement après préparation, car celles-ci apparaissent souvent après attaque chimique, au cours des polissages et dans les sections découpées par électroérosion ; le clivage pouvant même intervenir pendant la découpe.

1. J. TRAHAN. Thèse Ph.D (1972) Louisiana State University.

ANNEXE III.A

APPAREILLAGE AUTOMATIQUE DE MESURE DE LA RESISTIVITE

ENTRE 300 K ET 2.5 K

a) Cryostat et Porte-Echantillons

Le cryostat réalisé par l'Atelier Central du C.N.R.S. comprend un réservoir central d'Helium liquide entouré d'une paroi refroidie par le bain d'Azote liquide, celle-ci étant isolée de l'enceinte extérieure par un vide secondaire. Dans le réservoir d'Helium plonge la canne de mesure à double paroi qui contient le porte-échantillon en cuivre fixé sur un tube fin (Figure 1). Les échantillons sont isolés du Cuivre par une feuille de Mylar collée à l'Araldite ; leur adhérence sur le support est assurée avec un peu de graisse aux silicones. Sur le porte-échantillons sont fixées également les deux sondes thermométriques : une sonde de mesure C.L.T.S. dans la partie supérieure et une sonde de régulation AsGa dans la partie inférieure. Les fils de courants et de tensions sont soudés sur des plots intermédiaires en Cuivre, isolés par une couche de vernis et d'Araldite. Un four coulissant sur le tube porte-échantillons vient coiffer ce dernier lorsque le montage est terminé. Le bobinage de four est réalisé de façon à éliminer les courants induits.

L'ensemble cryostatique que nous venons de décrire autorise une grande souplesse de fonctionnement ; nous pouvons en particulier régler à volonté la vitesse de refroidissement naturelle en ajustant la qualité des vides d'isollements : entre l'échantillon et le réservoir d'Helium liquide ; entre celui-ci (vide) et la garde d'Azote. Cette souplesse est absolument nécessaire dans notre cas pour pouvoir suivre l'évolution de la résistivité au cours du premier refroidissement et pouvoir piloter celui-ci à l'aide du dispositif programmé que nous allons décrire maintenant.

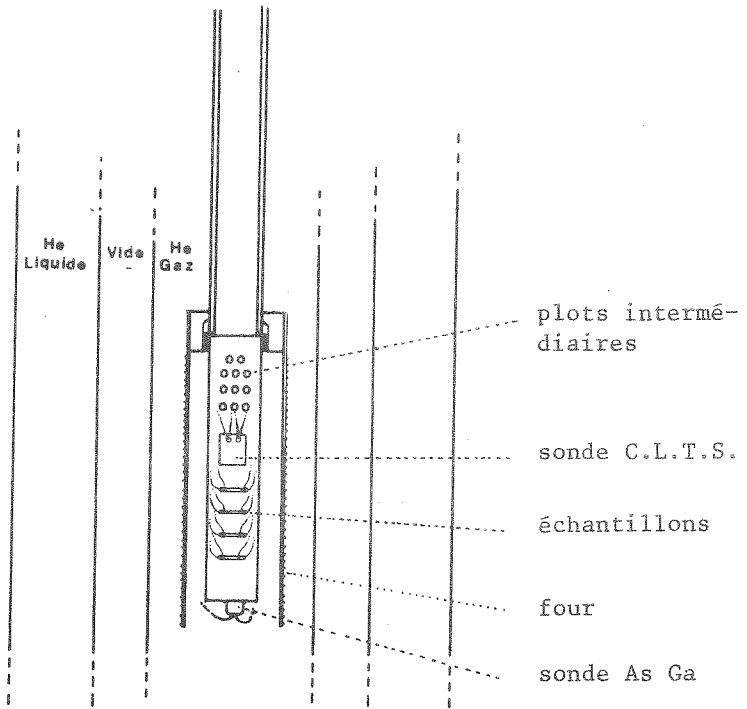
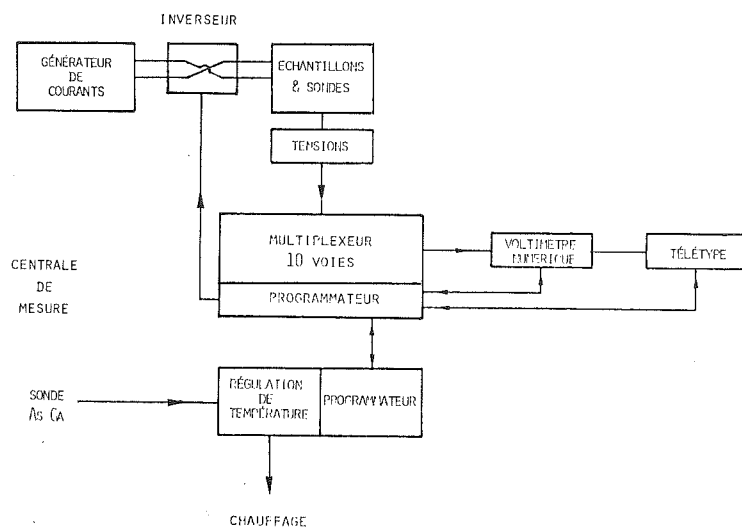


