



**HAL**  
open science

# Etude du magnétisme des systèmes géométriquement frustrés $\text{RMn}_2\text{H}_x$ . Influence de la pression et des substitutions chimiques.

Paula Cadavez-Perez

► **To cite this version:**

Paula Cadavez-Perez. Etude du magnétisme des systèmes géométriquement frustrés  $\text{RMn}_2\text{H}_x$ . Influence de la pression et des substitutions chimiques.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT: . tel-00230161

**HAL Id: tel-00230161**

**<https://theses.hal.science/tel-00230161>**

Submitted on 31 Jan 2008

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

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



N- D'ORDRE



UNIVERSITE PARIS XI UFR  
SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Paula CADAVEZ PERES

Sujet

Etude du magnétisme des systèmes  
géométriquement frustrés  $\text{RMn}_2\text{Hx}$ . Influence de  
la pression et des substitutions chimiques.

Soutenue le 6 décembre 2002  
devant la Commission d'examen

M. Philippe MENDELS

Président

M. Rafik Ballou.

Rapporteur

Mme. Françoise HIPPERT

Rapporteur

M. Peter VAJDA

Mme. Isabelle MIREBEAU

Co-directeur de thèse

M. Igor GONCHARENKO

Co-directeur de thèse



## REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier ici tous ceux qui ont eu un rôle déterminant dans la réalisation de ce travail de thèse, en mettant à ma disposition leurs compétences scientifiques et leur soutien humain.*

*Je remercie tout d'abord Charles-Henri De Novion et Pierre Monceau, successivement directeurs du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) pendant les années de ma thèse, pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions.*

*Mes remerciements à Philippe Mendels pour avoir bien voulu présider mon jury de thèse. Je remercie également Rafik Ballou et Françoise Hippert pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et pour tous leurs commentaires détaillés et suggestions pertinentes. Merci à Peter Vajda d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et pour tout l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Isabelle Mirebeau et Igor Goncharenko, mes co-directeurs de thèse, pour tout ce que j'ai appris pendant ces trois ans. Ils ont su guider mon esprit, tout en me permettant d'acquérir autonomie et détermination dans mon travail. Je remercie chaleureusement Isabelle, pour sa disponibilité lorsque j'ai eu besoin d'aide et pour l'attention qu'elle a portée à l'évolution de ma thèse. Son enthousiasme et sa compétence scientifique ont été pour moi un exemple précieux. Merci à Igor de m'avoir permis de participer à un travail expérimental très stimulant, et pour les discussions fructueuses que nous avons eu. J'ai beaucoup apprécié ses commentaires, et son esprit critique exceptionnel. Je les remercie tous les deux également pour les liens d'amitié qu'ils ont su instaurer entre nous, permettant une ambiance de travail fort agréable.*

*Je remercie sincèrement Olga Makarova pour son formidable travail de préparation des échantillons, sans lesquels ce travail n'aurait pas vu le jour. Elle a toujours répondu à mes nombreuses demandes avec précision, rapidité et gentillesse.*

*Merci à Eric Vincent, qui m'a permis d'effectuer les mesures d'aimantation au SQUID du SPEC dans le cadre d'une collaboration très sympathique, ainsi que pour son investissement au niveau de la discussion des résultats expérimentaux.*

*Merci encore à Ashot Markosyan, qui par sa participation à une des études de diffraction de neutrons sous pression, a fortement enrichi ce travail. Dans le cadre d'une collaboration, nous avons pu profiter aussi des commentaires de S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras et J. S. Gardner.*

*Mes remerciements s'adressent également à Rémi Kahn pour m'avoir encadré lors des expériences de diffusion inélastique par temps de vol sur Mibemol (LLB), et pour sa disponibilité à insérer des nouvelles fonctions d'affinement sur le programme d'analyse des résultats. Merci également à Tristan Le Bihan, qui a permis le bon déroulement des expériences de diffraction de Rayons-X sous pression sur ID30 (ESRF).*

*Je voudrais remercier aussi l'ensemble des chercheurs du LLB auxquels j'ai fait appel pendant ces trois ans, et plus particulièrement : Bernard Hennion, pour le code numérique consacré aux effets du champ cristallin qu'il a mis à ma disposition ; Martine Hennion, pour les discussions sur les résultats obtenus par diffusion inélastique de neutrons ; et Juan Rodríguez-Carvajal, qui a répondu à toutes mes questions sur le programme d'analyse des diagrammes de diffraction Fullprof. Merci aussi à Igor Golosovsky, pour ses précieux conseils informatiques, ainsi que pour ses suggestions concernant des modèles d'affinement de structure.*

*Mes remerciements vont également au personnel administratif du LLB, Chantal Marais, Chantal Pomeau, Christelle Abraham, Claude Rousse et Bernard Mailleret, pour leur efficacité et gentillesse. Merci également à Patrick Baroni, qui m'a aidé à plusieurs reprises sur le plan technique.*

*Je remercie tous les autres thésards et post-docs du laboratoire pour leur assistance et encouragement : Oliver, Sophie, Aziz, Laurence, Cécile, Natacha, Stéphane, Pascale, Saâd, Florence, Giulia, Pascal, Naïma, Adèle, Béatrice, Trong-Duc.*

*Pour terminer, je tiens à remercier fortement mes amis, ma famille, et en particulier Emanuele pour les moments de bonne humeur et pour m'avoir écouté patiemment durant ces trois dernières années.*

<p><i>Ce travail a été financé par 'Fundação para a Ciência e a Tecnologia', Portugal (contrat PRAXIS XXI / BD / 20334 / 99) dans le cadre du III programme-cadre de la Communauté Européenne.</i></p>
--

# Table des matières

<b>Les objectifs de la thèse</b>	<b>1</b>
<b>1 Intérêt de l'étude</b>	<b>5</b>
1.1 La frustration topologique à l'origine de comportements originaux . . .	5
1.2 $\text{YMn}_2$ et $\text{RMn}_2$ : des systèmes frustrés proches de l'instabilité magnétique	9
1.2.1 Frustration topologique du réseau Mn . . . . .	10
1.2.2 Instabilité du moment magnétique Mn . . . . .	11
1.2.3 Phase paramagnétique et fluctuations de spin . . . . .	13
1.2.4 Structures magnétiques . . . . .	15
1.2.5 Effet de la pression hydrostatique/chimique . . . . .	20
1.3 Hydrures des phases de Laves, influence de l'hydrogène sur le magnétisme	27
1.3.1 Diagrammes de phase $\text{YMn}_2\text{H}_y$ et $\text{RMn}_2\text{H}_y$ . . . . .	29
1.3.2 H ordonné : couplage magnéto-structural et ordre magnétique à longue portée . . . . .	31
1.3.3 H désordonné : ordre magnétique à courte portée . . . . .	35
<b>2 Les échantillons et les techniques expérimentales</b>	<b>39</b>
2.1 Préparation des échantillons . . . . .	39
2.2 Diffraction de neutrons sur poudre à pression ambiante . . . . .	40
2.2.1 Principe de la diffraction de neutrons . . . . .	41
2.2.2 Approche expérimentale . . . . .	43
2.2.3 Analyse des données, méthode de Rietveld . . . . .	47
2.3 Diffraction de neutrons sous pression . . . . .	49
2.3.1 Montage expérimental . . . . .	50
2.3.2 Analyse des données . . . . .	51
2.4 Diffraction de rayons X sous pression . . . . .	52
2.4.1 Procédure expérimentale . . . . .	52
2.4.2 Analyse des données . . . . .	53
2.5 Diffusion inélastique . . . . .	53
2.5.1 Principe des mesures à temps de vol . . . . .	54
2.5.2 Dispositif expérimental . . . . .	56
2.5.3 Traitement initial des données . . . . .	57
2.6 Mesures d'aimantation . . . . .	60

<b>3</b>	<b>Compétition entre le magnétisme R et Mn, influence du réseau chimique de l'hydrogène sur le magnétisme</b>	<b>63</b>
3.1	H ordonné : rôle de H dans l'orientation du réseau magnétique . . . . .	64
3.1.1	Diffraction neutronique sur $(R,R')Mn_2D_4$ . . . . .	66
3.1.2	Modèle de champ cristallin (cc) . . . . .	70
3.1.3	Discussion . . . . .	75
3.2	H désordonné : rôle du désordre de H sur l'ordre magnétique à courte portée . . . . .	78
3.2.1	Diffraction neutronique sur $A(Mn,Al)_2D_y$ . . . . .	78
3.2.2	Discussion . . . . .	88
3.3	Conclusions . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Etude des fluctuations de spins, comparaison avec les verres de spin</b>	<b>93</b>
4.1	Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol . . . . .	94
4.1.1	Détails expérimentaux . . . . .	94
4.1.2	Section efficace de diffusion . . . . .	94
4.1.3	Composés désordonnés $A(Mn,Al)_2D_y$ . . . . .	96
4.1.4	Composés ordonnés $AMn_2D_4$ et $AMn_2H_4$ . . . . .	104
4.1.5	Discussion, comparaison avec les verres de spin . . . . .	108
4.2	Aimantation en champ faible . . . . .	109
4.3	Conclusions . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Dilution Mn/Fe : évolution vers un ordre ferromagnétique non frustré</b>	<b>115</b>
5.1	Diagramme de phases obtenu dans $Y(Mn,Fe)_2D_4$ par diffraction de neutrons . . . . .	115
5.2	Phases riche en Mn et riche en Fe . . . . .	117
5.3	Phase intermédiaire à courte portée (SRO) . . . . .	119
5.3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	120
5.3.2	Modélisation simple . . . . .	122
5.3.3	Discussion . . . . .	127
5.4	Conclusions . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Etude sous pression : vers l'instabilité magnétique du Mn</b>	<b>131</b>
6.1	$GdMn_2$ : un composé non-hydrogéné . . . . .	133
6.1.1	Ordre magnétique à pression ambiante . . . . .	133
6.1.2	Ordre magnétique sous pression - diffraction neutronique . . . . .	137
6.1.3	Paramètres structuraux sous pression obtenus par diffraction de rayons x . . . . .	142
6.2	Hydrures $Tb(Mn,Al)_2D_y$ . . . . .	143
6.2.1	Structure cristalline et magnétique sous pression dans $Tb(Mn,Al)_2D_1$ - diffraction neutronique . . . . .	143
6.2.2	Etude structurale détaillée sous pression - diffraction de rayons X . . . . .	147
6.2.3	Origine de la transition structurale observée dans les hydrures . . . . .	150

6.3	Discussion, comparaison composés hydrogénés / non-hydrogénés . . . . .	152
6.4	Conclusions . . . . .	154
<b>7</b>	<b>Perspectives : Influence de la pression sur le magnétisme d'autres systèmes topologiquement frustrés, le liquide de spin <math>\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7</math></b>	<b>155</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>167</b>
	<b>Annexes</b>	
<b>A</b>	<b>Calcul du champ cristallin</b>	<b>169</b>
<b>B</b>	<b>Calibration en absolu de la section efficace mesurée en diffusion in-élastique</b>	<b>177</b>
<b>C</b>	<b>Articles</b>	<b>179</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>197</b>



# Les objectifs de la thèse

Dans les phases de Laves  $AMn_2$  ( $A = Y$  ou terre rare magnétique R), le sous-réseau pyrochlore Mn présente une frustration topologique complète pour des interactions Mn-Mn antiferromagnétiques entre premiers voisins. De plus, dans ces composés, le magnétisme du manganèse est au voisinage du seuil d'instabilité magnétique, instabilité contrôlée par les distances interatomiques Mn-Mn. Ceci est à l'origine de comportements très inhabituels et d'arrangements magnétiques complexes.

Le dopage en hydrogène a des effets remarquables sur les propriétés magnétiques de ces composés. Les atomes H stabilisent les moments magnétiques Mn par un simple effet de dilatation de maille et surtout, ils influent sur la nature des interactions magnétiques et donc sur l'ordre magnétique.

Dans  $YMn_2D_4$ , l'ordre de l'hydrogène impose un ordre magnétique à longue portée, dont la symétrie est imposée par celle de la surstructure de l'hydrogène [Goncharenko97a]. En revanche, lorsque l'hydrogène est forcé à rester désordonné jusqu'à basse température (par substitution Mn/Al) l'ordre magnétique devient à courte portée [Mirebeau01].

La finalité de cette thèse est d'étudier en détail le couplage entre le réseau chimique de l'hydrogène et l'ordre magnétique dans les hydrures des phases de Laves frustrées  $AMn_2$ . Dans cette étude nous avons largement utilisé des substitutions chimiques et la pression hydrostatique pour mieux cerner les paramètres pertinents influant sur les propriétés magnétiques de ces systèmes.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit est consacré à l'étude bibliographique du sujet. Après une introduction aux effets de la frustration topologique dans le magnétisme de différents types de systèmes, nous détaillons les résultats les plus importants obtenus dans les phases de Laves  $AMn_2$  et leurs hydrures.

Dans le **deuxième chapitre** nous décrivons les techniques expérimentales utilisées dans notre travail : diffraction de neutrons et de rayons X, notamment les études sous pression, diffusion inélastique de neutrons et mesures d'aimantation. Les mesures de diffraction de neutrons ayant une place privilégiée dans notre étude, nous donnons un accent particulier aux principes et aux méthodes d'analyse des résultats liés à cette technique.

Les quatre chapitres suivants correspondent aux principaux axes de cette étude. Ils cherchent à répondre aux questions suivantes :

**- Comment l'ordre / le désordre de l'hydrogène influe-t-il sur le type d'ordre magnétique ?** (chapitre 3)

a) *Ordre de l'hydrogène* : influence sur l'orientation des moments magnétiques.

Dans les composés  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  [Goncharenko97a], la mise en ordre de l'hydrogène induit un ordre magnétique à longue portée, où les interactions d'échange Mn-Mn sont dominantes. En revanche, la direction des moments magnétiques à basse température est contrôlée par le magnétisme de la terre rare. Nous avons étudié par diffraction de neutrons les hydrures mixtes  $(\text{R},\text{R}')\text{Mn}_2\text{D}_4$ , afin de recueillir un maximum d'informations sur l'orientation des moments magnétiques en fonction de la concentration de différents types de terre rare et de la température. Nous montrons les diagrammes expérimentaux obtenus, ainsi que l'analyse qui a été faite à l'aide d'un modèle de champ cristallin. Un effet très original est observé dans les hydrures par rapport aux composés non hydrogénés, qui suggère que la surstructure d'hydrogène affecte fortement l'anisotropie magnétique de ces systèmes.

b) *Désordre de l'hydrogène* : influence sur le type d'ordre magnétique à courte portée.

Tout en gardant le réseau H désordonné, nous nous sommes intéressés au type d'ordre magnétique à courte portée qui est stabilisé pour différentes concentrations d'hydrogène, et aussi à l'influence du magnétisme de la terre rare sur l'ordre magnétique. Nous montrons les résultats obtenus par diffraction de neutrons dans les composés  $\text{A}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_y$  avec  $\text{A}=\text{Y}, \text{Tb}$  ou  $(\text{Y},\text{Tb})$ . Les températures d'ordre magnétique dans ces composés varient avec la concentration d'hydrogène, ce qui prouve que la compétition entre les différents types d'interactions magnétiques est fortement affectée par le dopage à l'hydrogène. En accord avec les résultats pour les composés ordonnés, on observe aussi un important effet de la concentration d'hydrogène sur l'orientation des moments magnétiques.

**- Quel est le comportement dynamique des moments magnétiques dans cet ordre à courte portée ?** (chapitre 4)

Les composés où l'hydrogène est désordonné présentent des corrélations magnétiques à courte portée en ayant tout de même des températures d'ordre relativement élevées, ce qui les distingue des verres de spin classiques. Le but de cette étude est d'étudier les propriétés de dynamique de spin dans ces composés présentant une frustration topologique et de les situer par rapport aux verres de spin typiques. Pour sonder les propriétés dynamiques, nous avons effectué des mesures de diffusion inélastique de neutrons par temps de vol. Les résultats obtenus mettent en évidence un comportement 'cluster glass' qui semble être lié à un effet d'environnement d'hydrogène sur la frustration topologique. L'étude des composés ordonnés aussi par diffusion inélastique ainsi que des mesures d'aimantation permettent de compléter ce travail.

---

**- Comment évolue l'ordre magnétique lorsque la frustration topologique est progressivement supprimée ?** (chapitre 5)

On a utilisé la substitution de Mn par Fe afin de changer la nature des interactions dans ce sous-réseau et donc d'étudier la transition d'un ordre antiferromagnétique dans un réseau frustré vers un ordre ferromagnétique non frustré. Les résultats obtenus par diffraction de neutrons dans  $Y(\text{Mn,Fe})_2\text{D}_4$  montrent que cette évolution se fait de façon continue et par le biais d'une structure magnétique incommensurable à courte portée. Cette structure est stabilisée dans une très large gamme de concentrations par le désordre de l'hydrogène. Un modèle numérique simplifié, où des ions Fe sont introduits de façon aléatoire sur les sites du sous-réseau Mn, permet de comprendre cette évolution comme étant le résultat du bilan énergétique entre les différentes interactions magnétiques.

**- Comment évolue l'ordre magnétique lorsqu'on s'approche de la zone d'instabilité du magnétisme Mn ?** (chapitre 6)

Le but de cette étude était de mieux comprendre l'influence du réseau topologiquement frustré Mn dans l'ordre magnétique des phases de Laves et de leurs hydrures. Le magnétisme Mn étant très sensible aux distances interatomiques, l'application d'une pression hydrostatique permet de changer la prépondérance des magnétismes R et Mn à stabiliser un comportement et ainsi visualiser le rôle de chacun de ses sous-réseaux. Nous avons étudié par diffraction de neutrons et de rayons X sous pression le composé non-hydrogéné  $\text{GdMn}_2$  et les hydrures  $\text{Tb}(\text{Mn,Al})_2\text{D}_y$ . Les résultats obtenus mettent en évidence des comportements très originaux sous pression, tels que des transitions d'un ordre à courte portée vers un ordre à longue portée, des changements du caractère du magnétisme Mn et, dans les hydrures, des transitions isostructurales accompagnées d'effets volumiques géants. Ils montrent aussi que la frustration topologique du réseau Mn joue un rôle fondamental dans les propriétés magnétiques de ces systèmes à pression ambiante.

**- Perspectives : frustration topologique à l'origine de propriétés magnétiques peu conventionnelles.** (chapitre 7)

Dans les composés  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , la frustration topologique du réseau pyrochlore induit des types d'ordre magnétiques peu habituels, tels que les liquides ou glaces de spin, dont la stabilité est contrôlée par un bilan délicat entre interactions d'échange, dipolaires et énergie d'anisotropie.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est un liquide de spin, caractérisé par des corrélations à courte portée de nature dynamique, jusqu'à très basse température (70 mK au moins). Dans ce chapitre, nous présentons les premières mesures sous pression dans ce composé ; nous avons observé des changements remarquables de l'arrangement microscopique des spins.

Ce travail montre l'apport très important des techniques expérimentales microscopiques, telles que la diffraction de neutrons sous pression, combinées au dopage en hydrogène (pression chimique), pour la compréhension des interactions magnétiques dans les systèmes topologiquement frustrés.



# Chapitre 1

## Intérêt de l'étude

### 1.1 La frustration topologique à l'origine de comportements originaux

Les propriétés magnétiques des systèmes avec frustration topologique ont suscité un énorme intérêt ces dernières années. Dans ces systèmes aucune configuration de spins ne peut minimiser l'énergie, ce qui est à l'origine de propriétés très inhabituelles et d'une grande diversité de comportements magnétiques.

Avant tout, il est utile de distinguer la frustration topologique d'un autre concept voisin, qui est celui de la frustration des interactions.

Le concept de frustration des interactions a été introduit avec la découverte des verres de spin et traduit l'incapacité du système à satisfaire toutes les interactions magnétiques simultanément. Un exemple schématique de ce type de frustration est montré dans la Fig. 1.1a) : ici, l'introduction aléatoire d'interactions ferromagnétiques (F) dans une matrice antiferromagnétique (AF) induit la frustration. L'ingrédient essentiel des verres de spin est effectivement le mélange aléatoire d'interactions magnétiques en compétition, qui empêchent l'établissement d'un ordre magnétique à longue portée. Ce mélange aléatoire est, dans la pratique, synonyme d'un désordre associé aux sites ou aux interactions entre sites magnétiques. Un exemple très connu est celui du verre de spin dilué CuMn [Murani81], où, de façon aléatoire, on introduit des ions magnétiques Mn dans les sites de la matrice non-magnétique Cu. L'interaction Mn-Mn est ici du type RKKY, qui est une interaction à longue portée, oscillatoire dont le signe change avec une certaine périodicité spatiale. Ce système est frustré, puisque il y a tout un ensemble d'interactions de paires Mn-Mn de caractère et signe différents du fait des distances aléatoires entre ions Mn. Dans d'autres verres de spin, deux types d'ions magnétiques se partagent les sites d'un même sous-réseau et introduisent des interactions magnétiques différentes. Le désordre associé à l'occupation du site magnétique induit la frustration (par exemple dans (Eu,Sr)S [Maletta79] ou  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$  [Menshikov94]). Les verres de spin se caractérisent aussi par un gel

des spins (phénomène coopératif) à une température bien définie  $T_g$ , en dessous de laquelle les spins restent figés dans une configuration désordonnée particulière. L'état fondamental de ces systèmes est dégénéré, les différents états qui minimisent l'énergie étant comme des vallées séparées par des barrières en énergie induites par le désordre. En conséquence, si la température est inférieure à une certaine valeur seuil ( $T_g$ ), le système reste bloqué dans une de ces vallées, qui est un état métastable correspondant à une configuration particulière des spins. Pour plus de détails sur les verres de spin, voir les revues [Binder86, Fischer91, Mydosh93, Mydosh96].

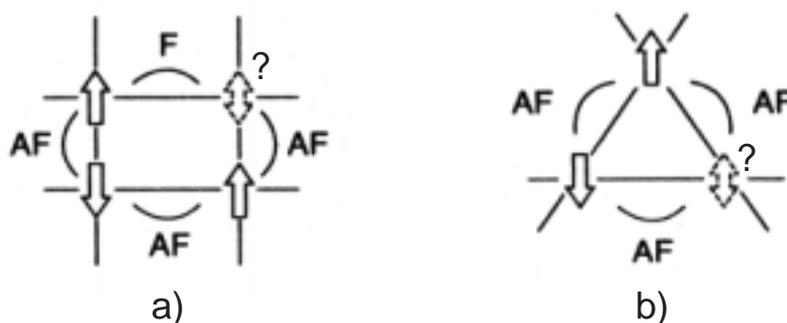


FIG. 1.1 – Figures schématiques de a) frustration induite par un désordre de sites dans un verre de spin (une interaction AF est substitué par une interaction F) et b) frustration topologique dans un réseau triangulaire. D'après la référence [Ramirez94].

L'alternative à ce type de frustration est le type de frustration montré dans la Fig. 1.1b). Dans cet exemple simple, des spins Ising ayant des interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins sont placés sur un triangle : on voit qu'on ne peut pas satisfaire toutes les interactions entre les paires. Ici, c'est la géométrie du réseau qui est à l'origine de la frustration : on parle donc de frustration topologique. Ce type de frustration présente des différences essentielles par rapport au cas précédent : ici il n'y a pas de désordre et la frustration peut se produire avec un seul type d'interactions. De très nombreuses revues sont apparues récemment sur ce sujet [Diep94, Gaulin94, Ramirez94, Schiffer96b, Harris96, Mila00, Lhuillier01]). La frustration topologique se caractérise aussi par une très grande dégénérescence de l'état fondamental. Mais, au contraire des verres de spin, dans un système idéal présentant une frustration topologique, il y a un quasi continuum d'états fondamentaux, le système pouvant passer d'un état à l'autre sans coût d'énergie jusqu'à  $T=0$  K. On parle alors de 'liquide de spin'.

Les réseaux sur lesquels peut se développer de la frustration topologique sont ceux constitués de triangles ou de tétraèdres (Fig. 1.2). A deux dimensions, le réseau triangulaire est l'exemple le plus immédiat, mais on peut aussi construire le réseau Kagomé. A trois dimensions, le réseau FCC est l'analogue de réseau triangulaire, tandis que le réseau pyrochlore est l'extension à 3D du réseau Kagomé, avec des tétraèdres qui

se partagent seulement des sommets. En général, les réseaux de faible connectivité (Kagomé et pyrochlore) sont plus frustrés. Par ailleurs, la frustration augmente s'il y a moins de degrés de liberté permis à chaque spin (les spins Heisenberg s'accrochent plus facilement d'une géométrie donnée que les spins Ising).

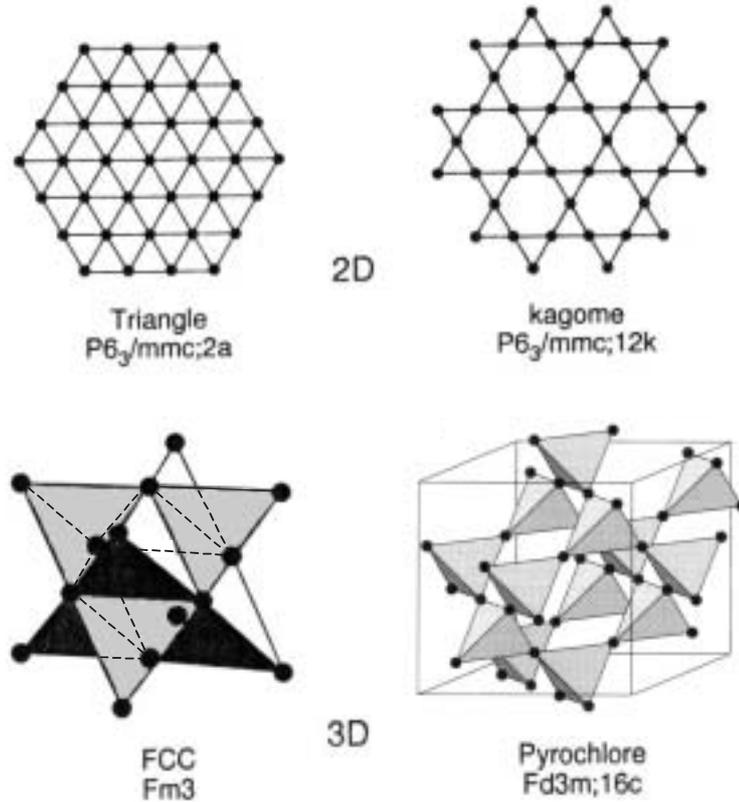


FIG. 1.2 – Réseaux magnétiques présentant une frustration topologique pour des interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins. D'après la référence [Ramirez94].

Avec le réseau type kagomé, on trouve les composés quasi-2D  $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$  (SCGO(p)) [Ramirez90, Broholm90, Ramirez92, Martínez94, Lee96, Schiffer96a] ou encore les jarosites  $KCr_3(OH)_6(SO_4)_2$  [Townsend86, Ramirez93, Keren96, Wills98]. Quant au réseau pyrochlore, particulièrement commun dans la nature, il est présent dans les composés cubiques  $A_2B_2O_7$  (les sous-réseaux A et B sont des réseaux pyrochlores indépendants mais qui s'interpénètrent), dans les fluorites  $ABCF_6$  (B et C se partagent les sites qui forment le réseau pyrochlore), dans les spinelles  $AB_2O_4$  et dans les phases de Laves  $AB_2$  (réseau B), entre autres.

Le cas le plus étudié de frustration topologique est celui du réseau pyrochlore avec des interactions antiferromagnétiques à courte portée. On connaît maintenant aussi le

cas de la frustration topologique sur le même type de réseau mais pour des interactions ferromagnétiques (entre spins présentant une forte anisotropie Ising locale). Ce sont les ‘glaces de spin’ [Bramwell01] (nous y reviendrons brièvement au chapitre 7).