Figure 1 : Porte-échantillons et enveloppes centrales du cryostat utilisé pour les mesures de résistivité entre 300 et 2.5 K.

b) Régulation de Température Programmée et Centrale de Mesures

Ce dispositif a été réalisé par R. Billat à partir d'une régulation de température à sonde AsGa et d'une centrale de mesures à dix voies et à très faible bruit ( $< 2 \mu\text{V}$ ) que nous avons fait exécuter à l'extérieur.

Le schéma synoptique de l'ensemble est représenté sur la figure 2.



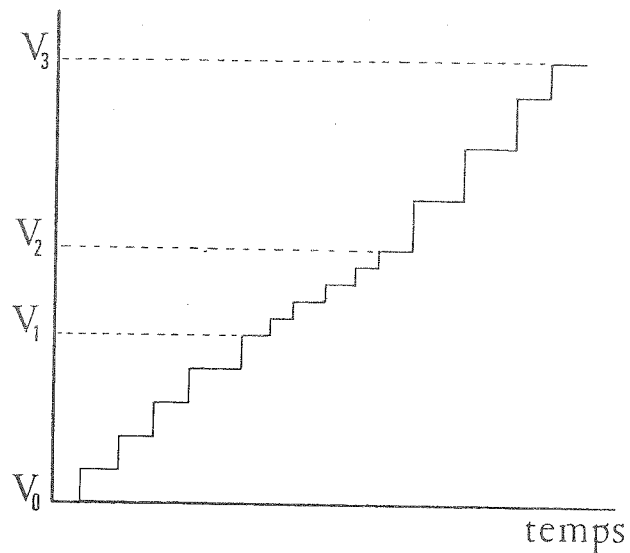
Une séquence de mesures se déroule de la manière suivante :

1) Le multiplexeur explore les voies actives (10 au maximum) ; les tensions sont dirigées sur un voltmètre numérique 150.000 points programmé par la centrale de mesures. Les résultats sont collectés sur une Télétype

2) A la fin de ce premier cycle, la centrale commande l'inversion des courants et le début d'un nouveau cycle identique au premier



3) A la fin de cette séquence de deux cycles, la centrale de mesures déclenche un changement de consigne de la régulation de température par l'intermédiaire du programmeur de température. Celui-ci peut fournir trois pas de consignes différents et ajustables séparément entre 1 et 100 mV ( $\approx 0.4$  et 40 K pour la sonde AsGa). Les tensions (températures) de changement de pas  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  (Cf. figure 3) peuvent être choisies en n'importe quel point de la gamme de même que la tension de départ  $V_0$ .



Cette programmation de température à plusieurs échelons est indispensable pour des mesures automatiques de résistivités dont les variations sont rarement linéaires et au contraire souvent dramatiques dans le cas des composés qui nous intéressent.