Le cas du réseau pyrochlore avec des interactions d'échange AF entre premiers voisins a très tôt suscité un grand intérêt au niveau théorique. Les calculs et simulations numériques ont montré qu'il y a une dégénérescence très importante de l'état fondamental tant pour des spins Ising [Anderson56, Liebmann86] que pour des spins Heisenberg [Villain79, Reimers91a, Reimers92a, Moessner98] classiques. Pour des interactions d'échange AF entre premiers voisins, il n'existe pas d'ordre à longue portée, mais juste un ordre incohérent formé par des tétraèdres sujets à la contrainte  $\sum_i \mathbf{S}_i = 0$ , où la somme porte sur les spins d'un seul tétraèdre. Villain a appelé ‘paramagnétisme coopératif’ cet état à basse température [Villain79]. Récemment, un autre travail [Canals98, Canals00] a suggéré l'existence d'un état fondamental type ‘liquide de spin’ jusqu'à  $T=0$  K pour des spins quantiques. Ces deux termes ‘paramagnétisme coopératif’ et ‘liquide de spin’ désignent des états qui restent paramagnétiques jusqu'à basse température, où les spins sont corrélés à courte portée mais continuent de fluctuer jusqu'à  $T=0$  K.

En pratique, les systèmes réels ne restent pas paramagnétiques jusqu'à basse température, mais finissent très souvent par s'ordonner à une température finie. Ceci s'explique par l'extrême sensibilité de leur magnétisme à tout genre de perturbations. La diversité de comportements magnétiques est remarquable : dans certains composés, on observe un ordre à longue portée à basse température, cet ordre étant non colinéaire et parfois accompagné de distorsions cristallographiques ( $\text{FeF}_3$  [Ferey86, Reimers91c],  $\text{YMn}_2$  ou  $\text{RMn}_2$  [Ballou87, Shiga94]), d'autres composés présentent un ordre ‘gelé’ à courte portée, type verre de spin bien qu'ils aient un désordre chimique négligeable (c'est le cas des pyrochlores avec  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $A=\text{Y}$  ou  $\text{Tb}$ ) [Greedan91, Gaulin92, Greedan96, Dusinger96, Gingras97, Gardner99b] et  $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  [Reimers91b]). Le comportement de  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est encore en cours d'étude, il semblerait qu'il reste paramagnétique jusqu'à très basse température (70 mK) [Gardner99a]. Enfin, dans  $\text{Y}(\text{Sc})\text{Mn}_2$  [Ballou96] et  $\text{CsNiCrF}_6$  [Harris94, Harris95], on a suggéré l'existence d'un état fondamental type liquide de spin.

La richesse et la complexité des diagrammes de phases de ces systèmes frustrés est intimement liée à la très grande dégénérescence de leur état fondamental. En effet, dans les systèmes présentant une très forte frustration, des perturbations, même faibles, peuvent lever la dégénérescence de l'état fondamental et sélectionner une configuration particulière parmi les états dégénérés. Ces perturbations peuvent être de nature très différente : fluctuations thermiques ou quantiques, forces dipolaires [Palmer00], anisotropie locale des spins [Bramwell94], interactions d'échange à plus longue portée ou encore présence d'impuretés non-magnétiques ou désordre chimique. On s'attend aussi à ce que ces systèmes soient très sensibles aux perturbations extérieures. **Une des originalités de notre travail sera d'étudier l'effet d'une nouvelle perturbation, le dopage en hydrogène ou plus précisément la mise en ordre de l'hy-**

**drogène, sur les propriétés magnétiques des composés à forte frustration topologique. L'étude de ces hydrures est décrite dans plusieurs chapitres de ce travail.** Des modèles théoriques essaient de prendre en compte les différents types de perturbations. Anderson [Anderson56] a été le premier à montrer que des interactions à plus longue portée (au-delà des premiers voisins) peuvent lever la dégénérescence de l'état fondamental et induire un ordre magnétique à longue portée. Notons aussi le travail effectué par Reimers [Reimers91a]. Un autre travail important est celui de Villain [Villain79], qui a étudié l'effet du désordre structural et de la dilution d'impuretés non-magnétiques dans les systèmes à état fondamental fortement dégénéré. Il a montré que la dégénérescence des configurations de spin est levée localement par les impuretés et qu'un verre de spin peut ainsi se former. Matsubara [Matsubara85] a obtenu le même résultat pour les réseaux triangulaire et hexagonal. En conclusion, toutes ces perturbations, qui tendent, en général, à désordonner les systèmes ordonnés, aident ici, au contraire, à l'établissement de l'ordre (local ou global) dans les systèmes à état fondamental fortement dégénéré. On parle généralement 'd'ordre par le désordre' [Villain80] (ce terme a originalement été employé pour désigner la sélection de configurations ordonnées des spins sous l'effet de fluctuations thermiques et quantiques).

Comme on l'a vu, le magnétisme des systèmes avec frustration topologique est souvent aussi complexe qu'inattendu. La compréhension de leur comportement magnétiques et des mécanismes microscopiques qui entrent en jeu dans ces systèmes reste un défi...

## 1.2 $Y\text{Mn}_2$ et $\text{RMn}_2$ : des systèmes frustrés proches de l'instabilité magnétique

La frustration topologique a des effets dramatiques dans le comportement magnétique des systèmes à la frontière entre magnétisme localisé et itinérant. Les phases de Laves  $\text{AMn}_2$  ( $A = Y$  ou une terre rare magnétique  $R$ ) ont été très étudiées, car elles constituent un système modèle où le magnétisme du  $\text{Mn}$  est à la fois frustré et fortement instable. En effet, dans ces composés, 1) les ions  $\text{Mn}$  forment un réseau de tétraèdres à sommets communs et les interactions  $\text{Mn-Mn}$  premiers voisins sont antiferromagnétiques et 2) la distance  $\text{Mn-Mn}$  est très proche de la valeur critique, en dessous de laquelle le moment magnétique du  $\text{Mn}$  est supprimé.

Les systèmes  $\text{RMn}_2$  ont, en plus de  $Y\text{Mn}_2$ , un deuxième réseau magnétique, celui de la terre rare, dans lequel le magnétisme est localisé et non frustré. La compétition entre les deux sous-réseaux peut aussi fortement influencer les propriétés magnétiques.

La combinaison de ces caractéristiques est à l'origine de comportements magnétiques très originaux et de propriétés thermodynamiques peu habituelles. A basse température, l'instabilité magnétique combinée à la frustration topologique génère des phases magnétiques nouvelles. La frustration joue aussi un rôle très important dans la phase paramagnétique en induisant des très fortes fluctuations de spin. Une autre

caractéristique de ces composés, dont on parlera aussi, est leur extrême sensibilité à la pression hydrostatique ou à la substitution chimique par un atome de rayon ionique différent, car leur magnétisme est gouverné par la valeur de la distance interatomique.

Les prochaines sections donnent un aperçu des études concernant le magnétisme de ces composés.

### 1.2.1 Frustration topologique du réseau Mn

Selon l'atome A, les composés  $AMn_2$  cristallisent soit dans la phase de Laves hexagonale C14 de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (Sc, Pr, Nd, Sm, Ho, Er, Tm, Lu, Th), soit dans la phase de Laves cubique C15 de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho).

Ce qui suit ne concerne que les composés cubiques C15 dont la structure est représentée dans la Fig. 1.3 et qui font l'objet de ce travail de thèse. Au sein de cette structure compacte, les atomes de la terre rare (ou Y) forment une structure diamant tandis que les atomes Mn se répartissent sur des tétraèdres réguliers à sommets communs. Dans les plans orthogonaux aux axes de la grande diagonale du cube, les atomes de manganèse sont situés, de façon alternée, dans des plans Kagomé et des plans hexagonaux simples (voir aussi le réseau pyrochlore dans la Fig. 1.2). Dans cette structure cubique tous les sites Mn sont équivalents ( $16d$ ).

Les interactions d'échange Mn-Mn étant dominantes et de signe négatif (AF) entre premiers voisins, ce réseau présente donc une très forte frustration topologique.

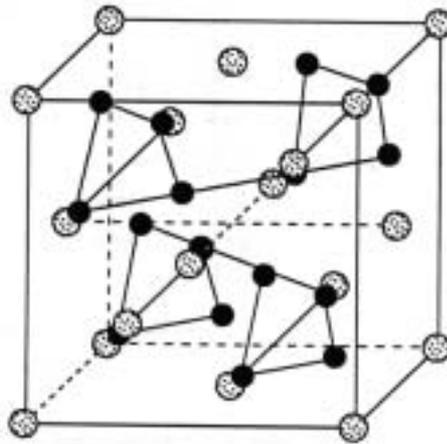


FIG. 1.3 – Structure cristalline cubique (C15) des phases de Laves. Les sites (●) désignent les sites des atomes de Mn. Les sites grisés désignent les sites des atomes Y ou terre rare R.

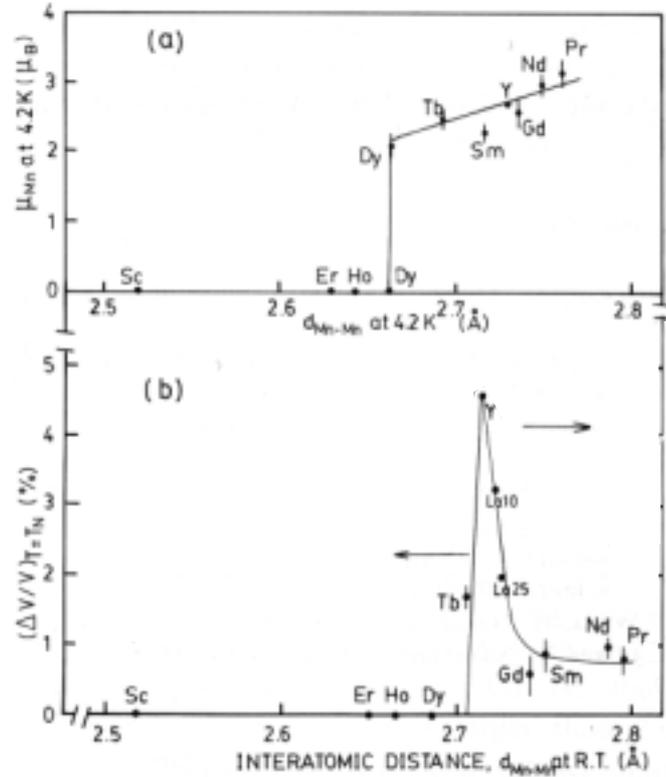


FIG. 1.4 – (a) Moment magnétique du manganèse à 4.2 K et (b) variation relative de volume à  $T_N$  en fonction de la distance interatomique entre atomes Mn. Remarquer la valeur très importante ( $\sim 5\%$ ) de l'anomalie magnétovolumique dans  $YMn_2$ . D'après les références [Nakamura83b, Yoshimura86a, Wada87b].

### 1.2.2 Instabilité du moment magnétique Mn

L'instabilité magnétique dans ces phases de Laves affecte les moments magnétiques du manganèse. Lorsque la distance interatomique entre atomes de Mn ( $d_{Mn-Mn}$ ) est inférieure à une valeur seuil  $d_c$ , les atomes Mn sont non magnétiques<sup>1</sup>. Par contre, si  $d_{Mn-Mn} > d_c$  on voit réapparaître un moment magnétique sur les sites Mn. Ce effet est très général et s'explique par un effet de remplissage de bandes : lorsque le paramètre de maille augmente, la bande 3d devient plus étroite et la densité d'états plus élevée, ce qui favorise l'apparition de moments magnétiques locaux.

La spécificité des composés  $RMn_2$  vient du fait qu'ici les distances Mn-Mn sont très proches de la valeur seuil  $d_c$ . Il suffit de changer la terre rare (la différence entre les rayons ioniques R entraîne des faibles variations dans le paramètre de maille) pour pouvoir balayer les régions au-dessus et en dessous du seuil d'instabilité (voir la Fig.

<sup>1</sup>On parlera en général d'atomes non magnétiques pour désigner l'inexistence de moments magnétiques localisés sur les sites atomiques. Dans ce cas, il n'y a que des fluctuations de spin qui sont étendues dans l'espace réel. On peut également parler de magnétisme itinérant.

1.4a).

En dessous de  $d_c \sim 2.7 \text{ \AA}$ , les atomes Mn n'étant pas magnétiques, le magnétisme est dominé par la terre rare. La situation est plus complexe au-dessus de  $d_c$ . Ici, différents types d'ordres antiferromagnétiques, impliquant les moments R et Mn, peuvent être observés. Toutefois, le magnétisme du manganèse dans ces composés reste encore fortement instable, comme le prouve leur comportement en température. Ainsi, la transition magnétique à  $T_N$  s'accompagne, dans certains de ces composés, d'une forte augmentation du paramètre de maille (Fig. 1.4b). Cette dilatation de volume, particulièrement importante dans  $Y\text{Mn}_2$ , est d'origine magnétique : elle est liée au changement de caractère du magnétisme Mn à la température de transition. Au-dessus de  $T_N$ , le magnétisme Mn est itinérant avec des fortes fluctuations de spin tandis que pour  $T < T_N$ , des moments magnétiques se forment sur les sites Mn. L'apparition des moments Mn a comme conséquence la dilatation du réseau car on sait que le volume d'ion augmente lorsqu'il devient magnétique (c'est le mécanisme qui est à l'origine, par exemple, de l'effet Invar dans FeNi). On a donc une situation très différente de celle caractéristique des systèmes avec magnétisme stable, où on retrouve la même amplitude des moments dans toute la gamme de température (voir aussi la Fig. 1.5). L'anomalie volumique dans  $Y\text{Mn}_2$  met donc clairement en évidence la forte instabilité du magnétisme Mn dans ces composés.

### Historique des études dans $Y\text{Mn}_2$ et $\text{RMn}_2$ (voir aussi la revue [Shiga88a])

Les premières mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température dans  $Y\text{Mn}_2$  [Marei67] mettent en évidence le comportement *non* Curie-Weiss de la phase paramagnétique de ce composé. Des mesures ultérieures avec la même technique [Shiga83] montrent une anomalie à 100K et un changement de comportement en dessous de cette température. La même année, des mesures de rayons X et dilatation thermique [Shiga83, Nakamura83a] révèlent une forte anomalie volumique vers 100K tandis que des résultats obtenus par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et diffraction de neutrons [Nakamura83b] montrent l'existence d'un ordre antiferromagnétique à basse température avec des moments Mn de 2–3  $\mu_B$ . L'anomalie de volume est donc d'origine magnétique et peut être attribuée à un effet magnétovolumique spontané.

La variation thermique du paramètre de maille a ensuite été mesurée dans toute la série  $\text{RMn}_2$  par différentes techniques [Nakamura83a, Gaydukova83, Tagawa85, Wada87b]. Pour les composés cubiques, les résultats de ces études montrent qu'il existe un effet magnétovolumique pour  $\text{TbMn}_2$  et  $\text{GdMn}_2$ , tandis qu'aucune anomalie n'est détectée pour  $\text{HoMn}_2$  (Fig. 1.4b). Ces résultats ont ensuite été confirmés par des mesures d'aimantation, susceptibilité et résistivité [Makihara83]. Les premières études par RMN [Yoshimura86a, Wada87b] montrent l'existence de moments Mn à basse température dans  $\text{DyMn}_2$ ,  $\text{TbMn}_2$  et  $\text{GdMn}_2$  (voir la Fig. 1.4a). Les valeurs des moments obtenues par ces études sont néanmoins à prendre avec précaution. D'autres mesures RMN et surtout les résultats obtenus par diffraction de neutrons ont permis

de déterminer plus précisément les structures magnétiques et les valeurs des moments magnétiques dans les composés  $\text{RMn}_2$ . En particulier, dans les composés avec  $d < d_c$ , c'est à dire  $\text{HoMn}_2$  et  $\text{DyMn}_2$ , des moments sont induits par la terre rare sur les sites de Mn (voir section 1.2.4).

### 1.2.3 Phase paramagnétique et fluctuations de spin

L'étude de la phase paramagnétique a surtout concerné le composé  $Y\text{Mn}_2$ . Des mesures de susceptibilité, expansion thermique et diffusion de neutrons polarisés ont mis en évidence de très fortes fluctuations de spin induites thermiquement [Shiga87, Shiga88a, Shiga88c, Motoya87, Deportes87a, Freltoft88]. L'accroissement des fluctuations longitudinales de spin avec la température est caractéristique des systèmes avec magnétisme itinérant et induit un fort coefficient d'expansion thermique ainsi qu'une susceptibilité et un 'moment' effectif paramagnétique du manganèse qui augmentent avec la température. Ce moment magnétique reste un concept ambigu, puisque il ne s'agit pas de moments localisés mais de fluctuations de spin qui sont étendues dans l'espace réel, le magnétisme dans cette région ayant un caractère itinérant. Dans la limite opposée, correspondant à un magnétisme localisé, les fluctuations de spin sont localisées dans l'espace réel et l'amplitude locale de la densité de spin ne varie pas avec la température (voir la Fig. 1.5B).

On peut remarquer que des mesures de relaxation de muons dans  $Y\text{Mn}_2$  [Weber94], montrent qu'un état précurseur avec ordre magnétique à courte portée se forme à l'approche de la transition antiferromagnétique (25K au-dessus). Ces résultats mettent en évidence la difficulté du système à s'ordonner magnétiquement, conséquence de la frustration topologique.

L'étude des systèmes dilués  $Y(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  et  $Y_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$  s'est avérée extrêmement importante pour la compréhension des propriétés magnétiques de  $Y\text{Mn}_2$ . Dans le premier, Al gonfle le paramètre du réseau, ce qui éloigne le système du seuil d'instabilité. Au contraire, la substitution de Y par Sc fait diminuer le volume, une petite quantité de Sc suffisant à supprimer la transition magnétique à  $T_N$  et donc l'apparition du moment Mn à basse température.

Lorsque le Mn est substitué par Al, la variation en température de la susceptibilité change de façon importante, montrant, à haute température, une tendance vers un comportement du type Curie-Weiss [Shiga86, Shiga87]. Les mesures de dilatation thermique montrent que déjà pour  $x=0.1$ , l'anomalie magnétovolumique à  $T_N$  disparaît et le coefficient d'expansion thermique dans la phase paramagnétique atteint une valeur normale [Shiga88c] (Fig. 1.5A). Donc, quand le paramètre de maille augmente, le système à fluctuations de spin tend vers un système à magnétisme stable. Ceci a été confirmé par des mesures de RMN [Yoshimura86b], de diffusion de neutrons polarisés [Deportes87b] et de diffusion inélastique de neutrons [Motoya88, Motoya91]. Toutefois, la largeur en énergie des fluctuations de spins est importante même dans le système dilué ce qui indique que le système reste proche de l'instabilité magnétique.

A l'inverse, la substitution de Y par Sc diminue le paramètre de maille et supprime

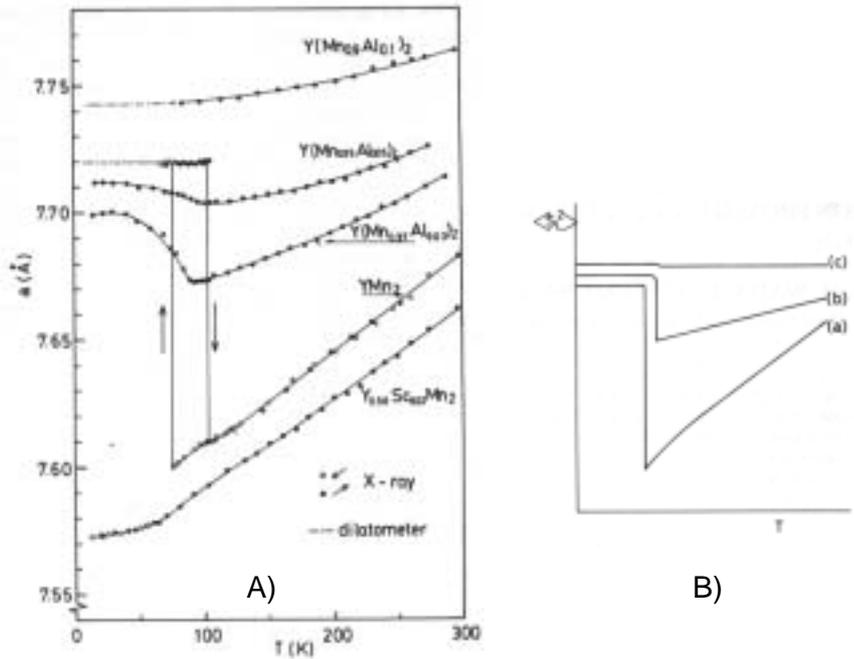


FIG. 1.5 – A) Paramètre de maille en fonction de la température dans les systèmes  $Y(Mn_{1-x}Al_x)_2$  et  $Y_{1-x}Sc_xMn_2$ . B) Représentation schématique de la variation en température de la moyenne du carré des fluctuations longitudinales de spin. Cette quantité peut être associée au carré d'un moment magnétique effectif : (a) correspond à  $YMn_2$ , c) à un système où le magnétisme est stable et (b) est un cas intermédiaire. D'après les références [Shiga86, Shiga88c].

l'ordre antiferromagnétique. Avec 3% de Sc, le système devient purement paramagnétique [Yoshimura87, Nakamura88b], ce qui a été confirmé par RMN jusqu'à 0.3 K [Nakamura88a]. On observe, dans toute la gamme des températures, un comportement similaire à celui de la phase paramagnétique de  $YMn_2$  : forte augmentation du paramètre de maille (Fig. 1.5A) et accroissement de la susceptibilité magnétique quand la température augmente [Wada87a, Shiga88c, Shiga88a].

Dans  $Y_{0.97}Sc_{0.03}Mn_2$ , les propriétés de transport sont très particulières, la contribution linéaire à la chaleur spécifique [Wada89], la variation quadratique de la résistivité avec  $T$  et la variation thermique du pouvoir thermoélectrique [Shiga88c, Kamimura87] étant très similaires à celles des fermions lourds tels que  $UPt_3$ . D'un autre côté, des mesures par diffusion de neutrons polarisés [Shiga88b] montrent des fluctuations géantes (amplitude très importante) avec des fortes corrélations antiferromagnétiques. L'intégration des spectres de diffusion a permis de déduire un moment magnétique effectif de  $1.3 \mu_B$  à 8 K. Il a été suggéré que cette diffusion comporterait des fluctuations de spin de point zéro (qui survivraient à  $T=0$  K) en plus d'une contribution thermique, ce qui serait une indication d'un état type liquide de spin [Shiga93]. Toutefois, ce point

fait encore l'objet de controverses [Ballou96].

Quoi qu'il en soit, les fluctuations de spin géantes et les corrélations antiferromagnétiques fortes mais limitées aux premiers voisins de ces phases paramagnétiques mettent clairement en évidence la très forte influence de la frustration topologique dans ces systèmes proches de l'instabilité magnétique. La frustration induit donc des comportements quasi-antiferromagnétiques très particuliers qui se distinguent d'un comportement purement paramagnétique.

Enfin, comme dans  $Y\text{Mn}_2$ , la substitution de Mn par Al dans le système  $Y(\text{Sc})\text{Mn}_2$  induit une transition vers un système à magnétisme spontané [Shiga93, Mekata95, Nakamura96] (voir section 1.2.5).

On remarque que des résultats similaires à ceux obtenus dans  $Y(\text{Sc})\text{Mn}_2$  ont été obtenus dans  $Y\text{Mn}_2$  sous pression hydrostatique. Ces études montrent une forte augmentation des fluctuations de spin sous pression hydrostatique pour  $P < P_c$  [Fisher93],  $P_c$  étant la pression critique pour laquelle l'ordre antiferromagnétique disparaît (2–3 kbar).

### 1.2.4 Structures magnétiques

L'ordre antiferromagnétique de  $Y\text{Mn}_2$  suggère des interactions de signe négatif entre les moments magnétiques Mn. Or, comme on l'a dit précédemment, il n'est pas possible de satisfaire toutes les interactions de paires Mn-Mn antiferromagnétiques, dans un réseau type pyrochlore comme celui du manganèse. En plus de cette frustration d'origine géométrique, dans  $\text{RMn}_2$ , le système doit aussi gérer la compétition entre les interactions Mn-Mn (de signe négatif et frustrées), les interactions R-R (*a priori* de signe positif puisque les composés  $\text{RAI}_2$  et  $\text{RNi}_2$  sont ferromagnétiques) et R-Mn (probablement de signe négatif pour les terres rares lourdes). On remarque aussi que, ces composés étant proches d'une instabilité magnétique, l'amplitude des moments Mn est un degré de liberté supplémentaire permettant au système de mieux gérer la frustration.

Ceci est à l'origine d'une énorme variété de configurations magnétiques, en général complexes et, dans certains cas, pas complètement résolues jusqu'à aujourd'hui. On les décrira par la suite.

#### Ordre non colinéaire et incommensurable : $Y\text{Mn}_2$

La configuration magnétique dans  $Y\text{Mn}_2$  a fait l'objet de nombreuses études. Le premier travail [Nakamura83b], qui s'appuie sur des mesures de diffraction de neutrons de courte longueur d'onde ( $\lambda=1$  Å) et des mesures RMN, proposait un ordre antiferromagnétique colinéaire de vecteur de propagation (100), avec des spins suivant la direction [111] comme montré dans la Fig. 1.6. La valeur obtenue pour les moments magnétiques du Mn est de  $2.7 \mu_B$  à 4.2 K. Une mesure de diffraction de neutrons plus précise avec  $\lambda=2.483$  Å [Ballou87] fait apparaître un dédoublement des pics magnétiques, qui est attribué à un vecteur de propagation du type  $(\tau 01)$ ,  $\tau \approx 0.02$ . Cette structure correspondrait donc à une modulation hélicoïdale distordue de période très

longue ( $\sim 400$  Å) de l'arrangement des moments proposé antérieurement. La symétrie cristalline resterait cubique jusqu'à basse température. Une autre étude, par diffraction sur poudre à haute résolution [Cywinski91] propose une modulation hélicoïdale plus complexe (vecteur de propagation  $(\tau\tau'1)$ , avec  $\tau=0.018$  et  $\tau'=0.003$ ). Ils observent une distorsion tétragonale ( $c/a=0.995$ ), ce qui confirme des résultats antérieures de diffraction de rayons X et diffusion de neutrons [Gaydukova82, Mondal92a]. Une étude plus récente propose encore une autre structure magnétique, avec vecteur de propagation  $(1+\tau\ 0\ 1+\tau)$ , et  $\tau=0.0077$  [Vokhnyanin94]. Pour une revue récente des avancements concernant la structure magnétique de  $YMn_2$ , voir la référence [Nakamura01].

La difficulté dans la détermination de la structure magnétique de  $YMn_2$  témoigne de sa complexité. A travers cette configuration hélicoïdale complexe et la distorsion cristallographique tétragonale, le système essaie d'accommoder au mieux les configurations de spins pour gérer la frustration topologique dans le réseau pyrochlore [Ballou87].

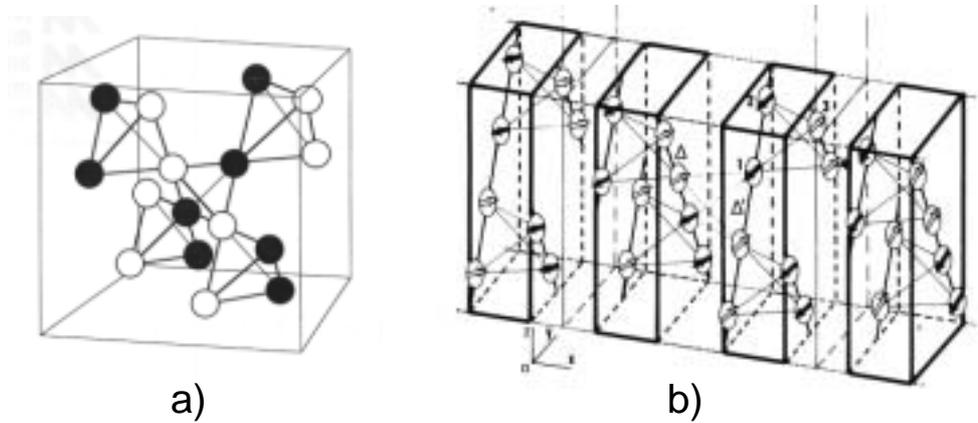


FIG. 1.6 – La structure antiferromagnétique réelle de  $YMn_2$  (b) correspond à une modulation hélicoïdale distordue de période très longue de la structure qui est représentée dans (a). Seuls les atomes Mn sont représentés : (o) et (●) correspondent au spins *up* et *down*, respectivement. D'après la référence [Nakamura83a] (a) et [Ballou87] (b).