4) Lorsque la température a atteint de nouveau la température de consigne le programmeur commande au multiplexeur une nouvelle séquence de mesures à condition que la température soit stabilisée. Le critère de stabilité est également ajustable selon les besoins : les mesures ne sont déclenchées que lorsque la température a été maintenue pendant un temps

$\Delta t$  à l'intérieur de l'intervalle  $T_0 \pm \Delta T$ ,  $T_0$  étant la température de consigne,  $\Delta t$  et  $\Delta T$  étant ajustables séparément.

Le processus recommence alors à partir de 1).

c) Exploitation des mesures et performances

L'inversion des courants au milieu de chaque séquence permet d'éliminer les F.e.m. parasites, qui excèdent rarement  $10 \mu\text{V}$ , en faisant la moyenne de tension  $\oplus$  et  $\ominus$ . Les résistances des échantillons et de la sonde C.L.T.S. sont alors calculées avec les courants mesurés à la même température (les courants sont mesurés sur des résistances étalons de précision  $10^{-5}$ ). Nous avons utilisé, pour nos échantillons, des courants de  $10 \text{ mA}$  (phase B.T.) à  $200 \text{ mA}$  (phase H.T.).

Ces calculs, ainsi que la conversion des tensions délivrées par les sondes C.L.T.S. et AsGa, sont effectués depuis peu sur une calculatrice Hewlett-Packard M.10 à partir de la bande perforée fournie par la Télétype.

La centrale de mesures sera complétée prochainement par un système mis au point par R. Billat et qui permet d'ajuster automatiquement les courants dans les échantillons lorsque leur résistance subit des variations importantes. La calculatrice, couplée directement à la centrale, définit les courants à utiliser et exploite les résultats en continu.

Dans la centrale de mesures, telle qu'elle est utilisée actuellement, la précision des mesures et leur sensibilité est fixée par le volt-mètre numérique ; une sensibilité inférieure à  $1 \mu\text{V}$  peut être néanmoins obtenue facilement en interposant un amplificateur Amplispot entre l'échantillon et le multiplexeur. La température peut être réglée à  $0.1 \text{ K}$  près en tout point de la gamme.



ANNEXE IV.A

DIFFRACTION COHERENTE ELASTIQUE DES NEUTRONS PAR UN CRISTAL

Un faisceau de neutrons de longueur d'onde  $\lambda$  et vecteur d'onde  $\vec{k}$  est diffracté de manière cohérente élastique par les plans réticulaires  $(h, k, l)$  si le vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}(h, k, l)$  associé à ces plans est tel que :

$$2 \vec{k} \cdot \vec{G}(h, k, l) + G^2(h, k, l) = 0.$$

Les neutrons diffractés ont alors le vecteur d'onde  $\vec{k}'$ , tel que :

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}(h, k, l).$$

Ils subissent une déviation d'angle  $2 \theta_{h, k, l}$  donnée par :

$$\lambda = 2 d_{h, k, l} \sin \theta_{h, k, l}.$$

Si l'échantillon est un monocristal, à un faisceau incident donné ne correspond qu'une direction de diffraction, encore faut-il que le cristal soit convenablement orienté. Dans une poudre par contre, si le nombre de cristallites est suffisant et leur orientation complètement équiprobable, les neutrons sont diffractés également sur un cône d'angle  $2 \theta_{h, k, l}$  ; le nombre de ces neutrons pénétrant dans le ou les détecteurs -situés en général dans le plan équatorial- par unité de temps est :

$$n = C \cdot \frac{\rho'}{\rho} \cdot j N_c^2 F^2 L(H) \cdot A(H) \quad (1)$$

où  $C$  est une constante caractéristique du dispositif expérimental,  $\rho'$  et  $\rho$  sont la masse volumique réelle et théorique respectivement,  $\vec{H}$  le vecteur de diffraction défini couramment par  $2\pi \vec{H} = (\vec{k}' - \vec{k})$  soit ici :

$$2\pi \vec{H} = \vec{G}(h, k, l) \quad \text{avec} \quad H = \frac{2 \sin \theta_{h, k, l}}{\lambda}$$

$j$  est la multiplicité des plans réticulaires de la famille  $\{h, k, l\}$ ,  $N_c$  le nombre de cellules élémentaires par unité de volume,  $L(H)$  le facteur géométrique de Lorentz, soit  $L(H) = \frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta}$  dans le cas d'un échantillon cylindrique vertical ;  $A(H)$  est le facteur d'absorption de l'échantillon et  $F(H)$  est le facteur de structure nucléaire ou magnétique rapporté à la cellule élémentaire, soit respectivement :

$$F_{\text{nucl}}(H) = \sum_i b_i \exp(i \vec{G}_{(h, k, l)} \cdot \vec{r}_i) e^{-B_i(T) \frac{H^2}{2}} \quad (2)$$

pour la diffraction nucléaire et :

$$F_{\text{mag}}(H) = \left| \sum_n \vec{q}_n \exp(i \vec{G}_{(h, k, l)} \cdot \vec{r}_n) e^{-B_n(T) \frac{H^2}{2}} \right| \quad (3)$$

pour la diffraction magnétique.

Dans ces expressions,  $\vec{r}_i$  ou  $\vec{r}_n$  représente la position des atomes dans la cellule, la deuxième sommation ne portant évidemment que sur les seuls atomes magnétiques ;  $\exp(-B_i \frac{H^2}{2})$  figure le facteur de Debye-Waller relatif à l'atome  $i$  par lequel on représente, dans l'approximation de Debye, les neutrons éliminés de la diffraction de Bragg par les diffusion inélastiques ;  $b_i$  est la longueur de diffusion nucléaire de l'atome  $i$ ,  $p_n$  la longueur de diffusion magnétique de l'atome  $n$ , soit :

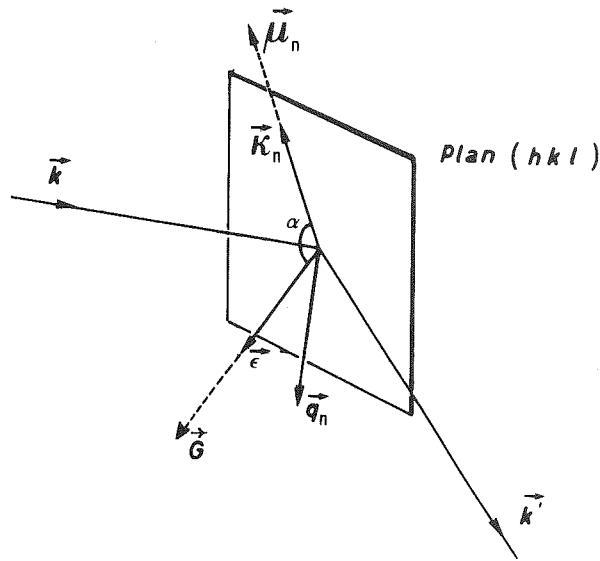
$$p_n = \left( \frac{e^2 \gamma}{2mC^2} \right) \mu_n f_n = 0.27 \cdot 10^{-12} \cdot \mu_n \cdot f_n \text{ cm}$$

$e$  et  $m$  étant la masse et la charge de l'électron,  $C$  la vitesse de la lumière,  $\gamma$  le moment magnétique du neutron exprimé en magnéton nucléaire,  $\mu_n$  le moment magnétique de l'atome  $n$  exprimé en magnéton de Bohr et  $f_n$  son facteur de forme magnétique.

Dans l'équation (3),  $\vec{q}_n$  représente le vecteur d'interaction magnétique de l'atome  $n$  défini par :

$$\vec{q}_n = \vec{\epsilon} (\vec{\epsilon} - \vec{K}_n) - \vec{K}_n$$

$\vec{\epsilon}$  est le vecteur unitaire dans la direction du vecteur de diffraction, soit ici  $\vec{\epsilon} = \vec{G}/G$ , et  $\vec{K}_n = \vec{\mu}_n/\mu_n$ , d'où  $q_n = \sin \alpha$  si  $\alpha$  est l'angle entre  $\vec{G}$  et  $\vec{\mu}_n$ .