### A la limite de l'instabilité : structure magnétique mixte dans $DyMn_2$

Dans  $DyMn_2$ , la structure magnétique est mixte dans le sens qu'il y a coexistence d'atomes Mn magnétiques et non magnétiques sur des sites cristallographiques équivalents. L'existence de deux types de sites a initialement été montré par des mesures de RMN [Yoshimura86a]. Une expérience de diffraction de neutrons sur poudre [Ritter91] a ensuite confirmé ce résultat.

Cette étude montre l'établissement d'un ordre magnétique à 45K. En dessous de cette température, on voit apparaître des nouveaux pics de Bragg, correspondant à un ordre antiferromagnétique de vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , et aussi une contribution

ferromagnétique sur les pics nucléaires (Fig. 1.7). La structure proposée est une structure cantée, dans laquelle les moments Dy ont une composante ferromagnétique et une autre antiferromagnétique tandis que les atomes Mn s'empilent antiferromagnétiquement (Fig. 1.8). L'originalité de cette structure vient du fait que seul un quart des sites Mn porte un moment magnétique ( $1.4 \mu_B$ ). Ce moment magnétique serait induit par le champ moléculaire très fort créé par les composantes ferromagnétiques des moments R. Le fait d'avoir un moment induit serait possible car ce composé se situe suffisamment proche du seuil d'instabilité magnétique (Fig. 1.4). Dans les autres sites Mn, ce champ moléculaire ayant une résultante nulle, aucun moment magnétique ne serait induit. Des résultats similaires ont été retrouvés récemment [Golosovsky01]. Dans cette étude, la structure mixte de ce composé a été comprise à l'aide d'un modèle Heisenberg en prenant en compte les interactions premiers voisins Mn-Mn, Mn-R et R-R. Quant à la structure cristalline, une étude haute résolution par diffraction de neutrons en temps de vol révèle une faible distorsion rhomboédrique à basse température [Mondal92a].

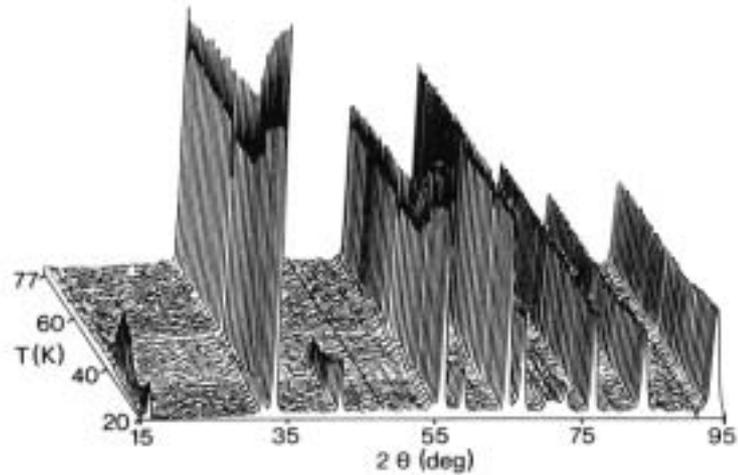


FIG. 1.7 – Evolution des spectres de diffraction neutronique ( $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ ) entre 20 K et 77 K dans  $\text{DyMn}_2$ . Les composantes antiferromagnétique et ferromagnétique (sur les pics de Bragg) sont observées à basse température. D'après la référence [Ritter91].

Cette configuration mixte a été discutée, en invoquant les effets de la frustration dans un magnétisme itinérant proche de l'instabilité magnétique : dans ces systèmes il serait énergétiquement plus favorable d'annuler le moment magnétique sur certains sites car on diminue ainsi la frustration. Ce type de configuration a été interprété par le biais d'un modèle d'Hubbard dans un réseau triangulaire 2D frustré [Ballou91, Regueiro92, Pinettes93].

### En dessous du seuil d'instabilité magnétique : $\text{HoMn}_2$

Dans  $\text{HoMn}_2$ , le paramètre de maille est inférieure à la valeur critique  $d_c$ . Les premiers résultats obtenus par RMN, donnaient sur les sites Mn un moment nul

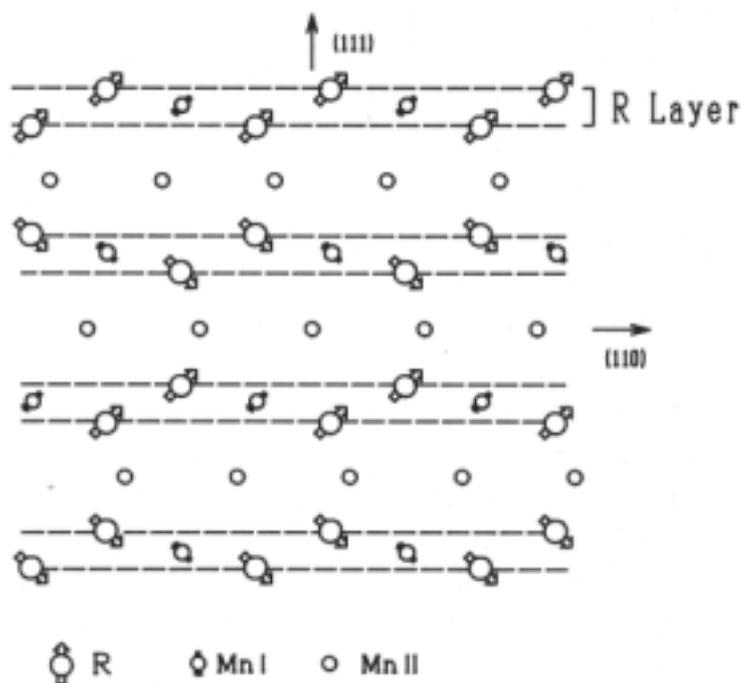


FIG. 1.8 – Représentation schématique de la structure magnétique de  $\text{RMn}_2$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}$ ), qui montre les plans perpendiculaires à la direction  $(111)$ . Un quart des atomes Mn (MnI - plans hexagonaux) se situe à l'intérieur d'une bicouche formée par des atomes R, tandis que trois quarts (MnII - plans kagomé) sont à l'extérieur. Le champ moléculaire créé par les terres rares magnétiques n'est non-nul que sur les sites MnI : un moment magnétique est induit sur ces atomes. D'après la référence [Shiga94].

[Yoshimura86a, Shiga88a] ou encore un moment de  $0.4 \mu_B$  [Shimizu81]. Les premières études de diffraction de neutrons ont aussi été contradictoires : les deux proposent des structures ferrimagnétiques colinéaires mais avec vecteurs de propagation différents [Chamberlain77, Hardman82]. Une étude de diffraction de neutrons plus précise [Ritter92] a ensuite proposé une structure cantée similaire à celle trouvée dans  $\text{DyMn}_2$  (Fig. 1.8), avec un quart des sites Mn ayant un moment induit de  $0.6 \mu_B$ . La température de transition est dans  $\text{HoMn}_2$  de 31 K. Ultérieurement, des résultats obtenus par RMN [Shiga94] ont montré un bon accord avec ce modèle. Ce composé a à nouveau été étudié par diffraction de neutrons lors de l'étude du système  $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  [Dubenko98, Golosovsky02]. Dans ce composé, la symétrie reste cubique jusqu'aux plus basses températures [Mondal92a].

**Au-dessus du seuil d'instabilité magnétique : la sensibilité aux paramètres extérieurs dans  $\text{TbMn}_2$** 

Le paramètre de maille de ce composé est au-dessus mais très proche de l'instabilité magnétique. Une première étude a montré l'existence d'une modulation hélicoïdale à basse température avec vecteur de propagation  $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  [Corliss64]. Plus récemment une étude sur monocristal [Brown92] a montré que ce type d'ordre (S1) s'établit en-dessous de 40 K après qu'une contribution ferromagnétique sur les pics de Bragg (observée entre 40 et 45 K) ait disparu. Ce type d'ordre S1 coexiste avec un ordre antiferromagnétique (S2) de vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , référé à la maille primitive rhomboédrique, qui n'apparaît qu'à très basse température (2 K).

Le comportement magnétique de ce composé est particulièrement sensible aux paramètres extérieurs. En effet, la phase S2 est stabilisée tandis que la phase hélicoïdale S1 disparaît : si un champ magnétique suffisamment fort est appliqué [Brown92, Ballou92b, Ballou92a, Ibarra93b, LB94], sous l'effet de la pression chimique (substitution de Tb par Sc [Shiga90, LB93] ou de Mn par Fe [Brown92, Mondal92c, Ballou92c]) ou d'une pression hydrostatique [Ibarra94, Mondal92b]. Cette phase S2 est donc stabilisée quand la distance Mn-Mn diminue et que  $\text{TbMn}_2$  se 'rapproche' de l'instabilité magnétique. Cette phase est en effet similaire à la phase mixte qui est observée dans  $\text{DyMn}_2$  [Ritter91] et  $\text{HoMn}_2$  [Ritter92], composés qui sont plus proches du seuil d'instabilité magnétique.

Dans  $\text{TbMn}_2$ , des mesures de rayons X montrent une distorsion rhomboédrique dans la direction de l'axe de facile aimantation [111] [Gaydukova83]. Une récente étude de diffraction de neutrons par une mesure de temps de vol à haute résolution révèle une distorsion monoclinique [Mondal92a].

**Au-dessus du seuil d'instabilité magnétique :  $\text{GdMn}_2$ , une structure magnétique encore controversée**

Le composé  $\text{GdMn}_2$  a fait l'objet de nombreuses études : Mössbauer [Żukrowski93, Przewoźnik93], RMN [Yoshimura86a], aimantation [Makihara83, Malik81], résistivité [Hauser94, Hauser95], dilatation thermique [Makihara83, Shiga83, Ibarra93a, Hauser96], mesures de magnétostriction et susceptibilité  $ac$  [Ibarra93a] et encore de spectroscopie muonique [Martin00]. Ces travaux suggèrent l'existence de deux températures caractéristiques  $T_N \sim 105$  K et  $T_C \sim 40$  K. Elles ont été interprétées comme correspondant soit à l'établissement de deux ordres magnétiques découplés (ordre du sous-réseau Mn à  $T_N$  et du sous-réseau Gd à  $T_C$ ) soit à l'ordre simultané de Gd et Mn à  $T_N$  puis à une réorientation des spins à  $T_C$ , soit encore à l'existence de deux phases magnétiques séparées, une avec un moment magnétique Mn ( $T_N$ ) et une autre où seuls les moments Gd seraient impliqués ( $T_C$ ). Ces structures magnétiques restent néanmoins très spéculatives.

La seule étude par diffraction de neutrons dans  $\text{GdMn}_2$  n'a été réalisée que très récemment [Ouladdiaf00], les études de neutrons étant très difficiles à cause de la valeur élevée de la section efficace d'absorption du Gd naturel. Les mesures de diffraction de

neutrons on été effectuées sur poudre et monocristal, en utilisant une courte longueur d'onde ( $0.5 \text{ \AA}$ ). Cette étude montre que les moments Gd et Mn s'ordonnent simultanément à  $T_N$  dans une structure hélicoïdale de vecteur de propagation  $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  (Fig. 1.9). Les auteurs trouvent un moment magnétique Mn de  $2.1 \mu_B$  et Gd de  $4.6 \mu_B$  à 18 K. Ils n'observent pas de changements significatifs de l'ordre magnétique en température et, en particulier, ne voient pas apparaître de contribution ferromagnétique à la température  $T_C$  reportée antérieurement. Ce résultat est en accord avec d'autres mesures d'aimantation [Gaydukova83] et capacité thermique [Okamoto87] où aucune anomalie n'est observée à  $T_C$ . L'existence et signification de cette deuxième température reste donc controversée. Pour tenter d'élucider la raison de ce désaccord, nous avons effectué des mesures de diffraction de neutrons sur poudre sur un échantillon isotopique  $\text{Gd}^{160}$ , afin d'obtenir des informations complémentaires sur la structure à pression ambiante (chapitre 6).

Enfin, aucune distorsion structurale n'est observée dans ces composé en accord avec des mesures de diffraction de rayons X [Gaydukova83, Tagawa85] et diffusion de neutrons [Mondal92a].

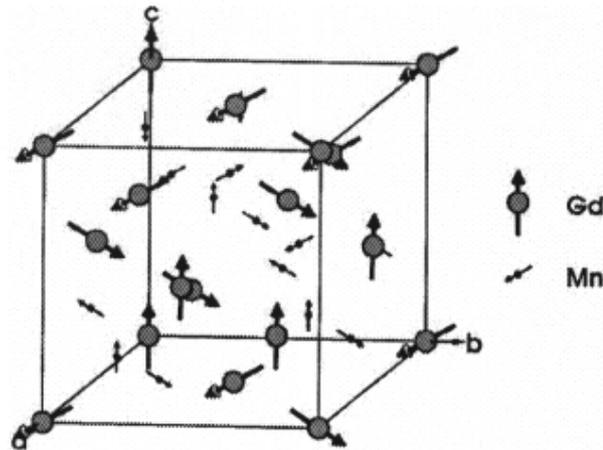


FIG. 1.9 – Structure magnétique hélicoïdale de  $\text{GdMn}_2$ . La figure représente une cellule chimique. Le vecteur de propagation est  $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  et les moments magnétiques Gd et Mn sont dans le plan (100). D'après la référence [Ouladdiaf00].

### 1.2.5 Effet de la pression hydrostatique/chimique

Comme on l'a dit précédemment, la stabilisation du moment du manganèse est contrôlée par la distance interatomique entre atomes de manganèse  $d_{\text{Mn-Mn}}$  (Fig. 1.4) : si elle est inférieure à la valeur seuil  $d_c$ , il n'y a plus de moments magnétiques spontanés sur les sites Mn. Ce système est donc très sensible à l'application d'une

pression hydrostatique ou à la substitution par un troisième élément de rayon ionique différent.

Les substitutions chimiques peuvent fonctionner tant comme pression positive que comme pression négative. Une des premières études a été effectuée sur le système  $Y(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_2$  ( $M=\text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) [Yoshimura86b], elle a permis de mettre en évidence les différents comportements magnétiques du réseau Mn liés à la distance interatomique. La substitution Mn par Al gonfle le réseau, ce qui tend à favoriser un comportement de moments à amplitude gelée. Ceci a été confirmé par des études de la phase paramagnétique (voir section 1.2.3) et par l'étude de la phase à basse température (ci-dessous). Au contraire, la substitution Mn par Fe ou Co réduit la distance  $d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$  : de faibles pourcentages suffisent à inhiber le magnétisme du manganèse. Les substitutions chimiques peuvent aussi se faire dans le réseau non frustré A : c'est le cas de  $Y_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2$  [Yoshimura86a, Nakamura88b] (voir section 1.2.3). Notons toutefois que les substitutions chimiques, telle que la dilution par un atome non magnétique (Al) ou par un atome dont le magnétisme est différent (Fe), peuvent avoir des effets plus subtiles sur les propriétés magnétiques de ces composés. Nous étudierons certains de ces effets dans les chapitres 3 et 6.

Par la pression hydrostatique, le volume du réseau peut être aussi diminué avec l'avantage qu'il n'y a de changement de l'environnement électronique des atomes du manganèse.

Par la suite, on détaillera les résultats obtenus dans les systèmes substitués à l'aluminium (pression 'négative') et ceux obtenus sous pression hydrostatique (pression 'positive'), puisqu'ils se révéleront particulièrement importants pour la suite de la thèse.

### **$Y(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ et $\text{R}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ : phase à basse température**

On a vu précédemment que les mesures de dilatation thermique et de susceptibilité magnétique dans  $Y(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  suggèrent une transition vers un magnétisme stable quand Mn est substitué par Al.

Les mesures à basse température ont permis de mieux saisir les propriétés magnétiques de ces composés [Dubenko99a]. Des mesures de diffraction de neutrons dans le système substitué à l'aluminium  $Y(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$  [Shiga87, Motoya86] révèlent l'apparition de diffusion diffuse à la place des pics de Bragg observés dans  $Y\text{Mn}_2$ , ce qui indique la transition vers un ordre magnétique à courte portée. Les mesures de susceptibilité indiquent aussi un comportement type verre de spin [Shiga87, Motoya86]. La substitution aléatoire de Mn par Al serait donc à l'origine d'un état analogue à celui d'un verre de spin. Ceci peut s'interpréter qualitativement : l'introduction de défauts, associés à des atomes non magnétiques (Al) dans le réseau pyrochlore diminue la frustration topologique au niveau local et induit un état 'ordonné' type verre de spin, dans lequel tous les spins peuvent être couplés.

Dans les composés avec terre rare magnétique  $\text{R}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , un état type verre

de spin se forme aussi lorsque les moments Mn ont un caractère localisé.

Le composé  $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  est un des cas les plus intéressants, puisque le dopage à l'aluminium permet de traverser le seuil d'instabilité magnétique. Quand Mn est substitué par Al ( $x \sim 0.1$ ), des mesures de dilatométrie [Shiga94] montrent l'apparition d'une faible anomalie volumique en température, qui est attribuée à la formation d'un moment spontané Mn à basse température (Fig. 1.10). La structure magnétique du système  $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  pour de faibles substitutions en Al a été étudiée par diffraction de neutrons [Dubenko98]. Pour  $x=0.1$ , le composé est biphasé. Une première phase correspond à une structure incommensurable, qui n'apparaît pas dans le composé pur  $\text{HoMn}_2$ . La deuxième phase a une structure avec une faible composante ferromagnétique à longue portée et une composante antiferromagnétique à courte portée. Cette phase est essentiellement la phase trouvée précédemment dans le composé pur [Ritter92] avec la différence que, dans  $\text{Ho}(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$ , la contribution AF est à courte portée. Une étude récente de diffraction de neutrons dans  $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  ( $0 < x < 1$ ) [Golosovsky02] montre que, pour des concentrations plus importantes en Al, l'effet principal de la dilution n'est plus la dilatation du réseau mais l'introduction de trous non magnétiques dans le sous-réseau du métal de transition. A terme le magnétisme Mn est donc éliminé et l'ordre magnétique devient contrôlé par la terre rare. On verra que cet effet est analogue à celui de la pression, qui tue le magnétisme Mn en diminuant les distances interatomiques (paragraphe suivant).

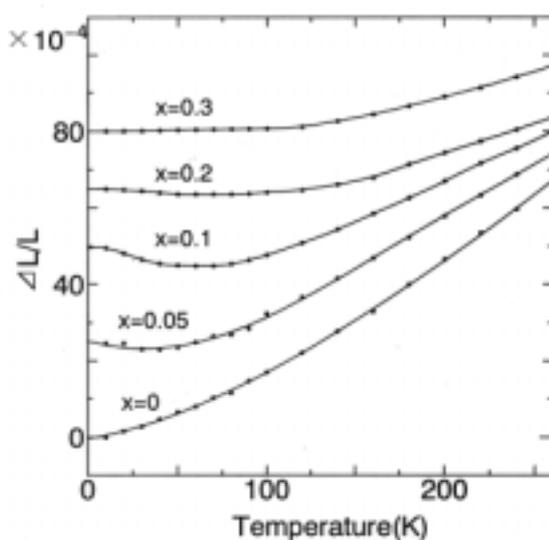


FIG. 1.10 – Courbes d'expansion thermique obtenues dans  $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . La légère augmentation de volume observée à basse température pour  $x=0.05$  est attribuée à la formation de moments Mn spontanés. D'après la référence [Shiga94].

Dans  $\text{DyMn}_2$ , composé avec terre rare qui est le plus proche de l'instabilité mag-

nétiq ue, la substitution de Mn par Al permet aussi de gonfler le réseau et de stabiliser les moments Mn. Des mesures de diffraction de neutrons dans les composés substitués à l'aluminium [Goloso vsky01] montrent que quand on augmente la concentration en Al, un ordre magnétique à courte portée d'un autre type, caractéristique des interactions Mn-Mn dominantes, s'établit tandis que l'ordre à longue portée caractéristique de  $\text{DyMn}_2$  disparaît progressivement. Ceci traduit le passage d'un magnétisme Mn induit à un magnétisme spontané.

Contrairement à  $\text{HoMn}_2$  et  $\text{DyMn}_2$ , dans les composés  $\text{TbMn}_2$  et  $\text{GdMn}_2$ , les moments Mn sont stables puisque  $d_{Mn-Mn} > d_c$ . L'introduction de Al dans le réseau éloigne encore plus ces composés du seuil d'instabilité magnétique et c'est surtout le désordre chimique qui influe sur l'ordre magnétique. Les composés  $\text{R}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  ( $\text{R}=\text{Tb}$  et  $\text{Gd}$ ) n'ont pas été étudiés par diffraction de neutrons. Toutefois, des études d'aimantation, dilatation thermique et chaleur spécifique dans ces composés [Shiga94, Shiga95] semblent indiquer que, également dans ces composés, un état type verre de spin se forme avec la substitution de Mn par Al.

Ce changement de type d'ordre, longue portée  $\rightarrow$  courte portée, par le biais de la substitution Mn/Al met en évidence la grande sensibilité du sous-réseau magnétique Mn à la substitution d'un troisième élément, conséquence directe de la frustration topologique. Il montre aussi le rôle prédominant du sous-réseau frustré Mn dans le comportement magnétique de ces systèmes, par rapport à celui du sous-réseau R. **Dans les composés substitués à l'aluminium  $\text{A}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  ( $\text{A} = \text{Y}$  ou  $\text{R}$ ) et leurs hydrures (section 1.3.3), l'appellation phase 'type verre de spin', qui a été donnée jusqu'à présent, a été suscitée par l'observation de désordres de spins par des mesures de diffraction de neutrons (corrélations instantanées), l'observation d'irréversibilités (aimantation), ou d'un champ statique inhomogène (muons). Jusqu'à présent, aucune étude détaillée de la nature de cette transition en comparaison avec celle d'un verre de spin archétype n'a été effectuée. Ceci a motivé l'étude de la dynamique de gel de ces phases d'ordre à courte portée (chapitre 4).**

## Études sous pression

La pression induit de très forts changements dans le magnétisme des phases de Laves. C'est le moyen le plus 'propre' de changer les distances interatomiques et de faire varier l'amplitude des moments magnétiques Mn, puisqu'on ne change aucune des espèces chimiques. Si le magnétisme Mn est extrêmement sensible à l'application d'une pression, celui de la terre rare, par contre, ne doit pas être trop affecté par les changements de distances interatomiques<sup>2</sup>. Cette différente sensibilité à la pression permet

---

<sup>2</sup>L'interaction magnétique entre les terres rares est du type RKKY, qui est une interaction oscillante de longue portée. Les variations du paramètre de maille induites sous pression ( $\Delta V/V \lesssim 10\%$  pour  $P \lesssim 10$  GPa) sont négligeables par rapport aux périodes spatiales des oscillations des interactions RKKY. En conséquence, dans les composés à base de terres rares, les températures de transition ne changent pratiquement pas sous pression.

d'étudier le rôle respectif des deux sous-réseaux magnétiques, à l'aide d'expériences sous pression.

$\text{YMn}_2$ , où seul le réseau Mn est magnétique, a été un des premiers systèmes à être étudié sous pression. Le résultat principal des expériences sous pression (dilatométrie [Oomi87], résistivité électrique [KN92, Bauer93], chaleur spécifique [Fisher93], RMN et résonance nucléaire quadrupolaire [qZ99] et diffraction de neutrons [Mondal92b]) est la très rapide diminution de  $T_N$  avec la pression appliquée et la disparition de l'ordre magnétique au-dessus d'une certaine pression critique  $P_c$  (2–3 kbar). On observe donc une transition d'un état magnétique vers un état non magnétique sous pression. On remarque aussi qu'une étude de diffraction de rayons X sous pression a mis en évidence une compressibilité anormalement élevée dans  $\text{YMn}_2$ , comparée à d'autres systèmes Y-Mn ( $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$ ) où au système substitué  $\text{ScMn}_2$  [Lindbaum99].

Les composés avec une terre rare magnétique  $\text{RMn}_2$  ont été aussi étudiés sous pression. Dans les composés qui se situent au-dessus de l'instabilité, ces études montrent que pour une pression appliquée suffisamment élevée, les moments magnétiques Mn sont supprimés et on récupère un ordre ferromagnétique contrôlé par les interactions entre terres rares.

Pour les composés  $\text{HoMn}_2$  et  $\text{DyMn}_2$ , dont la distance interatomique est en dessous mais très proche du seuil d'instabilité, la pression favorise la déstabilisation des moments Mn. Des mesures de résistivité [Hauser94] semblent indiquer une faible augmentation de  $T_c$  avec la pression (Fig. 1.11). Le fait que  $T_c$  ne reste pas constante sous pression (comportement attendu si seuls les interactions R-R sont présentes) s'explique probablement par le fait que ces systèmes sont encore très proches de l'instabilité. En effet, à pression ambiante il existe encore des moments induits sur certains sites Mn. On remarque que la variation de  $T_c$  en fonction de  $P$  est plus plate pour  $\text{HoMn}_2$ , qui a un paramètre de maille plus petit et des moments induits plus faibles.

Le composé  $\text{TbMn}_2$  est situé juste au-dessus du seuil d'instabilité magnétique. On a déjà discuté la forte sensibilité du comportement magnétique de ce composé aux paramètres extérieurs, et notamment le changement de type d'ordre sous faible pression hydrostatique (voir section 1.2.4). Si une pression hydrostatique plus élevée est appliquée dans  $\text{TbMn}_2$ , le moment Mn est éliminé et un ordre ferromagnétique apparaît au-dessus d'une pression critique. Ceci a été suggéré par des mesures de résistivité [Hauser94] et d'aimantation [Tanaka91, Voiron91], qui donnent des valeurs pour la pression critique autour de 1–2 kbar. On remarque que le même résultat est obtenu sous pression chimique, en substituant Tb par Sc [Shiga90].

Mais le composé le plus étudié sous pression hydrostatique est sûrement  $\text{GdMn}_2$ . Dans ce composé, l'état magnétique à pression ambiante est encore controversé, la seule expérience de diffraction de neutrons n'ayant été effectuée que très récemment (section 1.2.4). Dans ce composé, de nombreuses études sous pression ont été réalisées dans le but de mieux cerner les propriétés magnétiques à pression ambiante.

Le magnétisme à  $P=0$  est caractérisé par deux températures caractéristiques ( $T_c \sim 40$

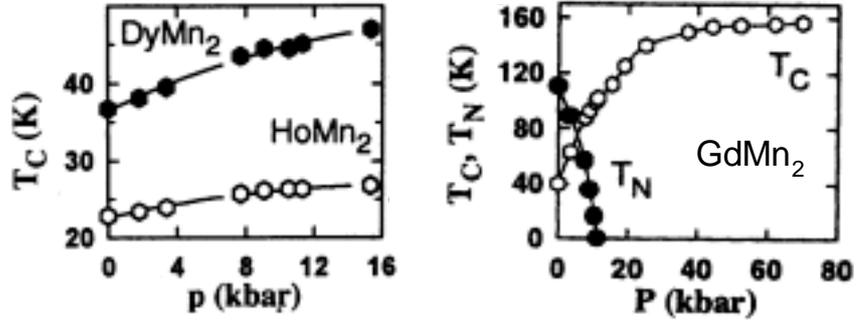


FIG. 1.11 – Températures de transition en fonction de la pression appliquée pour  $\text{DyMn}_2$ ,  $\text{HoMn}_2$  et  $\text{GdMn}_2$  (remarquer l'échelle de pressions différente pour  $\text{GdMn}_2$ ). Les températures  $T_c$  et  $T_N$  sont extrapolées à partir des anomalies observées dans la variation thermique de la résistivité électrique de ces composés. D'après les références [Hauser94, Hauser96]

K et  $T_N \sim 100$  K). Sous pression, des mesures de Mössbauer [Strecker99], aimantation [Voiron91, Endo00, Dubenko99b], résistivité [Hauser95], dilatation thermique [Kamarád95, Hauser96] et susceptibilité  $ac$  [Ibarra93a] semblent montrer un accroissement de  $T_C$  et une diminution très rapide de  $T_N$  quand la pression appliquée augmente. Pour des pressions supérieures à 15 kbar, la transition à  $T_N$  disparaît tandis que  $T_C$  augmente encore fortement avec la pression et semble saturer autour de 160 K pour des pressions supérieures à 60 kbar (Fig. 1.11). Il faut remarquer que ces résultats sont extrapolés à partir d'anomalies de grandeurs macroscopiques en fonction de la température, et ne permettent donc pas d'avoir une compréhension fine du comportement magnétique sous pression. **Ceci a motivé l'étude de diffraction de neutrons sous pression dans  $\text{GdMn}_2$  décrite dans le chapitre 6.** Jusqu'à présent il n'y a eu que très peu d'études de diffraction de neutrons sous pression (seulement avec des faibles pressions dans les composés très proches de l'instabilité). La technique développée au LLB a ouvert des voies nouvelles dans l'étude du magnétisme sous pression, car elle permet d'appliquer des pressions beaucoup plus importantes (section 2.3).