Pour le calcul du facteur de structure magnétique (3), il faut connaître l'arrangement des moments dans la maille. Nous avons trouvé (chap. IV § II.2) que l'ordre antiferromagnétique correspond bien à des moments alignés selon l'axe  $\vec{c}$ , ordonnés ferromagnétiquement dans chaque plan de base et antiferromagnétiquement d'un plan à l'autre (Cf. figure 5 du chapitre I), le facteur de structure magnétique s'écrit alors :

$$F_{\text{mag}} = \left( \frac{e^2 \gamma}{2mC^2} \right) \cdot f_{\text{Ni}} \cdot \mu \cdot \sin \alpha \left\{ 1 - \exp \left( i 2\pi \frac{1}{c} \cdot \frac{c}{2} \right) \right\} e^{-\frac{B_{\text{Ni}} H^2}{2}} \cdot \delta$$

soit  $F = 0$  pour  $l$  pair, et :

$$F = \left( \frac{e^2 \gamma}{2mC^2} \right) \cdot f_{\text{Ni}} \cdot \mu \cdot \sin \alpha \cdot 2 \delta \cdot e^{-\frac{B_{\text{Ni}} H^2}{2}}$$

pour  $l$  impair ( $\delta$  mesurant le taux de lacunes de Nickel).

$\sin \alpha$  est donné alors par :  $\sin \alpha = \left( 1 - \frac{d^2 l^2}{c^2} \right)^{1/2}$  où  $d$  est la distance inter-réticulaire des plans  $(h, k, l)$ .

Finalement donc, pour  $l$  impair :

$$F_{\text{mag}} = 0.54 \cdot 10^{-12} \left( 1 - \frac{d^2 l^2}{c^2} \right)^{1/2} \cdot f_{\text{Ni}} \cdot \mu \cdot \delta \cdot e^{-\frac{B_{\text{Ni}} H^2}{2}} \text{ cm.}$$



ANNEXE IV.B

METHODE DES MOINDRES CARRÉS APPLIQUÉE AU FACTEUR DE FORME MAGNÉTIQUE POUR  
L'ÉVALUATION DE LA DIFFUSION PARAMAGNÉTIQUE

Si nous notons  $M_1, \dots, M_i, \dots, M_n$  les différences  $M(\theta_1), \dots, M(\theta_i), \dots, M(\theta_n)$

$f_1, \dots, f_i, \dots, f_n$  les valeurs correspondantes du facteur de forme

$$F \text{ la somme } \sum_{i=1}^n f_i^2$$

$$F \text{ la somme } \sum_{i=1}^n f_i^4$$

$$M \text{ la somme } \sum_{i=1}^n M_i$$

$$S \text{ la somme } \sum_{i=1}^n M_i f_i^2$$

la méthode de moindres carrés aboutit à (1) :

$$a = (S.F - F.M) / (F^2 - nF)$$

$$b = \frac{M - n a}{F}$$

En considérant  $b$  comme une fonction  $g$  des différences  $M_i$ , nous en déduisons par la relation classique (Cf. (1) p. 121) :

$$\sigma_b^2 = \sum_i \left( \frac{\partial g}{\partial M_i} \sigma_i \right)^2$$

l'écart quadratique moyen sur la valeur de  $b$  :

$$\sigma_b^2 = \left( \frac{1}{F^2 - nF} \right)^2 \sum_{i=1}^n (F - n f_i^2)^2 \sigma_{M_i}^2$$

soit lorsque l'écart type  $\sigma_{M_i}$  est le même pour toutes les mesures :

$$\sigma_b^2 = \frac{n}{|nF - F^2|} \sigma_M^2$$

(1) E.M. PUGH et G.H. WINSLOW, The Analysis of Physical Measurements (Addison-Wesley) 1966, p. 88.