En parallèle avec ce travail de thèse, une étude de diffraction de neutrons sous haute pression dans  $\text{Ho}(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$  [Mirebeau01], composé proche du seuil d'instabilité  $d \gtrsim d_c$ , a montré que différentes phases magnétiques se succèdent quand la pression augmente. Ceci s'interprète par un changement dans les équilibres en énergie des différents types d'interactions (voir la Fig. 1.12).

A pression ambiante, on observe un ordre antiferromagnétique à courte portée qui coexiste avec une composante ferromagnétique et un ordre incommensurable. A faible pression, le pic incommensurable à bas angle est supprimé. Sous pression plus élevée, des pics de Bragg étroits poussent aux positions antiferromagnétique  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et ferromagnétique (111), indiquant l'établissement d'un ordre à longue portée ferromagnétique et non colinéaire. A plus haute pression, le pic antiferromagnétique finit

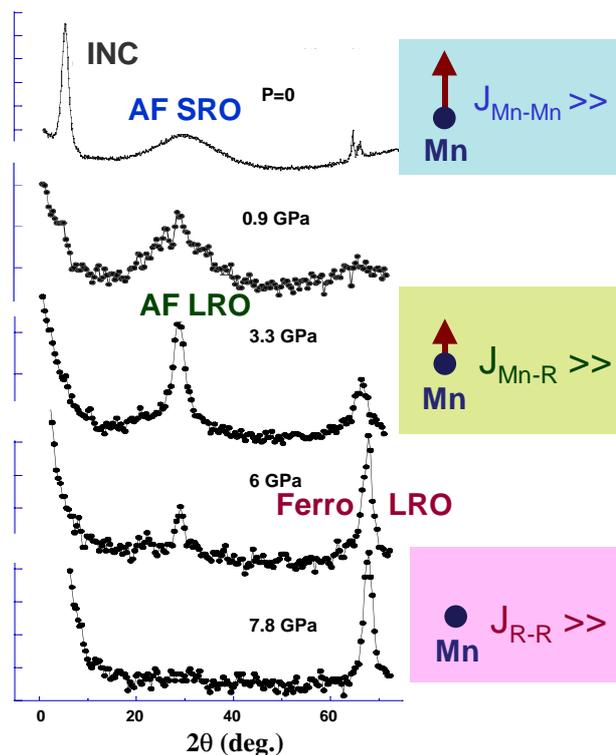


FIG. 1.12 – Spectres de diffraction de neutrons à 1.5 K pour plusieurs pressions appliquées dans  $\text{Ho}(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$  obtenus sur G6-1 (LLB) avec  $\lambda=4.741 \text{ \AA}$  [Mirebeau01]. A droite, on montre les interactions d'échange dominantes pour les différentes phases magnétiques observées sous pression.

par disparaître et seule la contribution ferromagnétique à longue portée sur les pics de Bragg subsiste.

La phase magnétique à courte portée observée à pression ambiante a été attribuée à des interactions Mn-Mn dominantes et à des moments Mn stables. Dans la région intermédiaire, l'ordre magnétique canté à longue portée semble correspondre à celui observé dans  $\text{HoMn}_2$ , avec des moments Mn induits. Finalement, à plus haute pression, le magnétisme Mn est complètement tué et seuls les moments R et les interactions ferromagnétiques R-R subsistent (Fig. 1.13).

La succession de phases observées sous pression peut se comprendre plus précisément en écrivant le bilan énergétique entre les différents termes qui contribuent à l'énergie d'échange. Il faut considérer les interactions d'échange Mn-Mn, Mn-R et R-R :

$$E_{ech} \sim E_1 + E_2 + E_3 \sim J_{\text{Mn-Mn}} S_{\text{Mn}} S_{\text{Mn}} + J_{\text{Mn-R}} S_{\text{Mn}} S_{\text{R}} + J_{\text{R-R}} S_{\text{R}} S_{\text{R}} \quad (1.1)$$

où  $S_{\text{R}}$  et  $S_{\text{Mn}}$  sont respectivement les composantes de spin des ions R et Mn, et  $J$

les intégrales d'échange correspondant à chaque type d'interaction. Dans cette expression,  $S_{Mn}$  diminue rapidement quand la pression augmente. On suppose que les autres paramètres ne varient pas de façon significative sous pression. Dans ce cas et lorsque la pression augmente, le premier terme, proportionnel à  $S_{Mn}^2$ , va très vite tendre vers zéro, le deuxième diminue aussi mais plus lentement, tandis que le troisième reste constant.

Le diagramme de phases sous pression dans  $\text{Ho}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  traduit le changement dans le bilan d'énergie 1.1 lorsque la pression est appliquée. A pression ambiante ou sous faible pression, le premier terme (Mn-Mn) est dominant. A pression plus élevée, ce terme s'annule et le magnétisme devient alors contrôlé par les interactions R-Mn (moments Mn induits). Finalement, à plus haute pression le deuxième terme (Mn-R) s'annule aussi, ils ne restent alors que les interactions R-R (phase ferromagnétique). Ceci permet d'établir la hiérarchie des interactions magnétiques dans ces systèmes à pression ambiante :  $\text{Mn-Mn} \gg \text{Mn-R} \gg \text{R-R}$ .

Notons qu'on n'observe pas d'anomalies dans la variation du paramètre de maille à basse température avec la pression appliquée.

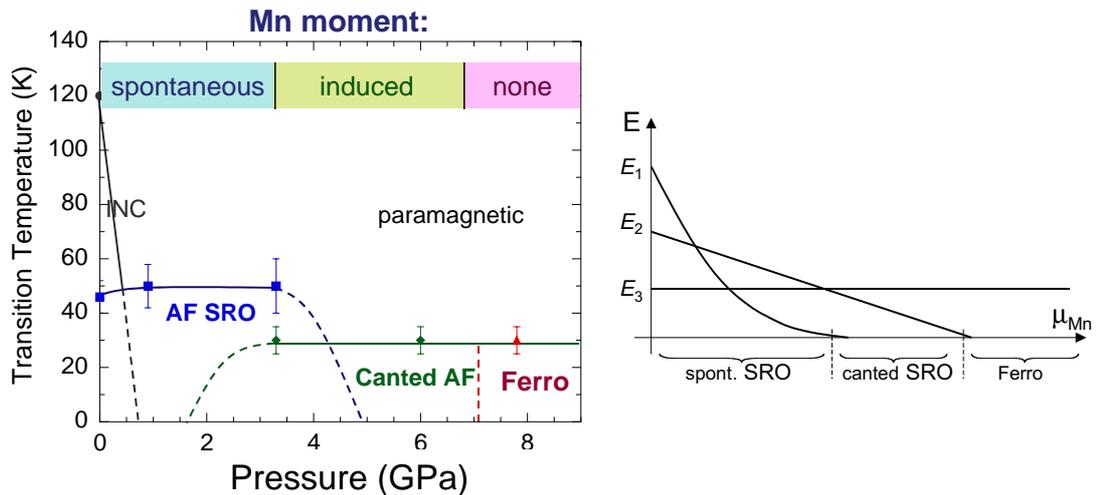


FIG. 1.13 – Gauche : Diagramme température-pression dans  $\text{Ho}(\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$  [Mirebeau01]. Les régions en dessous des lignes d'intersection correspondent à des phases qui coexistent. En haut, le caractère du magnétisme Mn est schématisé. Droite : Schéma de la variation des termes d'énergie  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  avec le moment Mn (voir 1.1).

### 1.3 Hydrures des phases de Laves, influence de l'hydrogène sur le magnétisme

Comme on l'a vu précédemment, les propriétés magnétiques des phases de Laves  $\text{AMn}_2$  sont très sensibles aux distances entre atomes Mn, dont le moment magnétique disparaît en dessous d'une distance critique entre Mn premiers voisins. Cette sensibilité

du magnétisme aux distances interatomiques a stimulé des nombreuses études sur l'influence de la pression appliquée et de la pression chimique (voir sections précédentes).

Le dopage à l'hydrogène offre un moyen particulièrement efficace d'augmenter le paramètre de réseau et donc de stabiliser les moments Mn. Les atomes H créent une pression 'négative' en occupant les sites interstitiels du réseau métallique [Yvon88]. On remarque que l'hydrogénation a l'avantage, par rapport aux substitutions chimiques dans les sous-réseaux A ou Mn, de permettre une augmentation du volume contrôlée et jusqu'à des valeurs importantes, sans pour autant modifier le réseau cristallin de base.

En plus de cet effet simple de stabilisation des moments Mn par dilatation du réseau, le dopage à l'hydrogène s'est avéré un outil très original permettant de diminuer ou même complètement supprimer la frustration topologique du réseau Mn. En effet, 1) ce dopage modifie la structure électronique [Gupta88, Pajda96] et peut donc influencer sur la nature des interactions magnétiques et 2) les atomes H peuvent former un sous-réseau ordonné (surstructure), et changer ainsi l'environnement local et la symétrie autour des atomes magnétiques.

Notons le cas des hydrures de terres rares  $\text{RH}_{2+x}$  [Vajda95], où on trouve une importante variation des propriétés magnétiques avec la concentration d'hydrogène. Pour  $x=0$ , la structure cristalline est cubique c.f.c. et les atomes H remplissent tous les interstices de symétrie tétraédrique. Pour un faible excès ( $0 < x < x_{max}$ , où  $x_{max}$  varie avec l'ion particulier R), les sites de symétrie octaédrique commencent aussi à être occupés. Dans ce cas, les atomes H peuvent former des surstructures, ce qui affecte de façon considérable le type de structures magnétiques observées [Vajda01].

L'hydrogène a aussi des effets remarquables sur les propriétés magnétiques des composés frustrés  $\text{AMn}_2$ . L'ordre de l'hydrogène peut, en supprimant la frustration topologique, induire un ordre magnétique à longue portée très simple et avec une température de transition élevée (section 1.3.2). En revanche, lorsque les atomes H occupent les interstices de façon désordonnée jusqu'à basse température (section 1.3.3), un ordre magnétique à courte portée est induit. Le prochain paragraphe donne un aperçu général des diagrammes de phase des systèmes  $\text{YMn}_2\text{H}_y$  et  $\text{RMn}_2\text{H}_y$  en fonction de la concentration d'hydrogène ( $y$ ) (section 1.3.1).

Il faut aussi souligner la place privilégiée occupée par la diffraction de neutrons parmi d'autres techniques qui donnent des informations concernant des propriétés structurales ou magnétiques de ces composés. Contrairement aux rayons X, les neutrons visualisent facilement les atomes d'hydrogène. La diffraction neutronique est donc la seule qui donne directement accès à la structure chimique de l'hydrogène (localisation des atomes H dans la maille) et qui, en plus, permet de déterminer de façon très précise la structure magnétique. Par la suite, on parlera indifféremment de hydrogène (H) ou deutérium (D). Ce dernier isotope est fréquemment utilisé dans les expériences de diffraction de neutrons afin d'éliminer la contribution incohérente de l'hydrogène naturel à la diffusion.

### 1.3.1 Diagrammes de phase $YMn_2H_y$ et $RMn_2H_y$

#### Structure cristalline

Dans les interstices de la structure cristalline de  $YMn_2$  il est possible d'introduire jusqu'à  $\sim 4.3$  atomes H par formule chimique [Fujii87]. La quantité maximale d'hydrogène est limitée par l'interaction répulsive entre atomes H qui impose une distance minimale ( $\sim 2.1$  Å) entre hydrogènes premiers voisins [Westlake83, Yvon88]. Comme dans la plupart des hydrures de phases de Laves, dans ces composés, l'hydrogène occupe préférentiellement les sites interstitiels tétraédriques formés par 2 Y et 2 Mn appelés  $A_2B_2$  [Yvon88]. Le nombre total de ces positions dans la maille primitive (correspondant à deux formules chimiques) est de 24. Pour le dopage maximal à l'hydrogène,  $\sim 8.6$  atomes sont donc à distribuer dans ces 24 interstices, ce qui veut dire que seul à peu près un tiers des sites est occupé.

Comment les atomes H se distribuent-ils dans les interstices ?

Des mesures de diffraction de neutrons dans des composés avec  $1 < y < 4.3$  [Latroche95, Goncharenko97a] montrent l'existence d'une phase 'désordonnée' à haute température caractérisée par une distribution aléatoire des atomes d'hydrogène dans les interstices  $A_2B_2$  (tout en gardant la contrainte sur la distance minimale entre atomes H). Dans cette phase, la structure cristalline est cubique comme dans les composés non-hydrogénés.

A basse température, néanmoins, la diffusion des atomes H diminue et on s'attend à que les atomes d'hydrogène se mettent en ordre. Cette mise en ordre de l'hydrogène diminue la symétrie du réseau et induit éventuellement des transitions de phase structurales. On peut distinguer trois domaines différents dans le diagramme de phase structural de  $YMn_2H_y$  (Fig. 1.14). La région des faibles concentrations en hydrogène  $y < 1$  est particulièrement complexe, avec coexistence de phases de différentes symétries [Figiel98]. Dans la région intermédiaire  $1 < y < 3$ , les mesures de diffraction de rayons X montrent que la structure reste cubique jusqu'à basse température [Figiel95, Figiel98]. A température ambiante, la structure cubique est observée jusqu'à  $y = 3.5$  tandis que le composé avec hydrogénation maximale ( $y \sim 4.3$ ) présente une distorsion rhomboédrique de la maille cubique [Przewoźnik95a]. Des mesures de diffraction de neutrons dans  $YMn_2D_{4.3}$  [Goncharenko97a] ont confirmé ce dernier résultat et ont montré que la transition vers la structure cubique 'désordonnée', dans laquelle les atomes H sont très mobiles, se fait autour de 330 K.

Quand l'yttrium est substitué par une terre rare, la structure cristalline de ces composés n'est pas modifiée de façon significative [Przewoźnik96]. A basse température la symétrie est cubique pour des concentrations en hydrogène intermédiaires et devient rhomboédrique pour  $y = 4.3$ .

#### Structure magnétique

Dans  $YMn_2H_y$  ( $0 < y < 4.3$ ), des mesures d'aimantation [Fujii87] et d'effet Mössbauer [Przewoźnik95b] montrent une augmentation de la température d'ordre magnétique

avec la concentration en hydrogène, ce qui est en accord avec le comportement attendu dans ces composés lorsque le paramètre de maille augmente. L'anomalie magnétovolumique géante observée à  $T_N$  dans  $YMn_2$  est fortement réduite quand ce composé est hydrogéné. Dans  $YMn_2H_1$ , par exemple, le saut dans le paramètre de maille est 20 fois plus petit que dans  $YMn_2$  [Figiel92]. Le coefficient d'expansion thermique dans la phase paramagnétique est aussi plus faible dans les composés hydrogénés. Ces résultats confirment la suppression des fluctuations de spin et la stabilisation des moments magnétiques Mn lorsque le réseau est gonflé par hydrogénation.

Dans le système  $YMn_2H_y$  et pour des concentrations en hydrogène allant jusqu'à  $y=3$ , des mesures d'aimantation montrent l'existence d'une composante ferromagnétique faible, indiquant un comportement ferrimagnétique [Buschow77, Fujii87]. En revanche, pour la concentration maximale  $y=4.3$ , des mesures d'aimantation [Fujii87] et d'effet Mössbauer [Przewoźnik95b] suggèrent une structure antiferromagnétique.

Sur la base des résultats concernant la structure cristalline et magnétique dans le système  $YMn_2H_y$ , un diagramme de phase (Fig. 1.14) a été proposé [Przewoźnik95b].

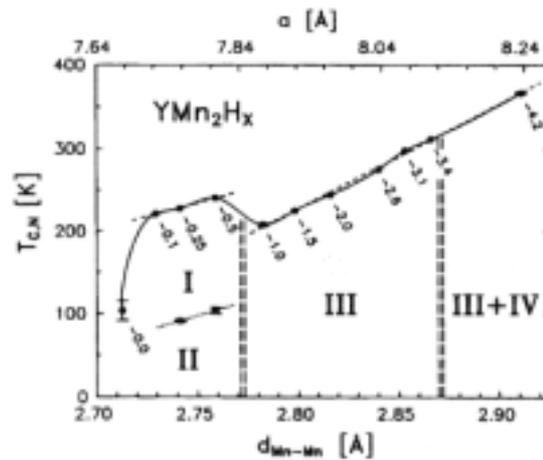


FIG. 1.14 – Températures de transition magnétiques dans  $YMn_2H_y$  en fonction de  $d_{Mn-Mn}$ , obtenues par des mesures d'effet Mössbauer. La ligne continue est un guide pour l'œil. Les symboles correspondent : I et II, à des structures tétragonales distordues ; III, à la phase cubique ferrimagnétique et IV à la phase rhomboédrique antiferromagnétique. D'après la référence [Przewoźnik95b].

Les hydrures à base de terres rares ont aussi été étudiées. Des diagrammes de phases ont été obtenus pour  $DyMn_2H_y$  [Żukrowski97, Przewoźnik98] et  $GdMn_2H_y$  [Przewoźnik99] à partir de mesures Mössbauer. Notons aussi l'étude par RMN de  $GdMn_2H_y$  [Kapusta96], qui suggère des structures magnétiques complexes dans la phase intermédiaire cubique et l'existence d'un ordre antiferromagnétique colinéaire pour  $y=4.3$ . Ce dernier résultat a été confirmé plus tard par diffraction de neutrons [Goncharenko99].

Les structures magnétiques dans ces systèmes n'ont pas été, pour la plupart, caractérisées précisément jusqu'à aujourd'hui. Seuls quelques points dans le diagramme de phases ont été étudiés par diffraction de neutrons, notamment les composés  $YMn_2H_{1.15}$  [Latroche00] et  $AMn_2H_{4.3}$  ( $A=Y$  ou  $R$ ) [Goncharenko97a, Goncharenko99]. Dans  $YMn_2H_{4.3}$ , des résultats similaires ont été trouvés ultérieurement par une autre équipe [Latroche98]. On détaillera ces études dans la section suivante.

### 1.3.2 H ordonné : couplage magnéto-structural et ordre magnétique à longue portée

#### $YMn_2D_{1.15}$ : structure cubique et ordre antiferromagnétique non colinéaire

Les propriétés structurales et magnétiques de  $YMn_2D_{1.15}$  ont été étudiées par aimantation et diffraction de neutrons [Latroche00]. La composante ferromagnétique est très faible dans ces composés et a donc été négligée. Les mesures de diffraction de neutrons ont montré que l'ordre magnétique du réseau Mn et l'ordre des atomes H apparaissent simultanément à  $T_N=217$  K. Dans la phase paramagnétique, les atomes d'hydrogène sont distribués aléatoirement dans les sites  $A_2B_2$ . En dessous de la transition, par contre, seuls certains de ces sites sont occupés de façon significative. La symétrie de la structure cristalline reste cubique jusqu'à basse température, la diminution de symétrie due à la mise en ordre des atomes H se traduisant par l'apparition de pics de surstructure. En dessous de  $T_N$ , on voit aussi apparaître des pics de Bragg correspondant à un ordre antiferromagnétique avec un vecteur de propagation (100), le même que celui de  $YMn_2$  si on néglige la distorsion incommensurable. La structure magnétique du composé hydrogéné est non colinéaire, avec un moment Mn de  $3.1 \mu_B$  à 1.3 K. On remarque la différence par rapport à la structure 'presque' colinéaire de  $YMn_2$  (Fig. 1.19). L'introduction des atomes H a comme conséquence l'augmentation de  $T_N$  (100 K dans  $YMn_2$  à 217 K dans le composé hydrogéné), et ce dopage influe aussi sur le type d'ordre magnétique (la modulation incommensurable compliquée de la structure magnétique de  $YMn_2$  disparaît dans  $YMn_2D_{1.15}$ ).

#### $YMn_2D_{4.3}$ : structure rhomboédrique et ordre antiferromagnétique colinéaire

L'étude de l'hydrure de composition maximale  $YMn_2D_{4.3}$  a mis clairement en évidence le fort couplage entre l'ordre chimique de l'hydrogène et l'ordre magnétique du Mn. Les résultats expérimentaux, obtenus par diffraction de neutrons, montrent une seule transition magnétostructurale du premier ordre autour de 330 K. Quand on traverse la transition en baissant la température, plusieurs phénomènes se produisent simultanément : une distorsion rhomboédrique de la cellule unitaire (angle rhomboédrique à basse température  $\sim 61^\circ$ ), une diminution de la diffusion diffuse correspondant à la mise en ordre de l'hydrogène et l'apparition de pics antiferromagnétiques (Fig. 1.15). Ceci indique clairement que l'hydrogène et les moments du manganèse se mettent en ordre à la même température. Les deux types d'ordre ont la même symétrie. Plus précisément, l'ordre antiferromagnétique des Mn est décrit par un vecteur de

propagation  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , suivant un empilement  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$  de plans ferromagnétiques perpendiculaires à l'axe de la distorsion rhomboédrique  $\langle 111 \rangle$ . Les moments magnétiques Mn sont orientés dans les plans perpendiculaires à l'axe  $\langle 111 \rangle$ . L'ordre de l'hydrogène se caractérise par un vecteur de propagation  $k=0$  et par le groupe d'espace rhomboédrique R3m.

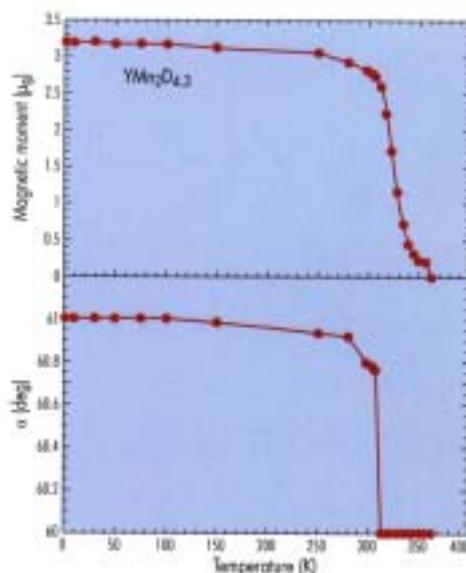


FIG. 1.15 – Moment magnétique Mn et distorsion rhomboédrique  $\alpha$  en fonction de la température dans  $YMn_2H_{4.3}$  [Goncharenko97a].

Quelle est la raison de ce couplage si inhabituel et pourquoi la structure antiferromagnétique simple de  $YMn_2D_{4.3}$  est si différente de la configuration compliquée de  $YMn_2$ ? Dans les phases de Laves, le sous-réseau Mn présente une frustration complète, aucune configuration magnétique ne pouvant satisfaire la totalité des interactions magnétiques de paires. Ce problème est résolu par la présence du sous-réseau H. En effet, si on regarde la structure magnétique et la surstructure de l'hydrogène (affinées indépendamment - voir la Fig. 1.16), on remarque que la structure magnétique peut s'expliquer très simplement en supposant que l'interaction entre deux atomes Mn devient ferromagnétique lorsqu'un atome H est voisin, tandis que les interactions 'sans H' sont antiferromagnétiques comme dans  $YMn_2$ . Ceci a été confirmé par un calcul énergétique simple. Le dopage à l'hydrogène non seulement stabilise le magnétisme Mn en dilatant le réseau, mais surtout il enlève la frustration topologique du sous-réseau pyrochlore en changeant la nature de certaines des interactions Mn-Mn. L'hydrogène va donc dissymétriser les interactions Mn-Mn permettant la stabilisation d'un ordre magnétique à longue portée très simple.

Ce couplage magnétostructural est possible, car le sous-réseau de l'hydrogène et le sous-réseau magnétique Mn ont des énergies caractéristiques du même ordre de

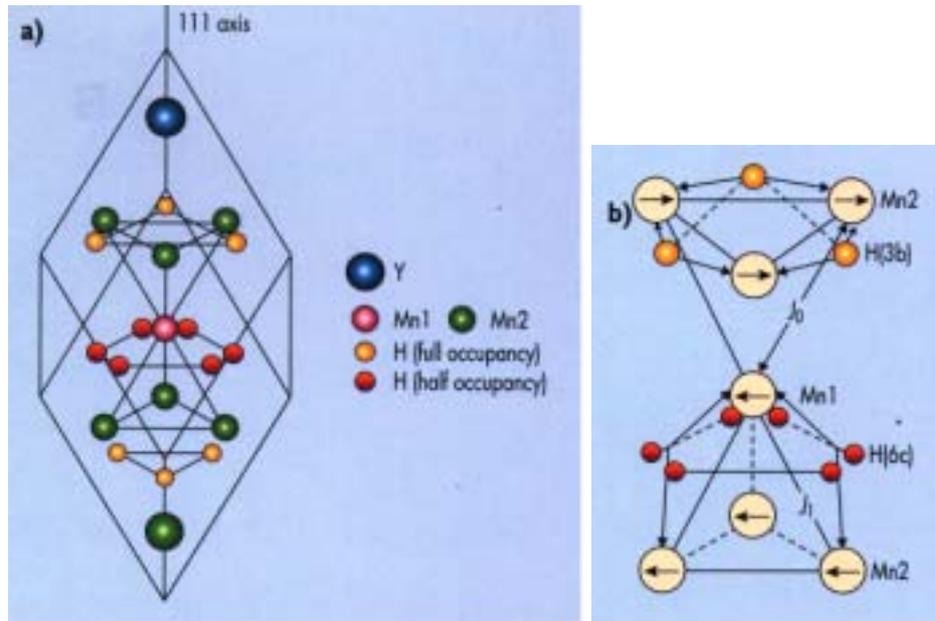


FIG. 1.16 – a) Structure cristalline à basse température dans  $YMn_2H_{4.3}$  ( $R\bar{3}m$ ). Le paramètre de la maille rhomboédrique correspond à  $\sim 5.8$  Å. Les atomes Mn1 occupent les plans hexagonaux et les atomes Mn2 les plans Kagomé. Les sites Mn1 et Mn2 sont non équivalents dans cette structure. b) Environnement de l'hydrogène et ordre magnétique des atomes Mn. Les interactions Mn-Mn 'sans' H ( $J_0$ ) sont antiferromagnétiques tandis que les interactions 'avec' H ( $J_1$ ) sont ferromagnétiques. La structure cristalline et la structure magnétique ont été obtenues à partir de mesures de diffraction de neutrons avec longueurs d'onde  $\lambda=1.593$  Å (D2B, ILL) et  $\lambda=4.743$  Å (G6-1, LLB), respectivement. Soulignons que l'ordre de l'hydrogène, bien qu'à longue portée, n'est pas parfait, puisque certains sites ne sont statistiquement qu'à moitié occupés. D'après [Goncharenko97a, Goncharenko99].

grandeur et des température de mise en ordre très proches. Sous pression appliquée, par contre, les deux transitions sont découplées, car les deux types de mise en ordre réagissent de façon opposée à la pression. La pression, qui fait décroître la taille des interstices et diminue les distances entre atomes H, renforce les interactions entre hydrogènes et favorise une température de mise en ordre de l'hydrogène plus élevée. En revanche, les distances entre atomes Mn sont diminuées, ce qui accentue l'instabilité du magnétisme Mn. En conséquence, la température de Néel caractérisant l'ordre magnétique décroît fortement sous pression, tandis la structure cristalline reste rhomboédrique jusqu'à température ambiante (Fig. 1.17). On remarque que le type d'ordre magnétique n'est pas modifié sous pression. Ces résultats montrent que la transition cubique-rhomboédrique a son origine dans la mise en ordre de l'hydrogène et que la structure antiferromagnétique observée est imposée par l'ordre particulier de l'hydrogène.

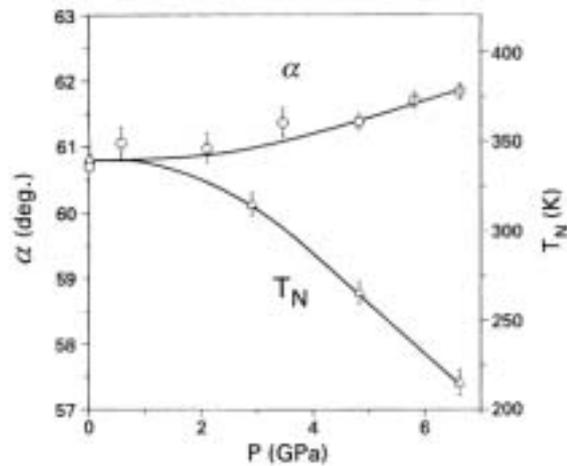


FIG. 1.17 – Distorsion rhomboédrique à température ambiante  $\alpha$  et température de transition  $T_N$  en fonction de la pression appliquée [Mirebeau98].  $\alpha$  augmente avec la pression ce qui pourrait indiquer que la température de transition structurale augmente également. Pour mieux visualiser l'effet de découplage sous pression,  $\alpha$  et  $T_N$  sont mis à la même échelle à  $P=0$ .

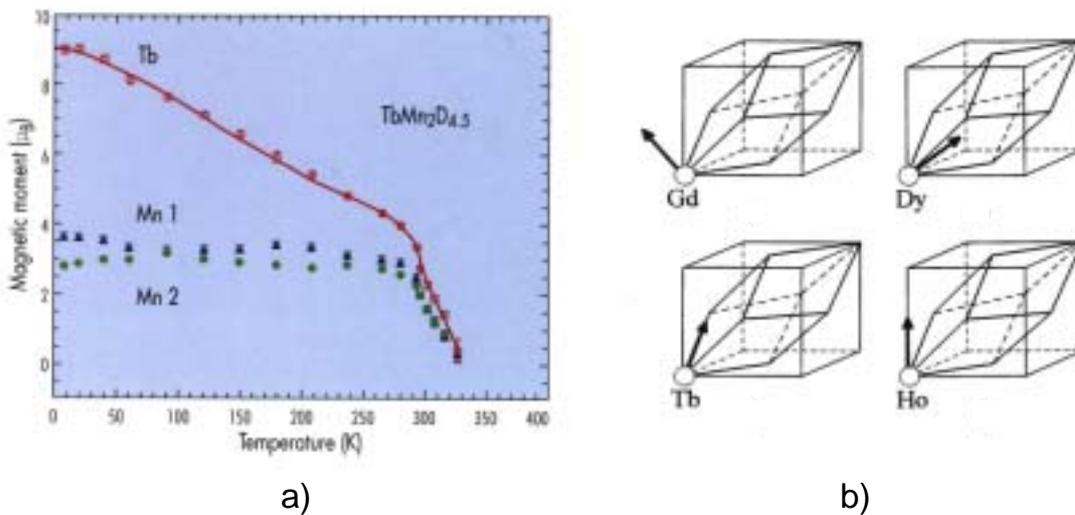


FIG. 1.18 – a) Moments Tb et Mn en fonction de la température dans  $\text{TbMn}_2\text{D}_{4.5}$  [Goncharenko99]. La ligne continue est l'ajustement du moment magnétique de la terre rare dans un modèle de champ moyen en ayant supposé des ions R libres dans le champ d'échange du manganèse. b) Orientations des moments à basse température dans la famille  $\text{RMn}_2\text{D}_{4.5}$ .

Lorsque l'Y est substitué par une terre rare magnétique ( $R=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  ou  $\text{Ho}$ ), un autre réseau à magnétisme localisé et non frustré est introduit, qui va interagir

avec celui du manganèse. Dans  $\text{RMn}_2$ , différents types d'ordre magnétique sont observés selon l'ion R. Au contraire, dans toute la famille  $\text{RMn}_2\text{D}_{4,3}$  l'ordre magnétique est imposé par le sous-réseau Mn. Le vecteur de propagation est le même et la température de Néel ne change pas de façon significative par rapport à  $\text{YMn}_2\text{D}_{4,3}$ . Les moments R s'ordonnent simultanément avec les moments Mn suivant un empilement  $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\downarrow\downarrow - \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\downarrow\downarrow - \dots$  où  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont respectivement les moments R et Mn quand on se déplace le long de l'axe [111]. De plus, l'évolution en température du moment R est celle d'un ion libre dans le champ d'échange du manganèse (Fig. 1.18a). Ceci permet d'établir la hiérarchie des interactions magnétiques dans ces composés. Les interactions Mn-Mn sont clairement dominantes, puisqu'elles imposent le type d'ordre observé dans toute la série. Ceci a aussi été prouvé par l'étude du système  $(\text{Dy},\text{Y})\text{Mn}_2\text{H}_{4,5}$  [Makarova99]. La comparaison entre les propriétés magnétiques de ces composés et celles de  $(\text{Dy},\text{Y})\text{Mn}_2$  met en évidence le caractère dominant des interactions Mn-Mn dans ces hydrures. Ensuite viennent les interactions R-Mn, plus importantes que R-R, autrement le sous-réseau R s'ordonnerait indépendamment du sous-réseau Mn. Remarquons néanmoins que la direction des moments magnétiques à basse température dépend de la terre rare présente (Fig. 1.18b).

Dans certains de ces composés, la compétition entre les anisotropies des ions Mn et R semblent être à l'origine de transitions d'orientation. **Pour mieux comprendre les propriétés d'anisotropie magnétique dans ces composés, nous avons étudié les composés mixtes (voir le chapitre 3).**

Sur la Fig. 1.19 sont schématisées les structures magnétiques proposées dans  $\text{YMn}_2$  et dans les composés hydrogénés  $\text{YMn}_2\text{D}_{1,15}$  et  $\text{YMn}_2\text{D}_{4,3}$ . La structure de  $\text{YMn}_2$  correspond à une modulation hélicoïdale distordue de période très longue de la structure antiferromagnétique montrée dans cette figure. Dans  $\text{YMn}_2\text{D}_{1,15}$ , le vecteur de propagation est le même que dans  $\text{YMn}_2$  (à la modulation incommensurable près) mais la configuration magnétique est non colinéaire. Dans  $\text{YMn}_2\text{D}_{4,3}$ , le vecteur de propagation est  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; la structure magnétique est colinéaire et a une symétrie rhomboédrique, ce qui découle directement de la symétrie de l'ordre de l'hydrogène. Ces résultats mettent clairement en évidence l'énorme influence des surstructures de l'hydrogène sur le type d'ordre magnétique.

### 1.3.3 H désordonné : ordre magnétique à courte portée

Dans  $\text{YMn}_2\text{D}_{4,3}$ , l'ordre de l'hydrogène induit un ordre antiferromagnétique à longue portée, par le biais d'une transition magnétostructurale du premier ordre. Comme il a été montré dans la section précédente, la surstructure de l'hydrogène supprime la frustration topologique en rendant non équivalentes certaines des interactions entre Mn premiers voisins. En conséquent, un ordre très simple s'établit à une température de transition relativement élevée ( $\sim 330$  K).

Le rôle essentiel de l'hydrogène a été confirmé par des expériences de diffraction de neutrons sur les composés voisins  $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{D}_y$  [Mirebeau00] ( $y=4\pm 0.3$  pour

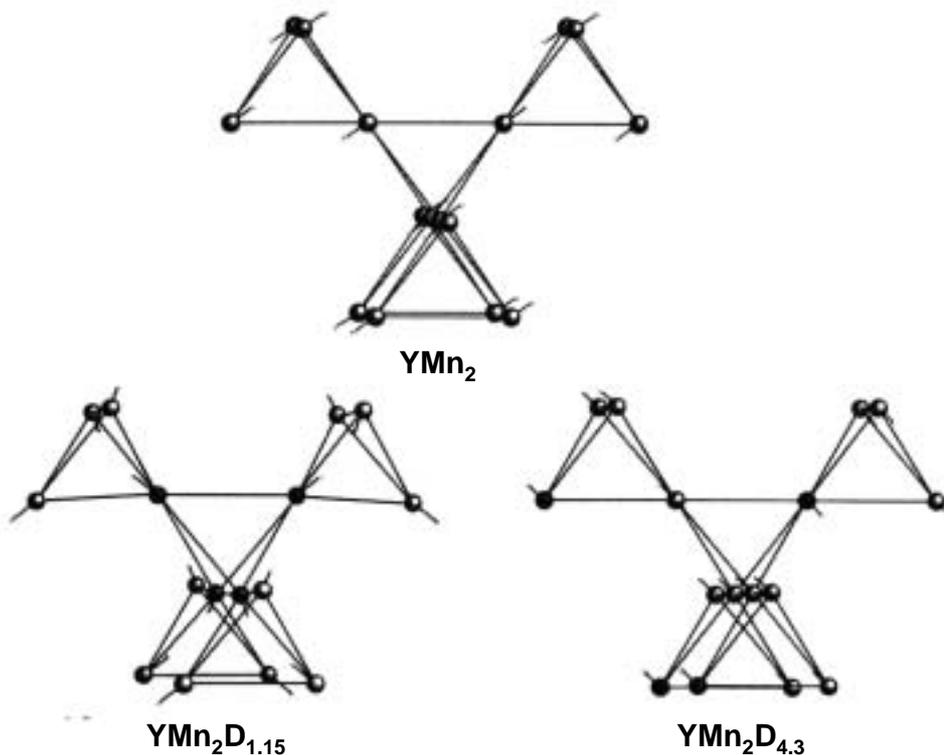


FIG. 1.19 – Structures magnétiques dans  $YMn_2$  [Nakamura83b],  $YMn_2D_{1.15}$  [Latroche00] et  $YMn_2D_{4.3}$  [Goncharenko97a]. Les moments magnétiques sont le long des axes  $\langle 111 \rangle$  dans les deux premiers, tandis qu'ils sont dans le plan perpendiculaire à  $[111]$  dans  $YMn_2D_{4.3}$ . Figure d'après la référence [Latroche00].

$x \leq 0.21$ ). L'introduction d'atomes Al, même en faible quantité, 'force' le réseau de l'hydrogène à rester désordonné jusqu'à basse température. Dans ce cas, l'ordre magnétique à longue portée est supprimé et un ordre magnétique du même type mais à courte portée s'établit, avec une longueur de corrélation ( $\xi$ ) typique de 15 Å. Le désordre chimique de l'hydrogène empêche donc l'ordre magnétique.

On remarque que dans ces composés, et à la différence du système  $Y(Mn_{1-x}Al_x)_2$ , l'effet principal de l'aluminium sur le magnétisme ne concerne pas la dilatation du réseau ni même l'introduction de 'trous' non magnétiques dans le réseau Mn, mais est de bloquer la divergence de la longueur de corrélation d'un ordre sous-jacent. En raison de la très faible affinité de Al pour H, une faible concentration d'aluminium distribué aléatoirement dans le sous-réseau Mn suffit à empêcher la mise en ordre de l'hydrogène à basse température. Le désordre structural à basse température du sous-réseau chimique H a été prouvé par une étude précise de diffraction de neutrons (Fig. 1.20).

Dans ces composés dopés à l'aluminium, la température à laquelle apparaissent les

corrélations antiferromagnétiques (200 K pour  $x=0.09$ ) est considérablement réduite par rapport au  $T_N$  du composé de référence  $\text{YMn}_2\text{D}_{4.3}$  (voir la Fig. 1.21). L'apparition des corrélations magnétiques n'est accompagnée ni de transition structurale ni d'anomalie dans le paramètre de réseau, la symétrie restant cubique jusqu'aux basses températures.

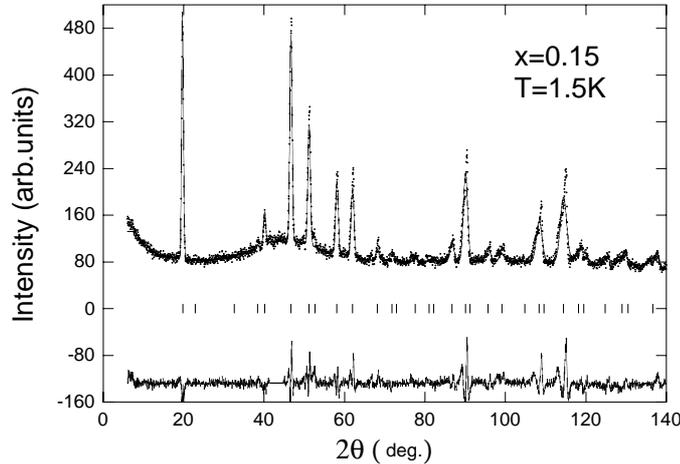


FIG. 1.20 – Spectre de diffraction de neutrons dans  $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  ( $x=0.15$ ,  $y=3.89$ ), mesuré sur D2B (ILL) avec  $\lambda=1.593$  Å [Mirebeau00]. Seuls les pics de Bragg structuraux sont visibles, la diffusion diffuse magnétique étant trop faible pour être visible à cette échelle. Le pic diffus à  $2\theta=46^\circ$  traduit les corrélations à courte portée entre atomes H. La position du maximum observé correspond à la distance minimale ( $\sim 2$  Å) entre atomes H.

La valeur des moments magnétiques Mn à basse température est de l'ordre de  $2 \mu_B$  à 10 K, ce qui est nettement inférieur à la valeur de  $\sim 3.5 \mu_B$  trouvée dans le composé ordonné  $\text{YMn}_2\text{D}_{4.3}$ . Cette réduction du moment n'est probablement pas intrinsèque mais résulterait de la difficulté à intégrer la totalité du moment magnétique dans le micro domaine de taille  $\xi$ , à partir d'une mesure de diffraction. En effet, lorsque l'ordre est à courte portée, les pics de Bragg se transforment dans des bosses diffuses (de largeur  $1/\xi$ ), dont l'intensité intégrée permet de remonter au moment ordonné à courte portée. La composante du moment complètement décorrélée ne peut pas être détectée car elle reste noyée dans le bruit de fond.

L'inhibition d'ordre magnétique par le désordre en H souligne encore une fois le fort couplage magnétostructural dans ces composés. **Dans ce qui suit, nous avons largement utilisé la propriété de dopage à l'aluminium pour désordonner le réseau H et observer quels types d'ordre magnétiques à courte portée pouvaient en résulter. L'étude des différentes structures désordonnées, suivant la concentration de l'hydrogène, et la nature de la terre rare magnétique (chapitre 3) permet d'étudier en détail la nature de ce couplage. Nous avons également étudié la nature de la transition de l'état paramagnétique vers l'état ordonné à courte portée par diffusion quasi-élastique de neutrons**

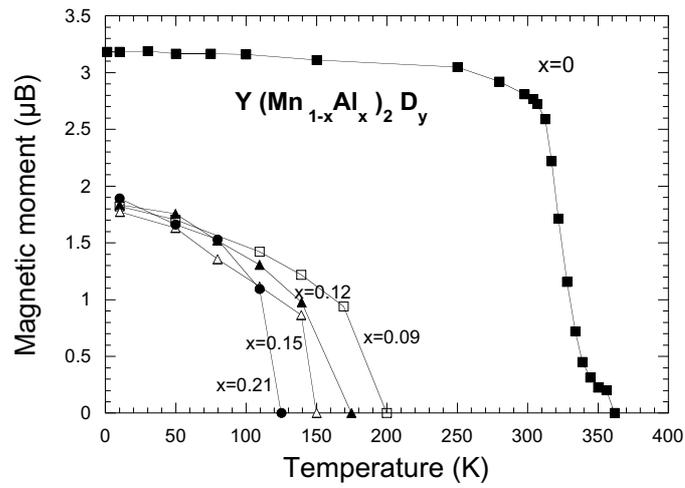


FIG. 1.21 – Moments Mn en fonction de la température dans le système  $Y(Mn_{1-x}Al_x)_2D_y$  [Mirebeau00]. Le contenu en hydrogène  $y$  varie entre 4.3 (pour  $x=0$ ) et 3.7 (pour  $x=0.21$ ) dans ces composés.

(chapitre 4).

# Chapitre 2

## Les échantillons et les techniques expérimentales

### 2.1 Préparation des échantillons

Tous les échantillons étudiés dans ce travail sont polycristallins (sous forme de poudre).

Les hydrures ont été synthétisés par Olga Makarova à l'Institut Kurchatov (Moscou, Russie).

- **Hydrures avec concentration maximale d'hydrogène (deutérium) :**  
 $(R,R')Mn_2D_4$  avec  $R, R' = Tb, Dy, Ho$  (section 3.1),  $A(Mn_{0.91}Al_{0.09})_2D_4$  avec  $A=Y, Tb$  ou  $(Y,Tb)$ , (section 3.2, chapitre 4),  $TbMn_2D_4$ ,  $TbMn_2H_4$ , et  $YMn_2H_4$  (chapitre 4)

Les hydrures ont été préparés à partir des composés intermétalliques correspondants. Ces derniers ont été obtenus par fusion sous arc de manganèse, éventuellement d'aluminium (pureté de 99.99 %), et de terre(s) rare(s) ou yttrium (pureté typique de 99.9 %). L'absorption du deutérium (hydrogène) se fait à une température de 273 K et à une pression de 0.4-0.7 bar. Les échantillons sont exposés à l'hydrogène jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint et que la réaction s'arrête par elle-même. La concentration en deutérium (hydrogène) est estimée en mesurant le volume de gaz absorbé. La concentration exacte de H(D) varie entre 4.3 et 4.5.

- **Hydrures avec concentration intermédiaire d'hydrogène (deutérium) :**  
 $A(Mn_{0.91}Al_{0.09})_2D_y$  ( $1 \lesssim y \lesssim 3$ ) avec  $A=Y, Tb$  ou  $(Y,Tb)$  (section 3.2, chapitre 4 et section 6.2) :

Les intermétalliques de départ ont été synthétisés comme décrit précédemment. Ils sont réduits en une poudre fine, puis exposés à une quantité connue de gaz de deutérium (hydrogène), qui occupe un volume calibré. Pour obtenir une concentration donnée d'hydrogène, on impose une pression initiale dans le récipient d'hydrogène (dans tous les cas, cette pression initiale se situe entre 0.2 et 0.9 bar). La réaction, à une température entre 230 K et 250 K, dure jusqu'à que la totalité du gaz d'hydrogène

soit absorbée par l'échantillon. Après la synthèse, les échantillons ont été recuits à 450 K pendant une heure, afin d'obtenir une distribution homogène de deutérium dans l'échantillon.

-  $\mathbf{Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2D_{4.3}}$  (chapitre 5).

Les hydrures ont été préparés à partir des composés intermétalliques  $\mathbf{Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2}$ , obtenus par fusion sous arc de Y, Mn et Fe (pureté de 99.95%, 99.99% et 99.98% respectivement). L'absorption du deutérium se fait à une température de 273 K et à une pression de 0.1-0.4 bar. La concentration en deutérium est estimée en mesurant le volume de gaz absorbé. La concentration exacte de D varie entre 4.1 et 4.5.

La qualité et la structure cristalline des échantillons ont été vérifiées par diffraction aux rayons-X à température ambiante.

Dans la préparation on utilise préférentiellement le deutérium pour diminuer la diffusion incohérente de neutrons (tableau 2.1). L'isotope  $^1\text{H}$  est présent seulement dans quelques composés étudiés au chapitre 4. On parlera en général d'hydrogène, indépendamment de l'isotope particulier en question.

Les hydrures restent stables au moins jusqu'à 350 K. Au delà, il y a risque de désorption de l'hydrogène. 350 K est donc la température maximale à laquelle nous avons effectué les mesures.

Autres composés étudiés :

-  $\mathbf{GdMn_2}$  (section 6.1).

Cet intermétallique est obtenu dans un four à induction à partir de manganèse (pureté de 99.99 %) et de gadolinium isotopique  $^{160}\text{Gd}$  (pureté typique de 99.9 %). L'échantillon a été recuit à une température de  $\sim 1000$  K pendant une semaine. La qualité de l'échantillon a été vérifiée par diffraction aux rayons-X à température ambiante.

-  $\mathbf{Tb_2Ti_2O_7}$  (chapitre 7).

Pour la préparation de l'échantillon polycristallin  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  voir [Gardner99a].

Notons que les mêmes échantillons ont été étudiés sur différents appareils.

## 2.2 Diffraction de neutrons sur poudre à pression ambiante

La longueur d'onde des neutrons incidents, utilisés dans l'étude de la matière condensée, est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans les solides (de l'ordre de l'Å). Le neutron permet donc l'étude au niveau atomique des propriétés de la matière.

La diffraction de neutrons possède un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres techniques telles que la diffraction de rayons X. Premièrement, le neutron a un spin qui interagit avec les moments magnétiques atomiques (interaction magnétique) : ceci fait de la diffraction de neutrons un outil indispensable dans l'étude de

structures magnétiques. Deuxièmement, la longueur de diffusion qui caractérise l'interaction du neutron avec les noyaux atomiques (interaction nucléaire) n'est pas reliée au nombre atomique  $Z$ , à la différence des amplitudes de diffusion aux rayons X qui sont proportionnelles à  $Z$ . Aux rayons X, les atomes légers sont donc presque invisibles (surtout si des éléments lourds sont présents) tandis qu'aux neutrons des atomes lourds et légers peuvent avoir des longueurs de diffusion comparables. La diffraction de neutrons est donc un outil incontournable dans l'étude de systèmes tels que les composés hydrogénés.

Cette section, dédiée à la diffraction de neutrons sur poudre, est divisée en trois parties : la première concerne le principe des mesures de diffraction de neutrons, la deuxième présente les divers aspects expérimentaux (montage et corrections expérimentales), et la dernière les méthodes d'analyse de données.

### 2.2.1 Principe de la diffraction de neutrons

D'une manière générale, l'interaction du neutron avec la matière se compose de deux termes principaux :

- une interaction **nucléaire** forte entre le neutron et les noyaux de l'échantillon – diffusion nucléaire.
- une interaction **magnétique** entre le spin du neutron et les moments magnétiques atomiques – diffusion magnétique.

Les expériences de diffraction de neutrons sur poudre reposent sur l'interaction entre un faisceau de neutrons et un échantillon. L'état initial du système est caractérisé par des neutrons de vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_i$  et énergie  $E_i$ , et l'échantillon dans un état  $\lambda_i$ . Cette interaction produit un état final pour lequel les neutrons présentent un vecteur d'onde diffusé  $\mathbf{k}_f$  et énergie  $E_f$ , l'état final de l'échantillon étant  $\lambda_f$ . Le transfert de quantité de mouvement (ou vecteur d'onde de diffusion) est donné par  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ , et le transfert d'énergie par  $\hbar\omega = E_f - E_i$ .

Il est possible de définir une section efficace de diffusion totale pour l'interaction entre le neutron et l'échantillon. De manière générale, celle-ci est la somme de deux sections efficaces dites **cohérente** et **incohérente**. La première correspond au terme d'interférence entre la réponse des différents atomes du système, et donne accès au potentiel de diffusion moyen. C'est le terme le plus important, qui est à l'origine des pics de Bragg pour les structures ordonnées. Le terme incohérent, par contre, traduit les déviations par rapport à ce potentiel moyen, et correspond aux quantités qui varient aléatoirement d'un atome à l'autre. Le terme incohérent ne se manifeste que comme un bruit de fond continu dans les expériences de diffraction de neutrons.

Soulignons que le terme **cohérent**, qui est celui qui nous intéresse, donne accès aux quantités moyennes. Dans le cas des noyaux d'un cristal qui se déplacent hors de la position d'équilibre par effet de la température, cette moyenne se traduit par une atténuation de l'intensité des pics de Bragg nucléaires par le facteur de Debye-Waller. Dans le cas de spins fluctuants (également à température non-nulle) ceci revient à

mesurer des moments magnétiques moyens. Ce moment moyen devient nul dans la phase paramagnétique, à cause de fortes fluctuations dans l'espace et dans le temps. Des mesures de diffraction magnétique, dans une gamme de température suffisante, permet ainsi d'obtenir l'évolution en température des moments magnétiques moyens et de déterminer les températures d'ordre magnétique.

Ce terme cohérent est encore la somme des contributions **élastique** ( $\omega=0$ ) et **inélastique**. Lors des expériences de diffraction de neutrons on fait une intégration en énergie, les termes élastique et inélastique étant donc confondus. Le fait de faire une intégration en énergie implique que l'on a accès aux corrélations instantanées, c'est à dire, à l'état du système à un instant donné  $t = t_0$ . Notons que pour séparer la contribution élastique de la contribution inélastique, il faut utiliser d'autres types de techniques telles que la diffusion inélastique de neutrons (voir section 2.5).

### Intensité diffractée

Pour des mesures de diffraction de neutrons avec des neutrons non polarisés, les intensités nucléaire et magnétique sont simplement additives. En effet, le terme d'interférence entre les deux types d'amplitude devient nul lorsqu'on moyenne sur les états de spin des neutrons.

L'intensité diffractée (nucléaire ou magnétique) est proportionnelle à la section efficace cohérente, dont le terme élastique s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh\ elast} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{hkl} |F(\mathbf{q})|^2 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{hkl}) \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{Q}_{hkl}$  sont les vecteurs de l'espace réciproque du cristal qui déterminent la position des pics de diffraction, et  $F(\mathbf{q})$  le facteur de structure, qui peut s'écrire formellement de la même manière pour les termes nucléaire et magnétique :

$$F(\mathbf{q}) = \sum_i \bar{b}_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

où la sommation est faite sur les valeurs moyennes des amplitudes de diffusion nucléaires  $b_N$  des noyaux de la maille nucléaire, ou sur les valeurs moyennes des longueurs de diffusion magnétique  $b_M$  des atomes de la maille magnétique (qui peut être différente de la maille nucléaire).

La longueur de diffusion nucléaire  $b_N$  est indépendante du vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  car le noyau peut être considéré comme ponctuel par rapport à la longueur d'onde du neutron. La longueur de diffusion magnétique  $b_M$ , en revanche, dépend de  $\mathbf{q}$  puisque les dimensions caractéristiques des nuages de la densité électronique sont comparables à la longueur d'onde du neutron.

La valeur de  $b_N$  change d'une espèce chimique à l'autre, ainsi que d'un isotope à l'autre. L'amplitude de diffusion magnétique  $b_M$ , à son tour, est donnée par :

$$b_M = 2\sigma \cdot \left( \rho(\mathbf{q}) \frac{\gamma r_e}{2} \frac{\mathbf{M}_{S\perp}}{\mu_B} \right) \quad (2.3)$$

où  $\sigma$  est l'opérateur vectoriel de Pauli pour le spin du neutron,  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique ( $=1.9132$ ),  $r_e$  le rayon classique de l'électron ( $\sim 2.82 \cdot 10^{-15}$  m) et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.  $\rho(\mathbf{q})$  est le facteur de forme magnétique, transformée de Fourier de la densité électronique des électrons non appariés, normalisé pour que  $\rho(0)=1$ .  $\mathbf{M}_{S\perp}$  est la projection dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{q}$  du moment magnétique atomique. Le caractère vectoriel de cette interaction permet en principe de déterminer la direction des moments magnétiques.

#### - Intensité **nucléaire**

Les positions des pics de Bragg nucléaires donnent accès aux paramètres de la maille cristallographique. Les intensités intégrées de ces pics dépendent, quant à elles, des positions des atomes dans la maille, des taux d'occupation respectifs des différents sites et des valeurs des longueurs de diffusion. L'affinement des phases nucléaires des spectres de diffraction permet en principe de déterminer la structure cristalline des composés.

#### - Intensité **magnétique**

Dans un premier temps, l'indexation des positions des pics magnétiques (qui apparaissent en dessous de la température d'ordre) permet de déterminer le vecteur de propagation, c'est à dire, la 'périodicité' de la structure magnétique. Les positions des raies magnétiques dans l'espace réciproque sont données par  $\mathbf{Q}_{hkl} = \mathbf{H}_{hkl} + 2\pi\mathbf{k}$ , où  $\mathbf{H}_{hkl}$  sont les positions des réflexions nucléaires et  $\mathbf{k}$  le vecteur de propagation. Lorsque la contribution se fait sur les pics nucléaires ( $\mathbf{k}=0$ ), la maille magnétique est égale à la maille nucléaire (ferromagnétique, antiferromagnétique dans la maille,...). Lorsque, en revanche, des nouvelles réflexions de Bragg apparaissent dans l'espace réciproque ( $\mathbf{k}\neq 0$ ), la maille magnétique est plus grande que la maille cristallographique (c'est le cas de bon nombre d'antiferromagnétiques).