ANNEXE V.A

CONDITIONS DE QUASI-EQUILIBRE THERMIQUE

DANS LES MESURES CALORIMETRIQUES

Nous raisonnerons tout d'abord sur le cas du calorimètre du C.E.N.G. (Cf. V.2.1.) pour lequel ces conditions sont plus sévères. Dans ce calorimètre, les échantillons employés sont des cylindres de 10 mm de diamètre et 10 mm de hauteur, que nous avons découpés, par électroérosion, dans de mauvais monocristaux ou dans des polycristaux à gros grains (de l'ordre de 10 à 100 mm<sup>3</sup>). Ils sont scellés, sous atmosphère d'Helium, dans un contenant en aluminium autour duquel est bobinée la résistance de chauffage. Nous décrirons leur comportement thermique en admettant que la puissance de chauffage P est entièrement absorbée par l'échantillon - les pertes thermiques étant effectivement très réduites dans cet appareil. A l'instant t et à la distance r du centre, la température obéit alors à l'équation différentielle :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$\alpha = \frac{k}{\rho C_P}$  étant la diffusivité thermique de l'échantillon, k sa conductivité thermique et  $\rho$  sa masse volumique.

La solution de cette équation est de la forme :

$$T(r,t) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha \lambda_n^2 t} \cdot A_n I_0(\lambda_n r) \quad (2)$$

où  $I_0 = J_0(ix)$  représente la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre zéro correspondant aux arguments imaginaires.

Les constantes  $A_n$  et  $\lambda_n$  sont déterminées par les conditions aux limites : pour  $r = r_0$  rayon de l'échantillon :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{P}{k \cdot S}$$

S étant l'aire de la surface cylindrique ; ou en utilisant la relation

$$C_p = \frac{P}{M \cdot v} \text{ (Cf. V.2.a) :}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r_{r_0}} = \frac{C_p \cdot \rho \cdot r_0 \cdot v}{2 k}$$

soit, d'après (2) :

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{\alpha \lambda_n^2 t} A_n \lambda_n I_1(\lambda_n r_0) = \left( \frac{\rho r_0 v}{2 k} \right) \cdot C_p \quad (3)$$

Cette équation possède une solution simple lorsque la chaleur spécifique est proportionnelle à la température, soit  $C_p = g T$ , ce qui pour NiS peut être considéré comme une bonne approximation entre 30 et 130 K, par exemple, ou plus généralement pour tout intervalle de température suffisamment réduit.

Dans ce cas, la condition (3) devient :

$$\frac{k \lambda_n}{h} = \frac{I_0(\lambda_n r_0)}{I_1(\lambda_n r_0)} \text{ avec } h = \frac{1}{2} g \cdot \rho \cdot r_0 \cdot v$$

Cette équation transcendente n'admet qu'une seule solution que l'on peut obtenir graphiquement. La valeur moyenne de  $g$  entre 30 et 130 K est voisine de  $g \approx 310^{-3} \text{ J/g.K}^2$  ; pour la conductivité thermique, nous prendrons celle mesurée sur poudre au voisinage de 100 K, bien qu'elle soit certainement bien supérieure dans le matériau massif, soit :  $k \approx 0.08 \text{ J/cm.sec.K}$ .

Nous obtenons alors  $\lambda \approx 0.13 \text{ cm}^{-1}$  pour  $v = 5 \text{ K/mn}$ . Si  $T_0$  est la température initiale, supposée homogène, on a donc à l'instant  $t$  :

$$T(r,t) \approx T_0 e^{\alpha \lambda^2 t} I_0(\lambda r)$$

c'est à dire :

$$\frac{T(r_0,t)}{T(0,t)} \approx \frac{I_0(\lambda r_0)}{I_0(0)} \approx 1.0010$$

Ceci représente une différence de température de 0.1 K à 100 K entre le centre et la périphérie de l'échantillon.

A plus basse température, on peut supposer que la conductivité thermique augmente normalement avant de décroître à nouveau au-dessous de 20 à 10 K environ, c'est à dire dans un domaine où le comportement de la chaleur spécifique est assimilable à une diminution de  $g$ . Au total, la quantité  $\frac{k}{h}$  doit rester du même ordre de grandeur, jusqu'à 4.2 K et par conséquent, la constante  $\lambda$  également, et donc le rapport des températures centrales et périphériques.

Cette étude montre ainsi qu'une vitesse de chauffage de 5 K/mn garantit une bonne homogénéité de la température dans nos échantillons.

(1) A.A. ANDREEV, I.A. SMIRNOV, L.S. PARFEN'EVA et L.N. SUMILOVA,  
Sov. Phys. - Solid State 14 (1972) 706.