Une fois le vecteur de propagation trouvé, les intensités intégrées sont nécessaires pour déterminer l'arrangement des moments magnétiques dans la maille magnétique (il est nécessaire de connaître préalablement la position des atomes). Dans le cas optimal, il est possible de déterminer la valeur et l'orientation des moments magnétiques de la maille magnétique.

L'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons permet ainsi en principe de complètement résoudre la structure magnétique des composés (arrangement magnétique dans la maille + périodicité de cette maille).

## 2.2.2 Approche expérimentale

Pour un diffractomètre de poudres dans lequel l'échantillon est complètement baigné par un faisceau monochromatique de neutrons, l'intensité intégrée d'un pic de Bragg s'écrit :

$$I^{int}(\mathbf{q}) = \frac{N}{v_0} \frac{\lambda^3}{8\pi \sin(\theta) \sin(2\theta)} \frac{1}{r} |F(\mathbf{q})|^2 A(\theta) \quad (2.4)$$

où  $N$  est le nombre de cellules unitaires,  $v_0$  est le volume de chaque cellule unitaire,  $r$  est la distance entre l'échantillon et le compteur et  $A(\theta)$  le facteur de transmission de l'échantillon. Notons que l'intensité varie comme la longueur d'onde des neutrons au cube ( $\lambda^3$ ). Le facteur de Lorentz  $1/\sin(2\theta) \sin(\theta)$  prend en compte la probabilité de trouver un cristallite dans une position de réflexion.

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre à deux axes G6-1, du Laboratoire Léon Brillouin (LLB).

### Spectromètre G6-1

Un schéma du spectromètre G6-1 (LLB) est montré dans la Fig. 2.1. Ce diffractomètre est installé sur un guide à neutrons froids du réacteur Orphée du CEA Saclay.

Le faisceau de neutrons est rendu monochromatique à l'aide d'un monochromateur en graphite, la longueur d'onde sélectionnée étant  $\sim 4.74 \text{ \AA}$ . La contamination du faisceau par l'harmonique d'ordre 2 ( $\lambda/2$ ) est supprimée par un bloc de béryllium refroidi à la température de l'azote liquide, et le flux incident mesuré à l'aide d'un moniteur. Afin de diminuer le bruit de fond, l'échantillon et son environnement sont placés dans une enceinte sous vide de forme cylindrique. Les neutrons diffusés sont collectés dans un multidétecteur linéaire de 400 cellules avec un pas de  $0.2^\circ$ . Dans le cas général, nous avons combiné quatre mesures à différentes positions du détecteur, pour couvrir un angle total de  $147^\circ$  avec un pas de  $0.1^\circ$ .

Les échantillons sont placés dans des porte-échantillons cylindriques en aluminium, qui ne donne pas de raies de diffraction pour la longueur d'onde utilisée. Nous avons effectué des mesures pour des température comprises entre 1.4 K et 350 K. Un cryogénérateur ( $T_{min}=10 \text{ K}$ ) ou un cryostat ( $T_{min}=1.4 \text{ K}$ ) ont été utilisés pour les températures en dessous de l'ambiante, et un four pour les températures plus élevées.

La grande longueur d'onde de cet appareil ( $\lambda \sim 4.74 \text{ \AA}$ ) permet d'avoir une intensité importante sur les pics de diffraction (voir expression 2.4), tout en conservant une bonne résolution pour les petits vecteurs de diffusion. L'espace réciproque accessible est relativement réduit ( $0 < q < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ ), ce qui n'est en général pas suffisant pour affiner en détail la structure nucléaire, mais qui est très bien adapté aux études en température du magnétisme.

### Corrections expérimentales

#### a) Coefficient d'absorption

Le facteur de transmission s'écrit pour un cristal de volume  $V$  :

$$A(\theta) = \frac{1}{V} \int \exp[-\mu(p+q)] dV \quad (2.5)$$

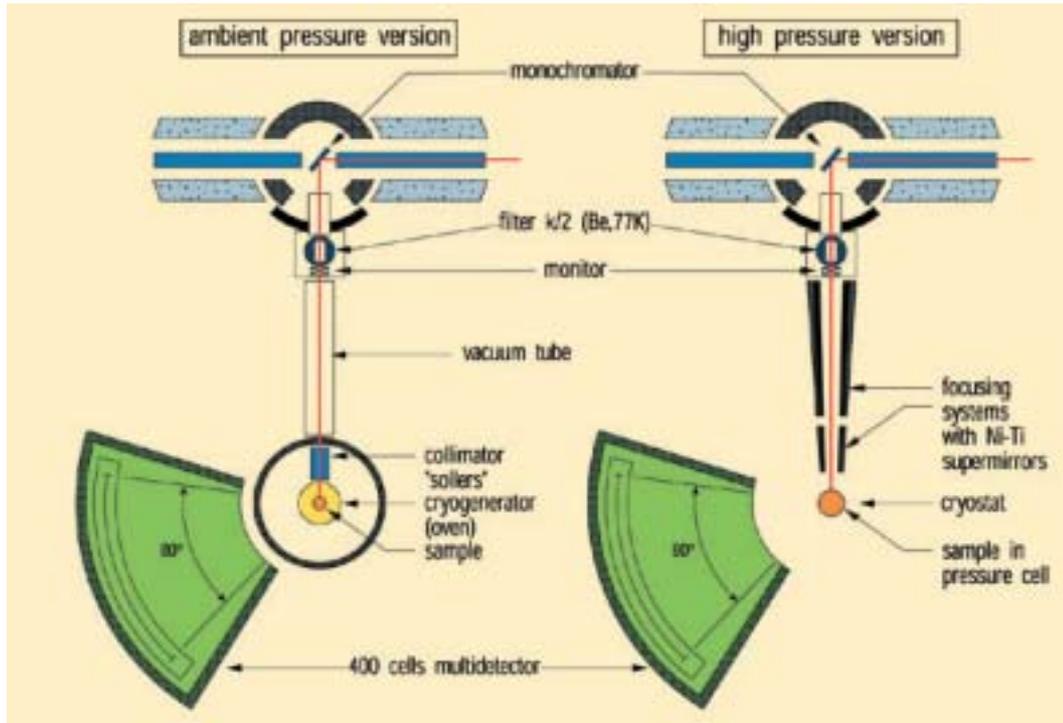


FIG. 2.1 – Spectromètre à deux axes G6-1, à gauche la version à pression ambiante décrite dans cette section, et à droite la version haute pression (section 2.3).

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire, qui dépend de l'échantillon et de la longueur d'onde du faisceau incident, et  $p$  et  $q$  sont les longueurs des chemins incident et diffracté à travers le cristal, qui dépendent de la géométrie de l'échantillon et de l'angle de diffraction. Le facteur de transmission varie donc avec  $\theta$ , ce qui veut dire qu'il affecte différemment les intensités de raies situées à des endroits différents de l'espace réciproque. Pour des échantillons relativement absorbants, il est ainsi très important de corriger le diagramme de diffraction du facteur d'absorption, afin de retrouver les bonnes intensités relatives.

Le facteur de transmission a été évalué rigoureusement pour un porte-échantillon cylindrique avec  $\mu R$  connu, où  $R$  est le rayon du cylindre (formule de Rouse and Cooper [Rouse70]) :

$$A(\theta) = \exp[-(a_1 + b_1 \sin^2 \theta)\mu R - (a_2 + b_2 \sin^2 \theta)(\mu R)^2] \quad (2.6)$$

où  $\theta$  est l'angle de Bragg. Les facteurs numériques de  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  et  $b_2$  sont donnés dans [Rouse70].

Le coefficient d'absorption linéaire ( $\mu$ ) s'écrit, pour un cristal massif :

$$\mu = n\sigma_T \quad (2.7)$$

où  $n$  est le nombre d'atomes (ou formules chimiques) par unité de volume du cristal et  $\sigma_T$  la section efficace totale de l'atome (ou de la formule chimique), intégrée sur tout

l'espace. Les échantillons sous forme de poudre ont une valeur  $\mu$  inférieure aux massifs car ils ont une densité plus basse.

La section efficace totale  $\sigma_T$  peut s'écrire de façon approchée comme étant la somme des contributions cohérente, incohérente et d'absorption (cette dernière est proportionnelle à la longueur d'onde incidente sauf au voisinage d'une résonance où elle est fournie par la formule de Breit-Wigner) :

$$\sigma_T(\lambda) = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} + \sigma_{abs}(\lambda) \quad (2.8)$$

Le tableau 2.1 montre les sections efficaces pour les éléments présents dans nos composés et pour une longueur d'onde de 4.738 Å. On voit que les composés qui peuvent poser des problèmes, à cause de leur forte absorption, sont ceux où les éléments Dy ou Gd sont présents. Ceci concerne les composés (Dy,R)Mn<sub>2</sub>D<sub>4</sub> et GdMn<sub>2</sub> (étudiés respectivement dans les sections 3.1 et 6.1). Pour tous les autres composés on négligera le phénomène d'absorption.

Pour diminuer les effets d'absorption dans (Dy,R)Mn<sub>2</sub>D<sub>4</sub> et GdMn<sub>2</sub>, nous avons utilisé des porte-échantillons ayant la forme de cylindres creux, ce qui permet de réduire l'épaisseur traversée par les neutrons. Pour GdMn<sub>2</sub>, nous avons utilisé l'isotope <sup>160</sup>Gd, qui a une section efficace d'absorption beaucoup plus faible. Néanmoins, une faible contamination par le Gd naturel, extrêmement absorbant, ne peut pas être exclue.

	$\sigma_{coh}$	$\sigma_{incoh}$	$\sigma_{abs} (\lambda=4.738\text{Å})$	$\sigma_T (\lambda=4.738\text{Å})$
Y	7.55	0.15	3.37	11.07
Ho	8.06	0.36	170.5	178.9
Dy	35.9	54.4	<b>2619.</b>	<b>2710.</b>
Tb	6.84	0.004	61.7	68.5
Gd naturel	29.3	151.	<b>130967.</b>	<b>131147.</b>
<sup>160</sup> Gd	10.52	0	2.03	12.55
Mn	1.75	0.4	35.0	37.2
Al	1.495	0.008	0.609	2.11
<sup>1</sup> H	1.758	80.27	0.876	82.90
<sup>2</sup> H (D)	5.59	2.05	0.001	7.64

TAB. 2.1 – Valeurs arrondies des sections efficaces cohérente  $\sigma_{coh}$ , incohérente  $\sigma_{incoh}$ , d'absorption  $\sigma_{abs}$ , et totale  $\sigma_T$  exprimées en barn ( $10^{-28}$  m<sup>2</sup>), pour les éléments présents dans nos composés.

En pratique, un calcul *ab initio* de  $\mu R$  est difficile. Pour évaluer l'absorption dans (Dy,R)Mn<sub>2</sub>D<sub>4</sub> et GdMn<sub>2</sub>, nous avons utilisé la formule de Rouse et Cooper (2.6) avec un ( $\mu R$ ) effectif, choisi pour retrouver les intensités relatives des raies nucléaires (la structure cristalline de ces composés est connue). On a trouvé un  $\mu R$  effectif qui

vaut 1.4 pour  $\text{GdMn}_2$  et 1.57 pour  $\text{DyMn}_2\text{D}_{4.4}$  ( $(\mu R)^{\text{Dy}}$ ). Pour les composés mixtes  $(\text{Dy,R})\text{Mn}_2\text{D}_4$  ( $\text{R} = \text{Ho, Tb}$ ), nous avons déduit la valeur de  $\mu R$  en utilisant la relation de proportionnalité  $(\mu R)^{(\text{Dy,R})} = (\mu R)^{\text{Dy}} (\sigma_T^{(\text{Dy,R})} / \sigma_T^{\text{Dy}})$ , où  $\sigma_T$  sont les sections totales des formules chimiques appropriées. Les valeurs obtenues de  $\mu R$  sont importantes, elles correspondent à une transmission à angle nul  $T=A(\theta=0)$  de l'ordre de seulement 10 % pour  $(\mu R)=1.5$ .

### b) Bruit de fond

La présence de bruit de fond sur les spectres se traduit par un signal modulé en dessous des pics de Bragg. Il peut avoir des origines très différentes liées, soit à l'échantillon : phonons, incohérence isotopique, désordre des positions des atomes, diffusion incohérente de spin, . . . soit à l'environnement expérimental.

Pour pouvoir affiner une structure il est important de bien définir ce bruit de fond par rapport aux raies observées. Le bruit de fond est pointé manuellement à partir des spectres, puis introduit dans le programme d'affinement Fullprof [RC93]. L'évaluation du bruit de fond doit se faire à toutes températures pour éviter les erreurs systématiques.

### c) Calibration du spectromètre

La longueur d'onde  $\lambda$  et la position initiale du détecteur  $2\theta_0$  sont évaluées à partir du spectre de diffraction d'un échantillon de zéolithe dont le paramètre de réseau est grand et bien connu. Les positions des pics de Bragg étant bien connues, elles permettent la calibration de  $\lambda$  et  $2\theta_0$ . Nous indiquerons pour chaque étude la valeur exacte de  $\lambda$  ( $\sim 4.74 \text{ \AA}$ ), et de  $2\theta_0$  ( $\sim 5.2^\circ$ ).

## 2.2.3 Analyse des données, méthode de Rietveld

Les diagrammes de diffraction ont été analysés grâce au programme d'ajustement Fullprof [RC93]. Le programme est basé sur la méthode de Rietveld, qui essaie d'optimiser la fonction  $\chi^2$  suivante :

$$\chi^2 = \sum_i w_i [y_{i,obs} - y_{i,calc}(\beta)]^2 \quad (2.9)$$

où  $y_{i,obs}$  est l'intensité observée et  $y_{i,calc}$  est l'intensité calculée pour une série de paramètres  $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)$  pour l'angle  $2\theta_i$ . Le poids statistique  $w_i$  est l'inverse de la variance associée à l'observation  $i$  ( $\sigma^2(y_{i,obs})$ ).

On peut séparer les paramètres  $\beta$  en différents types : ils sont liés soit au modèle structural, soit à l'échantillon, soit à l'appareillage. Le modèle structural conditionne la position des pics (paramètres des réseaux cristallin et magnétique) et leur intensité relative (facteur de structure). La quantité de l'échantillon conditionne le facteur d'échelle, et sa qualité (taille de grains, longueur de corrélation magnétique finie, . . .) peut influencer sur la largeur des pics. La longueur d'onde, la position initiale du détecteur et la résolution expérimentale des pics sont les paramètres qui caractérisent

l'appareillage.

### Profil des raies

Dans le cas d'un échantillon parfait, par exemple, un échantillon ordonné dont la taille des grains est de l'ordre du micron ( $\gg \lambda$ ), la largeur des pics de Bragg correspond à la résolution expérimentale dont la variation avec  $\theta$  est décrite à l'aide de trois paramètres  $U$ ,  $V$  et  $W$  :

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.10)$$

Ces trois paramètres sont déterminés par un affinement du diagramme obtenu sur un échantillon standard dans les conditions habituelles de mesure (divergence du faisceau incident, collimation).

En général, on observe un élargissement supplémentaire des raies dû aux défauts de l'échantillon (taille des grains ou longueur de corrélation magnétique finie).

Dans nos mesures, le profil de raies nucléaires et des raies magnétiques dans le cas d'ordre magnétique à longue portée est bien décrit par une forme du type pseudo-Voigt. Cette fonction est une approximation de la fonction Voigt, convolution entre une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne. Le profil pseudo-Voigt peut s'écrire sous la forme :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H) \quad (2.11)$$

où  $L$  et  $G$  sont respectivement une fonction lorentzienne et gaussienne de normes unitaires et de même largeur à mi-hauteur  $H$ . Le paramètre  $\eta$  représente la proportion de lorentzienne;  $\eta=0$  pour une forme de raie purement gaussienne, et  $\eta=1$  pour une forme lorentzienne.

La largeur  $H$  est en générale différente de la largeur instrumentale, mais s'écrit sous la même forme (2.10). Dans la pratique, l'ajustement du profil se fait donc par l'affinement des paramètres  $U$ ,  $V$ ,  $W$  et  $\eta$ .

Dans le cas des raies magnétiques élargies (ordre magnétique à courte portée) un autre profil a été utilisé - Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. Ce profil renseigne sur les paramètres physiques (longueurs de corrélation magnétiques) associés à cet élargissement. Cette fonction présente l'avantage de séparer ce qui est instrumental de ce qui est intrinsèque à la physique du système. Le profil des raies est donné par la convolution d'une fonction gaussienne avec une fonction lorentzienne, les deux avec norme unitaire et largeurs à mi-hauteur respectives :

$$\begin{aligned} H_{gauss}^2 &= U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + I_G / \cos^2 \theta \\ H_{lor} &= Y / \cos \theta \end{aligned}$$

Les  $U$ ,  $V$ , et  $W$  sont les paramètres de la résolution instrumentale et ne sont pas affinés. Suivant la forme des raies, nous avons choisi un élargissement gaussien (affinement de  $I_G$  en gardant  $Y=0$ ), ou lorentzien (affinement de  $Y$  en gardant  $I_G=0$ ). A

partir de la valeur affinée de  $I_G$  ou  $Y$ , il est possible de déduire la taille des domaines (*size*) correspondant à un diamètre de région corrélée, respectivement :

$$\begin{aligned} size_{gauss} &= 360\lambda/(2\pi\sqrt{I_G}) \\ size_{lor} &= 360\lambda/(\pi^2 Y) \end{aligned}$$

### Position et intensité intégrée des raies

Comme mentionné précédemment, l'indexation des raies nucléaires et des raies magnétiques donne accès aux paramètres de la maille cristallographique et de la maille magnétique respectivement. Lorsque l'on veut déterminer l'arrangement à l'intérieur de ces mailles, il faut analyser les intensités intégrées des raies observées. Les intensités magnétiques sont toujours calibrées par rapport aux intensités nucléaires. Pour la détermination de la structure magnétique, il est donc nécessaire de connaître préalablement la structure cristalline.

Lorsqu'on affine un diagramme de diffraction, la qualité globale de l'affinement est mesurée par le facteur de Bragg :

$$R_B = \frac{\sum_j |I_{j,obs} - I_{j,calc}|}{\sum_j |I_{j,calc}|} \quad (2.12)$$

où  $I_{j,calc}$  est l'intensité calculée et  $I_{j,obs}$  l'intensité observée qui prend en compte la description de la forme du pic et les contributions des différentes réflexions à l'angle  $2\theta_j$ . Un facteur de Bragg  $<10\%$  signifie en général un bon affinement des spectres expérimentaux.

## 2.3 Diffraction de neutrons sous pression

En raison de contraintes de nature technologique pour appliquer des très hautes pressions, le volume de l'échantillon doit être extrêmement petit. Ceci constitue la principale limitation aux études de neutrons sous très haute pression, car celles-ci nécessitent en général des échantillons d'un volume important.

Le diffractomètre de poudre G6-1 (LLB), décrit dans la section précédente, peut travailler dans une configuration spéciale adaptée à la diffraction sous haute pression. Des échantillons de volume très petit peuvent être étudiés (jusqu'à  $0.001 \text{ mm}^3$ ), ce qui a permis, dans certains cas favorables, d'étudier des échantillons sous des pressions record (jusqu'à 50 GPa). Ceci n'est possible que grâce à des développements instrumentaux considérables, qui concernent aussi bien les cellules de pression que l'instrumentation neutronique.

Suivant la gamme de pression étudiée, les cellules de pression utilisées sont à enclumes à saphir ( $P < 10 \text{ GPa}$ ) ou à diamant (pour des pressions plus élevées). Ces cellules peuvent avoir différentes géométries et peuvent être insérées dans un cryostat, ce qui permet de varier la température ( $300 \text{ K} \rightarrow 1.5 \text{ K}$ ).

### 2.3.1 Montage expérimental

Dans nos mesures, nous avons utilisé des cellules de pression à enclumes à saphir [Goncharenko92, Goncharenko95] pour atteindre une pression maximale de 4.4 GPa dans  $\text{GdMn}_2$  et de 8.3 GPa dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  (chapitre 6).

On peut voir une photo et un dessin schématique d'une cellule de pression dans la Fig. 2.2. Ces cellules sont faites de bronze non-magnétique Cu-Be. L'échantillon est placé entre les deux enclumes de saphir et supporté par un joint en aluminium. L'échantillon a une forme quasi-sphérique associée à des perforations au milieu des surfaces des deux enclumes, ce qui permet de garder une distribution uniforme de la pression (variation typique de 5% dans le volume de l'échantillon). La pression est toujours appliquée à température ambiante et sa valeur est déterminée en mesurant la fluorescence d'une poudre de rubis déposée sur l'échantillon. De la poudre NaCl a été utilisée comme milieu transmetteur de pression.

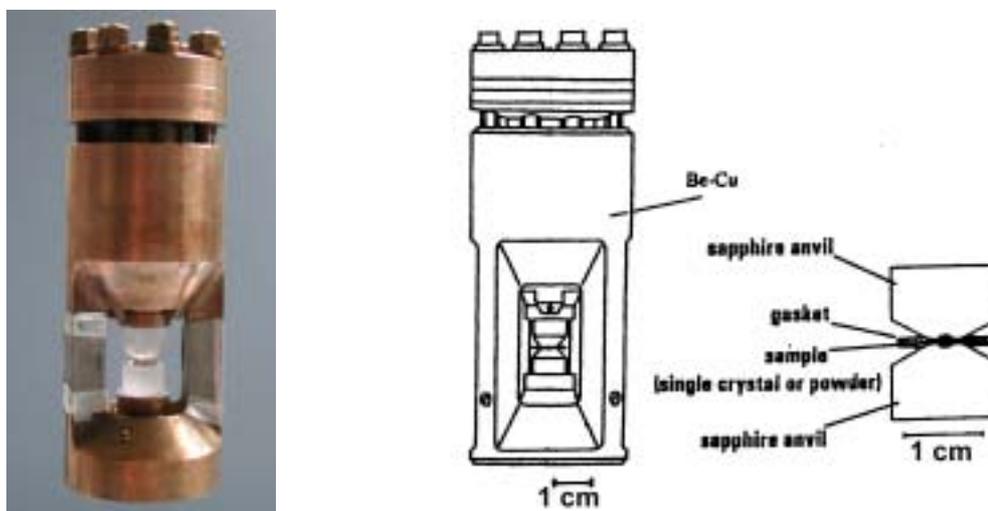


FIG. 2.2 – Cellule de pression pouvant être utilisée jusqu'à basse température (photo et schéma) et enclumes à saphir (à droite).

Un schéma du dispositif expérimental est montré dans la Fig. 2.3. Les cellules de pression sont placées dans un cryostat à helium spécialement adapté pour réduire le bruit de fond. Le multidétecteur et le monochromateur sont les mêmes que dans la configuration à pression ambiante. La principale innovation du montage version pression est le double système de focalisateurs (supermiroirs Ni-Ti) qui compriment le faisceau de neutrons incident dans le plan horizontal et dans le plan vertical [Goncharenko97b, Goncharenko98]. Ce système (Fig. 2.4) permet de gagner jusqu'à un facteur 7 dans l'intensité. Tout l'environnement expérimental est soigneusement écranté avec des protections en bore et cadmium (matériaux très absorbants) ce qui permet de réduire de façon importante le bruit de fond. Il est ainsi possible d'augmenter de façon importante le rapport signal sur bruit.

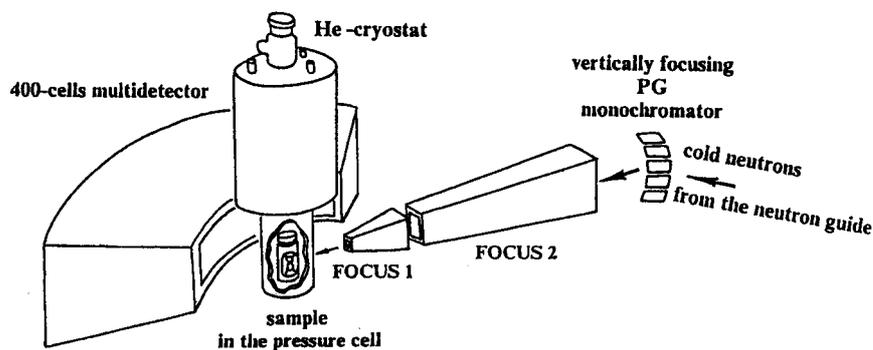


FIG. 2.3 – Schéma du diffractomètre G6-1 (LLB), version haute pression.

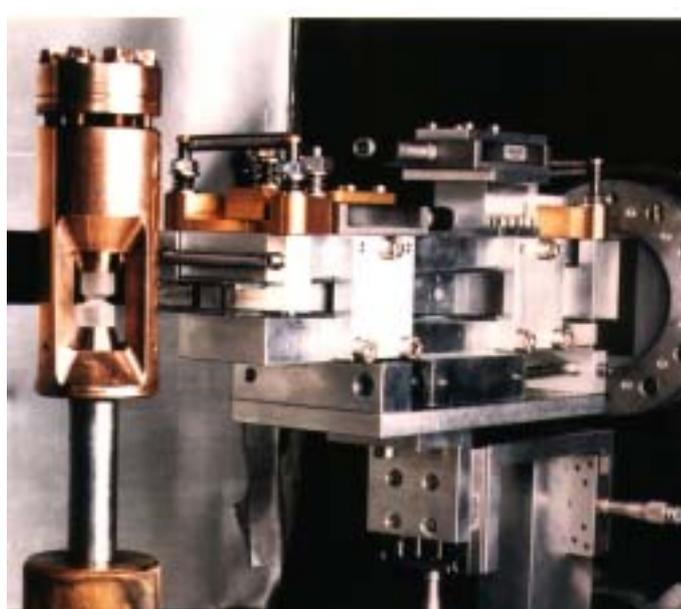


FIG. 2.4 – Système de focalisateurs utilisés dans le montage haute pression de G6-1 (LLB).

Pour une pression donnée, nous avons mesuré les diagrammes de diffraction de neutrons à plusieurs températures, le temps de comptage typique pour chaque température variant entre 8 et 12 heures.

### 2.3.2 Analyse des données

Bien que l'analyse des données obtenues sous pression soit en général plus délicate que celle sur des données à pression ambiante (statistique des données sous pression plus faible), une analyse quantitative des spectres à l'aide du programme Fullprof reste tout à fait possible (voir résultats présentés dans le chapitre 6). Pour ce qui concerne la

partie nucléaire, on affine en général le paramètre de maille et le facteur d'échelle. Pour l'analyse de la phase magnétique, on sépare les intensités magnétiques des intensités nucléaires en soustrayant le spectre de la phase paramagnétique. On teste ensuite différents modèles magnétiques, en affinant un nombre réduit de paramètres, jusqu'à trouver l'arrangement qui rend le mieux compte des intensités expérimentales.

## 2.4 Diffraction de rayons X sous pression

Ces mesures sont complémentaires des mesures de neutrons. Elles permettent d'étudier la structure cristalline sous pression avec une très grande précision (faible longueur d'onde du rayonnement incident, résolution élevée) et des temps de comptage très courts (forte intensité lumineuse). Nous avons ainsi pu faire des études de la structure cristalline dans une très large gamme de pression (jusqu'à 50 GPa) pour plusieurs composés. Notons néanmoins que, et contrairement aux mesures de neutrons, les mesures de rayons X sous pression ne sont pas sensibles aux surstructures d'hydrogène (cet élément a un numéro atomique trop faible comparé à celui des autres atomes de la structure cristalline).

### 2.4.1 Procédure expérimentale

Toutes les expériences ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne ID30, spécialisée dans la diffraction de rayons X haute résolution sous très haute pression. Un schéma du dispositif expérimental et de la cellule à enclumes de diamant est montré dans la Fig. 2.5.

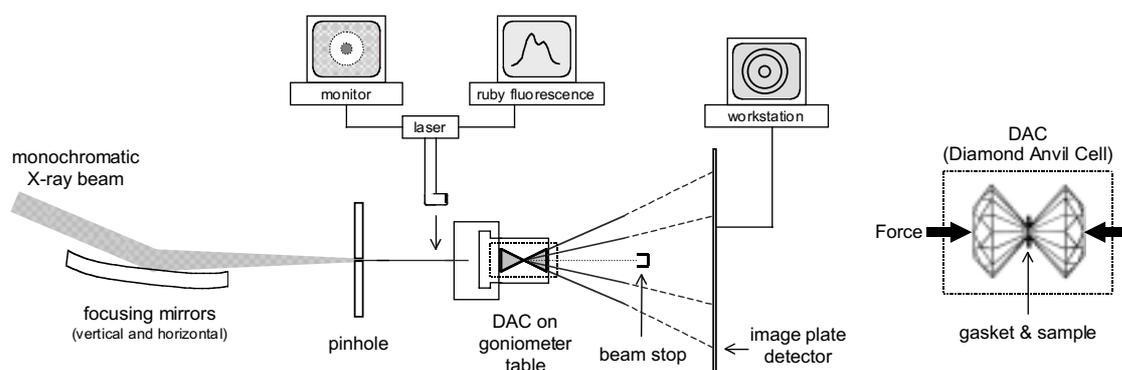


FIG. 2.5 – Schéma du montage expérimental sur ID30 (ESRF). A droite, détail de la cellule à enclumes de diamant (DAC).

Les échantillons, sous forme de poudre fine, ont été introduits dans des cellules de pression à enclumes à diamants. Les surfaces des diamants avaient un diamètre de  $300\ \mu\text{m}$ , tandis que le diamètre de l'échantillon (correspondant à la perforation dans

le joint) était de 150  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur du joint (en acier inoxydable) était de 30  $\mu\text{m}$ . Comme milieu transmetteur de la pression, on a utilisé l'azote ( $\text{N}_2$ ) pour atteindre des pressions jusqu'à  $\sim 46$  GPa. L'azote permet de garder des bonnes conditions hydrostatiques pour ces valeurs de pression appliquée car il garde une certaine plasticité même après cristallisation. Pour une pression maximale moins élevée ( $\sim 17$  GPa), nous avons utilisé comme milieu transmetteur de la pression un mélange méthanol/éthanol.

L'équipement comprend un goniomètre à deux axes sur lequel est posée la cellule porte-échantillon, une presse à membrane qui génère la poussée, et un système utilisant la fluorescence du rubis pour la mesure de la pression (avec une précision de 0.1 GPa).

La source de rayons X est constituée par une paire d'onduleurs émettant un faisceau de rayons X, qui est rendu monochromatique (de longueur d'onde 0.3738 Å) par un monochromateur en silice, puis focalisé verticalement et horizontalement par un double système de miroirs. Le signal de rayons X est ensuite focalisé sur l'échantillon en utilisant un diaphragme (*pinhole*) de diamètre 30  $\mu\text{m}$ . Les rayons X diffusés par l'échantillon sont enregistrés dans un détecteur à plaque 2D photo-sensible de grand diamètre ([Mar345]), un absorbant (*beam stop*) permettant d'arrêter le faisceau direct. La distance entre l'échantillon et la plaque ( $\sim 360$  mm) et les angles d'inclinaison du détecteur sont calibrés précisément par un témoin de silice placé à l'endroit de l'échantillon.

Les diagrammes de diffraction 2D ont été enregistrés à température ambiante pour des intervalles en pression de 2–3 GPa et pressions maximales, de 17 GPa pour  $\text{GdMn}_2$  (section 6.1.3), et 46 GPa pour  $\text{Tb}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_y$  (section 6.2.2). Un temps d'exposition de l'ordre de la dizaine de secondes était suffisant pour obtenir des images de diffraction d'excellente qualité.

### 2.4.2 Analyse des données

Les images de diffraction 2D ont été corrigées des effets de distorsion introduits par l'inclinaison du détecteur, puis ont été moyennées sur le cône de diffraction (donc sur  $360^\circ$ ) après élimination des régions contaminées. Ceci est effectué à l'aide du programme Fit2D [Hammersley]. On a ainsi obtenu des diagrammes  $I(2\theta)$  à 1D, qui ont été analysés par la méthode classique d'affinement Rietveld (programme Fullprof [RC93]).

## 2.5 Diffusion inélastique

Nous avons étudié les fluctuations de spin dans les hydrures de phases de Laves (chapitre 4) sur le spectromètre Mibemol du Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay (responsable R. Kahn). Il s'agit d'un spectromètre de diffusion inélastique type temps de vol à géométrie directe (où l'on choisit la vitesse initiale du neutron). Dans cette section, nous détaillerons tout d'abord le principe de la mesure dans ce type d'appareil, puis nous décrirons le montage expérimental et les corrections expérimentales des données.

### 2.5.1 Principe des mesures à temps de vol

Les spectromètres type temps de vol sont utilisés pour des mesures inélastiques de diffusion de neutrons, c'est à dire, pour déterminer un changement d'énergie du neutron lors de son interaction avec le système étudié.

On note  $E_i$  et  $E_f$  les énergies initiale et finale du neutron et  $\hbar\omega = E_f - E_i$  le transfert d'énergie. La détermination des énergies se fait dans ce type de technique par la mesure du temps mis par un neutron pour parcourir une distance donnée ( $L$ ) : cette technique se base donc sur une mesure de vitesse  $V$ .<sup>1</sup>

Le transfert d'énergie peut s'écrire :

$$\hbar\omega = E_f - E_i = \frac{1}{2}m_n V_f^2 - \frac{1}{2}m_n V_i^2 = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_n} - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_n} \quad (2.13)$$

où  $m_n$  est la masse du neutron et où  $k_i$  et  $k_f$  sont les modules des vecteurs d'onde initial ( $\mathbf{k}_i$ ) et final ( $\mathbf{k}_f$ ). La quantité de mouvement que le neutron a cédée à la cible est donnée par :

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \quad (2.14)$$

Le calcul du transfert d'énergie à partir de la mesure du temps de vol du neutron sur une distance  $L$  demande que certaines conditions soient remplies : a) pour mesurer le temps, il faut définir un temps  $t=0$ , et donc fabriquer des impulsions ou bouffées de neutrons et b) dans le cas des spectromètres à géométrie directe, on doit sélectionner un faisceau incident monocinétique.

Après diffusion par l'échantillon, le neutron possède une vitesse finale  $V_f$  dont la valeur dépend du processus mis en jeu lors de la diffusion.

Pour une bouffée initiale de neutrons et pour un détecteur situé à un angle  $2\theta$  (angle entre  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$ ), les neutrons sont détectés pendant un temps total  $\Delta t$  qui est divisé en  $N$  canaux d'intervalle  $\delta t$ . La grandeur mesurée dans un canal  $j$  est donc le nombre de neutrons détectés pendant un intervalle  $\delta t$  autour d'un temps de vol  $t_j$ .

La mesure en temps de vol présente quelques particularités :

- **La mesure n'est pas faite à  $q$  constant.** En utilisant les lois de conservation  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ ,  $\frac{\hbar^2 q^2}{2m_n} = \hbar\omega$  et l'équation (2.13), on en déduit :

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m_n} = 2E_i - \hbar\omega - 2E_i \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_i}} \cos 2\theta \quad (2.15)$$

La mesure est effectuée à un angle  $2\theta$  fixé (angle qui définit la position du détecteur) et pour une énergie  $E_i$  constante. On voit donc que dans un même détecteur, on collecte des neutrons diffusés avec différents valeurs de  $q$ , suivant la valeur du transfert d'énergie  $\omega$ .

<sup>1</sup>La vitesse du neutron, pour des longueurs d'onde de l'ordre de l'Å, est typiquement de l'ordre du km/sec.

- **La mesure se fait en temps alors que l'on s'intéresse au spectre en énergie.** Il faut donc convertir le temps en énergie, à l'aide des relations cinématiques :

$$E = \frac{1}{2}m_n V^2 = \frac{1}{2}m_n \left(\frac{L}{t}\right)^2 \quad (2.16)$$

où  $m_n$  est la masse du neutron et  $t$  le temps mis par le neutron pour parcourir la distance  $L$ .

Il est utile d'écrire la section efficace différentielle partielle en termes de fonction de diffusion  $S(q, \omega)$ , qui donne accès à la physique du système :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim \frac{k_f}{k_i} S(q, \omega) \quad (2.17)$$

où  $d\Omega$  est l'angle solide de diffusion. On peut alors relier la quantité mesurée  $I$  (nombre de neutrons enregistrés dans un certain canal) à  $S(q, \omega)$  :

$$I \sim \frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} \sim \frac{dE}{dt} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim \frac{k_f}{k_i} \frac{dE}{dt} S(q, \omega) \sim \frac{1}{t^4} S(q, \omega) \quad (2.18)$$

En effet,  $k_i$  est une constante,  $k_f$  varie comme  $V_f$  et donc comme  $1/t$ , et le terme  $1/t^3$  vient de la dérivée de l'énergie (2.16) par rapport au temps. L'interprétation directe d'un spectre en temps de vol doit donc être faite avec précaution : le facteur  $1/t^4$  introduit une dissymétrie et des changements de forme par rapport au spectre de fluctuations en énergie (voir par exemple la Fig. 4.1). La transformation temps-énergie est faite automatiquement par les programmes de traitement de données de temps de vol.

L'échelle de temps sur laquelle les phénomènes sont observés est dictée par l'instrument, et est déterminée précisément par le choix des conditions régissant le faisceau incident (périodicité temporelle des bouffées, longueur d'onde incidente, ...). Cette échelle de temps correspond à la largeur de la fenêtre en énergie dans laquelle on peut observer des phénomènes. Les processus de diffusion en dehors de cette fenêtre sont perdus : ceux qui sont trop lents contribuent au pic élastique puisqu'ils conduisent à des élargissements trop faibles pour être observés, inversement, des phénomènes trop rapides produisent des élargissements très importants, et la diffusion quasi-élastique est noyée dans le bruit de fond.

On compare dans la Fig. 2.6 la technique de diffusion inélastique par temps de vol à celle de la diffraction de neutrons. Dans cette dernière il n'y a pas d'analyse en énergie, un diagramme de diffraction fournit donc une 'photo' instantanée du système mais ne renseigne pas sur le comportement dynamique. Il est nécessaire de recourir à des techniques faisant une analyse en énergie, telle que la diffusion inélastique de neutrons par temps de vol, pour distinguer un ordre 'statique' d'un ordre dynamique. Evidemment, le concept de statique dépend de l'échelle de temps que l'on peut résoudre avec le spectromètre que l'on utilise.

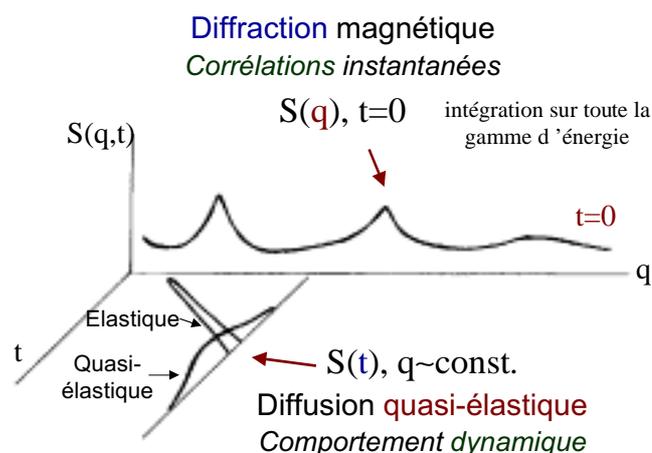


FIG. 2.6 – Comparaison entre la section efficace mesurée en diffraction de neutrons et celle mesurée en diffusion inélastique par temps de vol (voir texte).

## 2.5.2 Dispositif expérimental

### Spectromètre Mibemol

Un schéma de l'instrument est présenté dans la figure 2.7.

Un système mécanique à 6 choppers sépare le faisceau incident en bouffées et le rend monochromatique. Les deux premiers choppers, tournant en sens inverse l'un de l'autre, produisent une bouffée de neutrons polycycliques. Les deux dernières roues, qui tournent aussi en sens inverse, sélectionnent la vitesse des neutrons qui arrivent à l'échantillon, en fonction du déphasage imposé. Le troisième chopper filtre les harmoniques, tandis que la quatrième roue définit le taux de répétition des bouffées. La totalité du trajet des neutrons dans la partie monochromateur se fait dans le vide.

La mesure du temps de vol des neutrons diffusés par l'échantillon est faite simultanément par un grand nombre de détecteurs à  $^3\text{He}$ . La gamme d'angle de diffusion explorée va de  $23.5^\circ$  à  $141.8^\circ$ . Le flux de neutrons est maximal pour une longueur d'onde incidente autour de  $5 \text{ \AA}$ , ce qui donne accès à l'intervalle dans l'espace réciproque  $0.4 \text{ \AA}^{-1} < q < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ .

### Détails expérimentaux

La cellule porte-échantillon était une plaque rectangulaire d'aluminium, à l'intérieur de laquelle l'épaisseur maximale des échantillons était de 2 mm. Pour les échantillons hydrogénés, cette épaisseur a été réduite à 1 mm pour diminuer l'absorption élevée de l'isotope  $^1\text{H}$ . Pour tous les échantillons, cette plaque a été orientée avec un angle de  $135^\circ$  par rapport au faisceau incident.

Les expériences ont été effectuées lors de deux sessions expérimentales avec des conditions expérimentales similaires (tableau 4.1, au chapitre 4). Dans la première

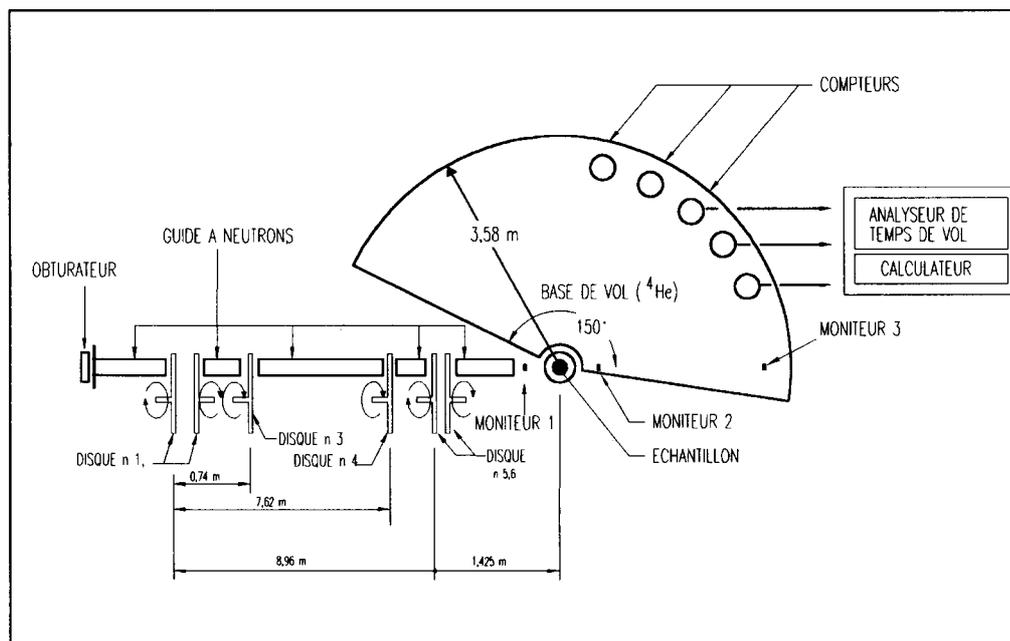


FIG. 2.7 – Schéma de principe du spectromètre Mibemol.

session, un cryostat Oxford de type ILL a été utilisé, ce qui a permis d'atteindre des températures entre 10 K et 280 K. Pour la deuxième série d'expériences, nous avons utilisé un cryofour pour pouvoir atteindre des températures au-dessus de l'ambiante. Il ne permet néanmoins pas de descendre en dessous de 100 K.

Pour chacune des sessions, le porte-échantillon (ou boîte) vide a été mesuré à basse et haute température. Ces données permettent de faire la correction de bruit de fond des données brutes obtenues en présence de l'échantillon. Nous avons aussi mesuré un échantillon de vanadium de masse connue, constitué par des plaques rectangulaires ayant au total une épaisseur comparable à celle des échantillons étudiés. Le vanadium est un diffuseur pratiquement incohérent, dont la section efficace ne dépend pas du vecteur de diffusion. Cette mesure sert à déterminer la fonction de résolution en énergie de l'appareil, à calibrer les différents détecteurs, et à faire des calibrations en absolu des intensités expérimentales, puisque la section efficace du vanadium est bien connue (annexe B).

Le temps de comptage pour chaque température a été d'environ 5 heures pour les composés avec terre rare et 10 heures pour ceux à base d'yttrium.

### 2.5.3 Traitement initial des données

Pour un échantillon et une température donnés (un *run* expérimental), on regroupe en général des spectres issus de plusieurs détecteurs, afin d'obtenir un spectre final avec une meilleure précision statistique. Notons néanmoins que ce regroupement de

détecteurs élargit la gamme des valeurs de  $q$  qui contribuent à un même spectre. Pour obtenir des dépendances en fonction de  $q$ , le regroupement des détecteurs doit donc rester limité. Des regroupements différents ont donc été faits, suivant l'effet à étudier.

Le regroupement des spectres issus de différents détecteurs ne peut pas se faire directement sur les spectres bruts. Pour pouvoir les sommer, il est indispensable de corriger tout d'abord ces spectres du bruit de fond et du facteur d'absorption. Ces corrections sont détaillées ci-dessous. Dans la pratique elles se font à l'aide du programme *Groupe*. Ce programme corrige aussi automatiquement chaque *run* du facteur correspondant au flux de neutrons au niveau de l'échantillon. Pour un regroupement des détecteurs donné, on peut donc comparer directement les intensités obtenues pour différentes températures.

### a) Correction de bruit de fond

La première correction des intensités brutes de l'échantillon ( $I_e$ ) est la correction de bruit de fond, qui est faite en connaissant l'intensité diffusée en l'absence d'échantillon, c'est à dire, l'intensité diffusée par le porte échantillon vide ( $I_v$ ). En général, cette correction s'écrit :

$$I_e^{c1} = I_e - A(0)I_v \quad (2.19)$$

où  $A(0) \equiv A(\theta=0)$  est le facteur de transmission de l'échantillon à l'angle de diffusion nul.

Dans notre cas, le porte échantillon vide a été mesuré à basse et haute température. Pour chaque température, nous avons donc fabriqué un fichier ( $I_v^{comb}$ ) par combinaison linéaire des deux fichiers originaux. Nous avons soustrait ce fichier combiné directement du fichier brut :

$$I_e^{corr1} = I_e - I_v^{comb} \quad (2.20)$$

En faisant une simple soustraction, on suppose implicitement une transmission totale de l'échantillon. Cette approximation et celle introduite par l'interpolation des deux fichiers boîte vide ne doivent pas introduire une grosse erreur, car le signal de la boîte vide est essentiellement de nature élastique et est très faible par rapport à celui de l'échantillon. La seule exception est la zone contaminée par les phonons ; cette zone n'est néanmoins pas prise en compte lors des ajustements.

### b) Correction d'absorption

Pour évaluer la dépendance de notre signal en fonction du vecteur de diffusion  $q$ , il faut corriger les données du facteur de transmission  $A(\theta)$ . La valeur de  $A(\theta)$  dépend du coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon ( $\mu$ ), et varie avec l'angle de diffusion puisque sa valeur dépend des chemins que doit parcourir le faisceau de neutrons à l'intérieur de l'échantillon (équation 2.5).

En général, cette correction s'écrit :

$$I_e^{c2} = I_e^{c1} \frac{1}{A_e(\theta)} \quad (2.21)$$

où  $A_e(\theta)$  est le facteur de transmission de l'échantillon.

Nous utiliserons l'intensité diffusée par le vanadium pour faire cette correction. Le vanadium étant un diffuseur pratiquement isotrope, la variation de son intensité (de nature essentiellement élastique) avec l'angle (voir variation typique dans la Fig. 2.8) traduit celle du facteur de transmission du vanadium  $A_v(\theta)$  avec l'angle.

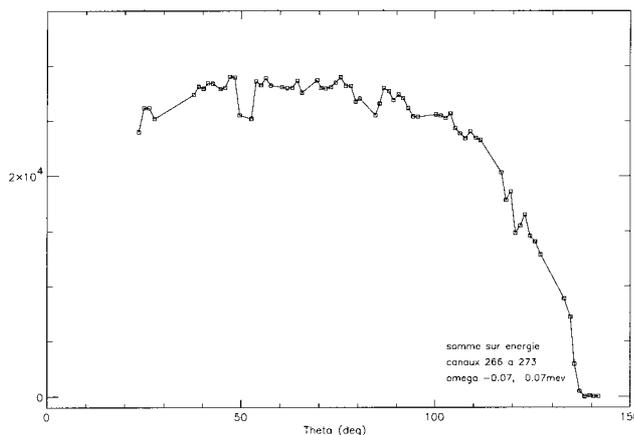


FIG. 2.8 – Intensité du vanadium corrigée de la boîte vide ( $I_v^{corr1}$ ) en fonction de l'angle de diffusion. Ces résultats sont obtenus pour une plaque de vanadium orientée à  $135^\circ$  par rapport au faisceau incident, dans un porte-échantillon en aluminium dont les bords sont recouverts par un cache en cadmium. On peut voir que la transmission est à peu près plate jusqu'à  $\sim 100^\circ$ , puis diminue et s'annule à  $2\theta=135^\circ$ .

La correction d'absorption est faite dans notre cas à partir de l'intensité du vanadium corrigée du bruit de fond  $I_v^{corr1}$  :

$$I_e^{corr2} = I_e^{corr1} \frac{I^{max}}{I_v^{corr1}} \quad (2.22)$$

où  $I^{max}$  est l'intensité maximale de  $I_v^{corr1}$  pour une gamme de détecteurs donnée, et  $I_v^{corr1}/I^{max} \propto A_v(\theta)$ . La valeur de  $I^{max}$  est spécifique à chaque séquence de regroupement des détecteurs. En conséquent, les intensités de différents *runs* expérimentaux ne peuvent être comparées que lorsqu'elles sont issues du même type de groupement de détecteurs.

Lors de cette correction, on suppose donc implicitement que les facteurs de transmission sont identiques pour l'échantillon et pour le vanadium. Pour évaluer l'erreur que l'on commet, nous avons comparé les coefficients d'absorption linéaire  $\mu$ , pour le vanadium et pour les échantillons étudiés, sachant que l'autre paramètre dont dépend  $A(\theta)$ , l'épaisseur des plaques, est comparable pour les deux systèmes.

Pour un cristal massif,  $\mu = n\sigma_T$  (2.7), où  $\sigma_T$  est la section efficace totale intégrée sur tout l'espace, donnée par l'expression (2.8).

Pour le vanadium (2 atomes dans la maille cubique *bcc* de paramètre  $a=3.0399$  Å) on trouve  $\mu_v=1.369$  cm<sup>-1</sup> pour  $\lambda=5.0$  Å, tandis que pour un échantillon massif Tb(Mn<sub>0.91</sub>Al<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>D<sub>4</sub> (8 formules chimiques dans une maille cubique de paramètre  $a=8.114$  Å), on trouve  $\mu_e=2.594$  cm<sup>-1</sup> pour la même longueur d'onde. L'échantillon en poudre a néanmoins une densité inférieure à celle d'un échantillon massif, un facteur multiplicatif typique étant de 0.5, ce qui fait une valeur effective  $\mu_e^{eff}=1.3$  cm<sup>-1</sup> voisine de la valeur de  $\mu_v$ . Cette approximation est donc valable pour ce composé. Notons qu'une valeur de  $\mu$  de l'ordre de 1.3 cm<sup>-1</sup> et une distance moyenne ( $d$ ) parcourue dans l'échantillon de 0.1cm, correspond à une transmission à angle nul  $T=A(0)=e^{-\mu d}$  de 87%.

Cette approximation reste valable pour tous les composés deutérés, puisque les différentes concentrations de D ne changent que légèrement la valeur de  $\mu$ . La substitution Tb/Y (composé Y(Mn<sub>0.91</sub>Al<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>D<sub>4</sub>) fait diminuer la valeur de  $\mu$  (la section efficace d'absorption est inférieure à celle de Tb), mais ceci est compensé par l'épaisseur plus importante de cet échantillon (nous avons utilisé une quantité d'échantillon trois fois plus importante).

On remarque que la substitution de D par H fait augmenter considérablement  $\mu$  à cause de la section efficace incohérente beaucoup plus importante des atomes H (voir tableau 2.1). La valeur de  $\mu$  pour le composé TbMn<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est ainsi 2.8 fois plus importante que celle de TbMn<sub>2</sub>D<sub>4</sub>. Pour diminuer l'absorption de cet échantillon nous avons diminué son épaisseur d'à peu près un facteur 2. La calibration des différents détecteurs est délicate pour ces composés, nous n'avons donc pas fait d'analyse de la dépendance en  $q$  du signal pour ces composés.

Suite à ces corrections, on peut donc sommer les intensités corrigées  $I_e^{corr2}$  de différents détecteurs, et ainsi obtenir des spectres temps de vol regroupés avec une meilleure statistique. La dépendance en temps de vol / énergie de ce spectre est ensuite ajustée avec le programme *Fitmib*. Ces ajustements sont détaillés dans le chapitre 4.

## 2.6 Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées au Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC), CEA Saclay dans un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) Cryogenic Ltd. S600X, avec l'aide de E. Vincent.

Pour une température et un champ magnétique appliqués donnés, l'échantillon est déplacé axialement à travers trois bobines supraconductrices plongées dans de l'hélium liquide : deux petites contenant N/2 spires enroulées dans un sens, et une troisième à N spires enroulées dans l'autre sens, située entre les deux autres (Fig. 2.9, à droite). Ce montage s'appelle un gradiomètre, il permet d'éliminer les contributions du champ appliqué pour la mesure et d'éventuels champs extérieurs. Lors du déplacement, la

variation moyenne de flux induite par l'échantillon (quatre mesures sont faites) est directement proportionnelle à l'aimantation.

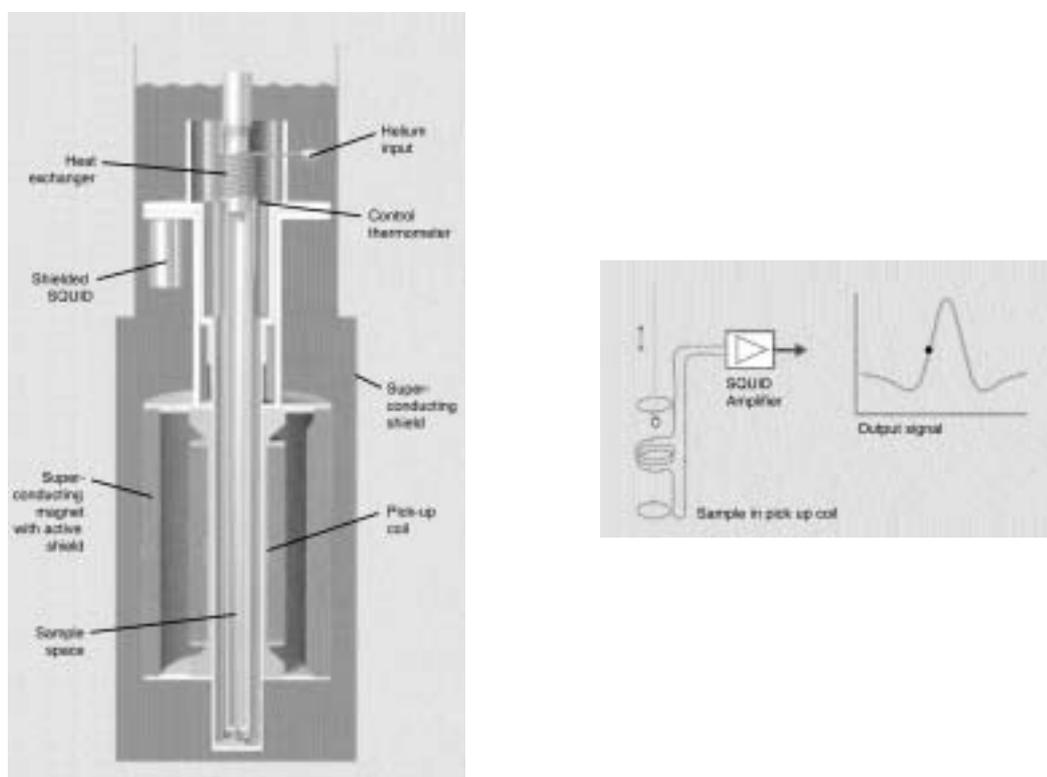


FIG. 2.9 – Gauche : schéma du magnétomètre à SQUID Cryogenic Ltd. S600X. Droite : principe de la mesure avec ce magnétomètre. La réponse de l'échantillon est visible sur la courbe de droite : les pics négatifs et positif correspondent respectivement aux réponses lors du passage dans les petites bobines ( $N/2$  spires) et dans la grosse bobine ( $N$  spires et enroulement opposé à celui des petites bobines).

L'aimantation des échantillons a été mesurée en fonction de la température, sous un champ magnétique constant de 10 G (0.001 T). Pour chaque échantillon, deux types de mesures ont été successivement effectuées : 1) l'échantillon est d'abord refroidi sans champ magnétique jusqu'à 5 K. Le champ est alors appliqué et l'on mesure le premier point. Les points suivants sont mesurés pendant la montée en température et jusqu'à 300 K. La courbe obtenue est dite *Zero Field Cooled* (ZFC). 2) L'échantillon est alors de nouveau refroidi à 5 K, en gardant le champ appliqué. La mesure des points est faite pendant le réchauffage progressif de l'échantillon et jusqu'à 300 K. Cette deuxième courbe, réversible en température, est dite *Field Cooled* (FC).

La poudre, placée au fond d'une gélule en plastique transparent suspendue au bout d'un fil de cuivre, a été recouverte d'un morceau de coton. La masse de chaque échantillon a été mesurée avant l'expérience, elle est de l'ordre d'un gramme pour tous les composés étudiés.



## Chapitre 3

# Compétition entre le magnétisme R et Mn, influence du réseau chimique de l'hydrogène sur le magnétisme

Les types d'ordre magnétiques observés dans les phases de Laves  $AMn_2$  ( $A = Y$  ou une terre rare magnétique R) sont très complexes car d'une part, les moments Mn sont proches du seuil d'instabilité magnétique et, d'autre part, le sous-réseau pyrochlore Mn présente une très forte frustration topologique, les interactions Mn-Mn entre premiers voisins étant antiferromagnétiques. Le dopage à l'hydrogène a des effets remarquables sur les propriétés magnétiques de ces composés : les moments Mn sont stabilisés par dilatation du réseau mais surtout, le réseau chimique H influe sur la nature des interactions magnétiques et donc sur l'ordre magnétique.

Ce chapitre est consacré à la nature du couplage H-ordre magnétique et aux types d'ordres magnétiques observés, lorsque l'hydrogène forme des surstructures ordonnées (première partie) et lorsque le réseau chimique H reste désordonné à toute température (deuxième partie). Nous étudierons les principaux effets qui gouvernent les propriétés magnétiques de ces hydrures : l'influence de l'ordre/désordre de l'hydrogène sur la frustration topologique Mn et la compétition entre le magnétisme très particulier du manganèse et celui non frustré de la terre rare.

Dans les hydrures  $AMn_2H_4$ , la mise en ordre de l'hydrogène supprime la frustration topologique du réseau Mn et impose un ordre antiferromagnétique à longue portée, contrôlé par les interactions d'échange Mn-Mn (section 1.3.2). L'introduction de différents ions de terre rare dans le sous-réseau A ne change pas le type d'ordre magnétique, en revanche, le magnétisme R contrôle les termes d'anisotropie magnétique qui gouvernent l'orientation des moments magnétiques à basse température. Le but de la première partie de ce chapitre est d'étudier les mécanismes qui gouvernent l'anisotropie de ces composés et d'étudier l'éventuelle influence de la surstructure de l'hydrogène sur l'orientation des moments magnétiques.

En revanche, lorsque dans ces hydrures l'hydrogène reste désordonné ne formant pas de surstructure, l'ordre magnétique devient à courte portée (section 1.3.3). L'ob-

jectif de l'étude présentée dans la deuxième partie de ce chapitre est de comprendre comment, dans ces composés, les interactions d'échange introduites par les deux types de magnétismes R et Mn vont jouer dans le choix du type d'ordre magnétique à courte portée. Nous nous intéresserons aussi à l'influence du dopage en hydrogène sur les propriétés d'anisotropie magnétique de ces composés.

A la fin du chapitre, nous comparerons les résultats obtenus pour les composés ordonnés avec ceux des composés désordonnés.

### 3.1 H ordonné : rôle de H dans l'orientation du réseau magnétique

Dans les composés  $\text{RMn}_2\text{D}_{4.5}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ), appelés par la suite composés purs, les moments magnétiques R et Mn sont colinéaires et s'ordonnent simultanément à  $T_N$  (Fig. 3.1). L'ordre magnétique et le vecteur de propagation sont déterminés par les interactions d'échange Mn-Mn dominantes, tandis que l'évolution en température des orientations de spin semble être contrôlée par la compétition entre les anisotropies R et Mn. En particulier, la direction des moments magnétiques à basse température dépend de la terre rare présente (voir le premier chapitre et [Goncharenko99]).

Dans le composé avec Dy, les moments sont suivant la direction [111] pour toute la gamme de température  $T < T_N$ . Dans ceux avec Tb ou Ho, une transition de réorientation est observée à une température intermédiaire  $T_R < T_N$ . Dans l'intervalle  $T_R < T < T_N$ ,

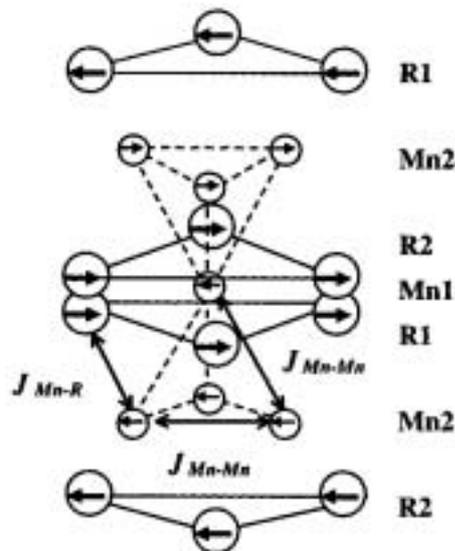


FIG. 3.1 – Schéma des sous-réseaux magnétiques dans la famille  $\text{RMn}_2\text{D}_{4.5}$ . L'orientation des spins est celle du composé avec Gd, dans lequel les moments sont le long de l'axe  $[-211]$  à toute température.

les spins sont dans le plan perpendiculaire au vecteur de propagation  $\mathbf{k}=(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ <sup>1</sup>, tandis qu'en dessous de  $T_R$  ils s'alignent suivant [110] et [100], respectivement (Tab. 3.1). La notation des axes se réfère à la maille cubique. Par simplicité, on parlera de directions Dy, Tb ou Ho pour désigner les orientations de spin observées dans les composés  $\text{RMn}_2\text{D}_{4.5}$  respectifs à basse température.

Formule chimique	$T_N$ (K)	$T_R$ (K)	Orientation des spins	
			$T < T_R$	$T > T_R$
$\text{YMn}_2\text{D}_{4.1}$	330	-	[-211]	[-211]
$\text{GdMn}_2\text{D}_{4.1}$	358	-	[-211]	[-211]
<b>Tb</b> $\text{Mn}_2\text{D}_{4.5}$	300	180	[110]	[-211]
<b>Dy</b> $\text{Mn}_2\text{D}_{4.4}$	265	-	[111]	[111]
<b>Ho</b> $\text{Mn}_2\text{D}_{4.5}$	280	160	[100]	[-211]

TAB. 3.1 – Température de Néel  $T_N$ , température de réorientation  $T_R$  et directions des moments magnétiques dans la famille des composés purs  $\text{RMn}_2\text{D}_x$ . D'après [Goncharenko97a, Goncharenko99].

Notre but est donc d'étudier en détail les propriétés d'anisotropie dans la famille des hydrures  $\text{RMn}_2\text{D}_4$ . Ces composés offrent la possibilité d'étudier l'influence de l'hydrogène sur l'anisotropie en gardant la même structure cristalline, et en particulier la même surstructure de l'hydrogène, à l'intérieur de la famille. De plus, les interactions d'échange Mn-Mn étant dominantes, on garde la même contribution isotrope à l'énergie libre du système pour tous les composés. On peut donc, par l'étude systématique des systèmes mixtes en fonction de la concentration relative de R et R' puis par la modélisation de l'énergie dans ce type de systèmes, obtenir des informations détaillées sur les paramètres qui influent sur la direction des moments magnétiques. Sachant que les orientations des moments magnétiques dans un cristal sont fortement influencées par l'environnement cristallin autour des sites magnétiques, il est très intéressant de comparer les propriétés d'anisotropie des hydrures avec celles des composés non hydrogénés  $\text{RT}_2$  ( $T=\text{Fe, Co, Al}$ ), afin de mieux comprendre l'influence du dopage à l'hydrogène sur l'anisotropie magnétique.

La première partie de cette section concerne les résultats obtenus par diffraction neutronique sur les composés mixtes. Ces résultats et ceux obtenus précédemment pour les composés purs seront ensuite analysés à l'aide d'un modèle de champ cristallin. Enfin, dans la troisième partie, les propriétés d'anisotropie des hydrures  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  sont discutées et confrontées à celles de  $\text{RT}_2$ .

---

<sup>1</sup>On parlera de la direction [-211] pour désigner l'ensemble de directions dans le plan perpendiculaire à [111]. On remarque que les mesures de diffraction de neutrons sur poudre dans ces composés ne permettent pas de trouver avec certitude la direction des moments dans ce plan.

### 3.1.1 Diffraction neutronique sur $(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\text{Mn}_2\text{D}_4$

#### Détails expérimentaux

Nous avons étudié les composés mixtes de terres rares suivants :  $(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_4$ ,  $(\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_4$  et  $(\text{Tb}_x\text{Ho}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_4$ , avec  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  et  $0.8$ . La concentration exacte de deutérium dans ces composés varie entre 4.3 et 4.5 (table 3.2). Les résultats obtenus pour les composés purs prouvent que cette variation dans la concentration de deutérium n'entraîne pas de modifications ni dans la structure cristalline ni dans la structure magnétique.

$(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_y$		$(\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_y$		$(\text{Tb}_x\text{Ho}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_y$	
$x$	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$
0.2	4.348	0.2	4.326	0.2	4.303
0.4	4.446	0.4	4.527	0.4	4.447
0.6	4.412	0.6	4.193	0.6	4.320
0.8	4.416	0.8	4.309	0.8	4.312

TAB. 3.2 – Concentration exacte d'hydrogène ( $y$ ) pour les composés mixtes de terres rares.

Les expériences de diffraction de neutrons sur poudre ont été réalisées dans le spectromètre G6-1 au LLB ( $\lambda = 4.738 \text{ \AA}$ ) dans la gamme de température comprise entre 10 K et 350 K. On a utilisé un cryogénérateur pour atteindre les températures en dessous de l'ambiante, et un four pour les températures plus élevées.

Les spectres obtenus expérimentalement ont été analysés à l'aide du programme Fullprof [RC93].

#### Résultats

Dans tous les composés mixtes, on observe une transition magnétostructurale à la température de Néel  $T_N$  : une distorsion rhomboédrique de la cellule unitaire et l'établissement d'un ordre antiferromagnétique avec vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ . La température de transition se situe pour les composés mixtes entre 270 K et 330 K, comme pour les composés purs.

Dans l'affinement par Fullprof, on a imposé les paramètres de la structure cristalline trouvés dans les composés purs, en particulier, en ce qui concerne la surstructure de l'hydrogène (Fig. 1.16). On a aussi introduit la même séquence d'empilement des moments le long de l'axe de propagation. Dans la cellule rhomboédrique, il y a deux différents types de sites (correspondant à des environnements différents d'hydrogène) tant pour R que pour Mn. Les résultats trouvés dans [Goncharenko99] montrent que l'on peut considérer un moment ordonné moyen pour ces atomes. Ayant fixé ces paramètres, Fullprof permet ensuite d'obtenir le paramètre de réseau et l'angle rhomboédrique ainsi que les valeurs et direction des moments R et Mn. Pour cela, nous avons fait varier l'angle  $\theta$  entre l'orientation des moments magnétiques et le vecteur de propagation  $\mathbf{k}$

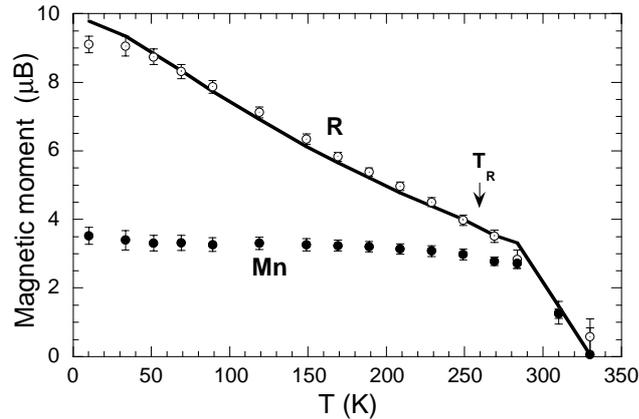


FIG. 3.2 – Variation des moments magnétiques R et Mn en fonction de la température dans  $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Mn}_2\text{D}_4$  obtenue à partir des mesures de diffraction de neutrons. La ligne continue est l'ajustement du moment magnétique de la terre rare dans un modèle de champ moyen en ayant supposé des ions R libres dans le champ d'échange du manganèse [Goncharenko99, Makarova99]. Le paramètre ajusté est  $J_{R-Mn} = 19.1 \text{ K} \mu_B^{-2}$ .

entre les valeurs  $0^\circ$  (direction [111]) et  $90^\circ$  (direction [-211]) et nous avons déterminé, à chaque température, la valeur de  $\theta$  qui donne le meilleur affinement ( $R_{\text{magn}} < 10\%$ ).

Comme dans les composés purs, les moments Mn ( $\mu_{Mn}$ ) saturent assez rapidement en dessous de  $T_N$ , tandis que celui de R ( $\mu_R$ ) augmente continûment quand la température diminue. Le moment magnétique à basse température est toujours très proche de la valeur de l'ion libre ( $g_J J = 9 \mu_B$  pour Tb et  $10 \mu_B$  pour Dy et Ho). L'évolution des moments magnétiques R et Mn en fonction de la température ne montre aucune anomalie à la température de réorientation, ce qui confirme la validité des affinements. Un résultat typique est montré dans la Fig. 3.2.

La variation en température de l'angle  $\theta$  est montrée dans la Fig. 3.3 et les diagrammes de phases expérimentaux dans la Fig. 3.4. Dans tous les composés, on observe une réorientation des moments magnétiques à une température intermédiaire  $T_R$ , au-dessus de laquelle les moments magnétiques s'approchent du plan perpendiculaire à  $\mathbf{k}$ . Dans les systèmes qui contiennent Dy, la valeur de  $T_R$  augmente et s'approche de  $T_N$  quand la concentration de Dy devient plus importante. Dans le système (Tb,Ho),  $T_R$  est pratiquement indépendante de la température. En dessous de  $T_R$ , les trois systèmes se comportent de façon très différente. Dans (Tb,Ho), une concentration de Tb de 20% suffit à stabiliser la direction Tb [110]. Au contraire, dans (Ho,Dy), on observe une deuxième température de transition à  $T_{R'}$ . L'orientation des spins est proche de celle de Dy pour  $T_{R'} < T < T_R$ , ensuite le système choisit une orientation plus proche de celle de Ho en dessous de  $T_{R'}$ .  $T_{R'}$  augmente avec la concentration de Ho. Enfin, dans le système (Tb,Dy), on observe un comportement intermédiaire. Pour des concentrations en Tb importantes ( $x=0.8$ ), la variation de  $\theta$  est analogue à celle dans le système

(Tb,Ho). Quand la concentration en Dy augmente, les moments s'approchent de la direction Dy [111]. L'orientation des spins est pratiquement constante avec la température en dessous de  $T_R$ , sauf pour le composé avec  $x=0.6$ , qui semble présenter une deuxième transition de réorientation, en dessous de laquelle les moments choisissent une orientation plus proche de celle de Tb.

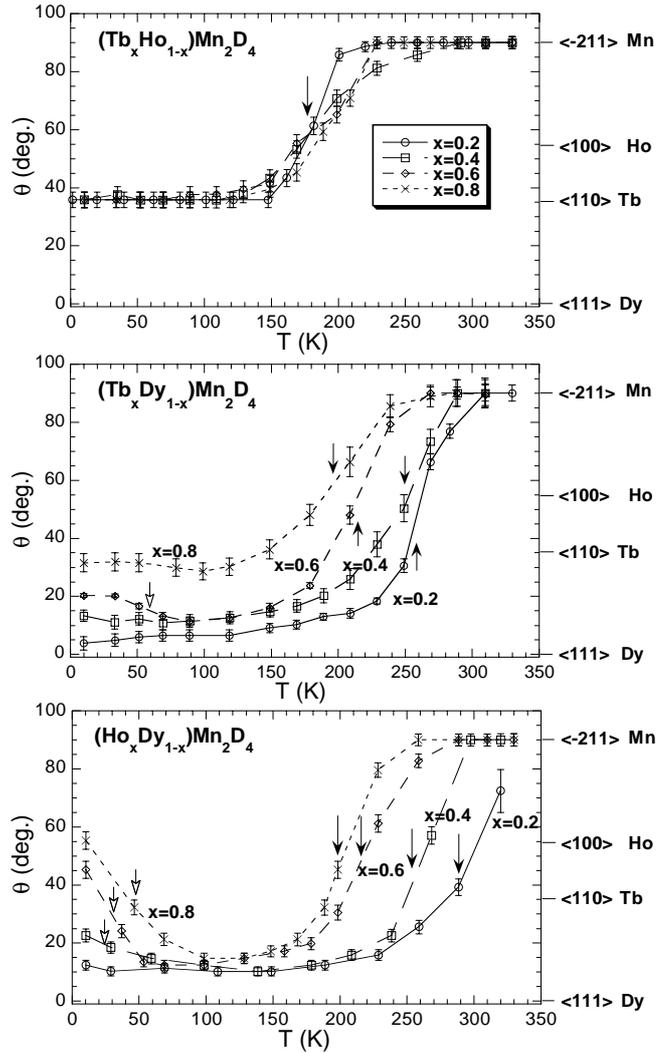


FIG. 3.3 – Orientation  $\theta$  des moments magnétiques en fonction de la température, obtenue expérimentalement pour les trois systèmes mixtes. Les flèches indiquent une réorientation des moments magnétiques; les flèches noires correspondent à  $T_R$  tandis que les blanches correspondent à  $T_{R'}$ . Les directions Ho, Tb, et Dy sont indiquées; la direction Mn correspond à la direction  $[-211]$ , dans le plan perpendiculaire à  $[111]$ .

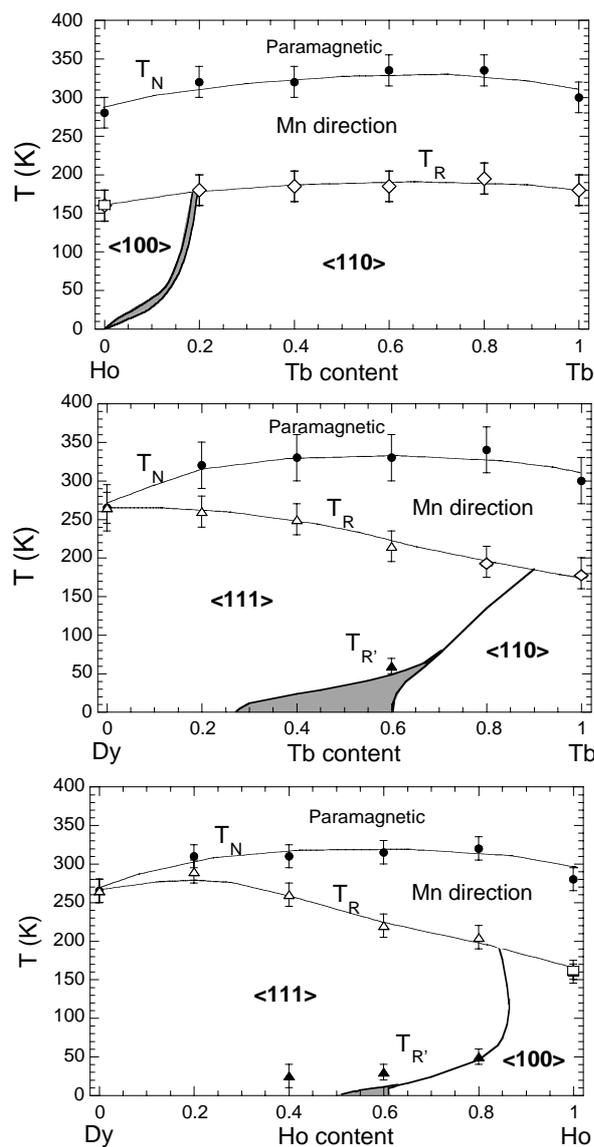


FIG. 3.4 – Diagrammes d'orientation des moments magnétiques pour les systèmes (Tb,Ho), (Tb,Dy), et (Ho,Dy). Les résultats expérimentaux sont indiqués par : le symbole  $\bullet$  pour  $T_N$ , les symboles ouverts pour  $T_R$ , et le symbole  $\blacktriangle$  pour  $T_{R'}$ . Les lignes continues sont des guides pour l'œil. En dessous de  $T_R$ , les orientations des moments trouvées expérimentalement sont  $[111]$   $\Delta$ ,  $[110]$   $\diamond$  ou  $[100]$   $\square$  (voir la Fig. 3.3). Les orientations calculées sont aussi montrées (gamme des basses températures) : elles sont soit exactement le long des axes cubiques de facile aimantation, soit le long de directions intermédiaires (zones grises). On a pris  $[A_4(Ka_0^{-4}), A_6(Ka_0^{-6})]$  égal à  $(-1.5, -10.)$ ,  $(-1., -18.)$  et  $(-3., -0.35)$  pour Tb, Dy and Ho, respectivement. Ces points correspondent au jeu de paramètres qui donnent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux - voir la section 3.1.2.

## Discussion qualitative

Dans ces composés mixtes, le type d'ordre magnétique est le même et  $T_N$  ne change pas de façon significative par rapport à  $Y\text{Mn}_2\text{D}_{4.3}$  (Y est non magnétique). Ceci prouve que les interactions d'échange Mn-Mn sont dominantes par rapport aux interactions Mn-R et R-R. La dépendance en température du magnétisme R est bien décrit si on suppose des moments localisés libres sur les sites R qui s'ordonnent dans le champ moléculaire créé par les moments Mn (Fig. 3.2). On en déduit que les interactions R-R sont négligeables par rapport aux interactions Mn-R.

En dépit de l'occupation aléatoire des sites R avec  $R^1$  ou  $R^2$ , qui ont des directions d'anisotropies différentes, on observe toujours un ordre magnétique à longue portée avec des moments R et Mn colinéaires. Ceci montre que l'énergie d'anisotropie est beaucoup moins importante que l'énergie d'échange isotrope. L'orientation choisie par l'ensemble des spins résulte donc d'un compromis entre les énergies d'anisotropie des ions  $R^1$ ,  $R^2$  et Mn.

On remarque que l'orientation [-211], observée dans tous les composés mixtes au-dessus de  $T_R$ , est celle observée dans  $Y\text{Mn}_2\text{D}_{4.3}$  et  $\text{GdMn}_2\text{D}_{4.1}$  (Gd est un ion  $L=0$ ). Ceci suggère que, à plus haute température, la direction des moments est imposée par l'anisotropie du manganèse. Comme on peut voir dans la figure 3.2,  $\mu_R$  augmente toujours jusqu'aux basses températures tandis que  $\mu_{Mn}$  sature très rapidement en dessous de  $T_N$ . Cette différence de variation peut être à l'origine d'un changement dans le rapport de forces entre les deux types d'anisotropies quand la température varie. En particulier, ceci peut expliquer que celle de Mn domine à haute température et celle de R à plus basse température.

En dessous de  $T_R$ , en effet, différents comportements sont observés en température suivant les types de terres rares  $R^1$  et  $R^2$  présentes et leurs concentrations respectives (Fig 3.3), ce qui prouve que c'est l'anisotropie de la terre rare qui domine à basse température. Ces comportements ont été analysés à l'aide d'un modèle de champ cristallin, décrit ci-dessous.

### 3.1.2 Modèle de champ cristallin (cc)

#### Formalisme général

Les états magnétiques ordonnés résultent de l'interaction d'échange entre paires de spins atomiques. Dans sa forme habituelle  $J_{ij}S_i.S_j$ , les constantes d'échange  $J_{ij}$  ne dépendent pas de l'orientation relative des moments magnétiques, autrement dit cette interaction est isotrope. La dégénérescence par rapport aux orientations du réseau magnétique est levée par des termes anisotropes tels que le champ cristallin. Ce terme résulte de l'interaction électrostatique entre les électrons des orbitales magnétiques et le champ créé par les charges environnantes. Le fait que ce champ n'ait pas la symétrie sphérique, mais la symétrie imposée par l'environnement cristallographique du site magnétique, va favoriser certaines directions particulières des moments magnétiques. Notons que cette anisotropie varie aussi avec l'ion magnétique considéré, puisqu'elle

dépend de la forme des nuages de charge des orbitales magnétiques.

Dans les composés à base de terres rares, où les moments magnétiques sont ceux d'électrons localisés, le champ cristallin est le mécanisme dominant de l'anisotropie magnétocristalline.

L'Hamiltonien de champ cristallin pour des électrons  $4f$  peut s'écrire, dans sa forme la plus générale :

$$H_{cc} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m \quad \text{avec} \quad B_l^m = \theta_l \langle r^l \rangle A_l^m \quad (3.1)$$

où  $O_l^m$  représentent les opérateurs équivalents de Stevens [Stevens52]. Dans cette expression, il intervient deux sortes de termes :

- ceux qui caractérisent la terre rare, indépendamment de son environnement :  $\theta_l$  et  $\langle r^l \rangle$ . Les facteurs de Stevens  $\theta_l$ , fonctions de L, S et J, renferment l'information sur l'anisotropie, c'est à dire la non sphéricité des orbitales magnétiques de la terre rare.  $\langle r^l \rangle$  sont les moyennes radiales des fonctions d'onde de l'ion magnétique.

- ceux qui caractérisent l'environnement ionique de la terre rare : les paramètres de champ cristallin  $A_l^m$ . Etant très difficiles à calculer exactement <sup>2</sup>, ils sont considérés généralement comme des paramètres empiriques.

Le nombre de termes intervenant dans 3.1 est limité par la symétrie du groupe ponctuel du site qui laisse l'Hamiltonien invariant. Le nombre de termes se réduit d'autant plus que la symétrie autour du site magnétique est haute.

#### Formalisme appliqué à notre cas particulier

L'Hamiltonien décrivant les propriétés magnétiques du sous-réseau de la terre rare dans les hydrures  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  peut s'écrire comme étant la somme d'un terme isotrope d'échange et d'un terme anisotrope de champ cristallin :

$$H = H_{ech} + H_{cc} \quad (3.2)$$

L'Hamiltonien d'échange correspond à l'interaction entre le champ moléculaire des moments du manganèse et le spin de la terre rare :

$$H_{ech} = 2(g_J - 1)H_e \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \quad (3.3)$$

où  $\mathbf{n}$  est un vecteur unitaire définissant la direction des moments Mn et  $H_e$  est le champ moléculaire des moments Mn qui agit sur l'ion de terre rare. Le nombre quantiques J et le facteur de Landé  $g_J$  caractérisent l'ion R.

Quant au terme de champ cristallin, il s'écrit, pour un site R de symétrie cubique et pour un axe de quantification d'ordre 3 (le long l'une des directions [111]) [Hutchings64] :

---

<sup>2</sup>Le modèle des charges ponctuelles considère que le potentiel électrostatique de l'environnement provient des charges électriques situées au centre des atomes du cristal. Il permet donc de calculer  $A_l$  à partir des positions et charges des ions voisins. Dans la plupart des cas, les calculs s'avèrent néanmoins quantitativement inexacts.

$$H_{cc} = A_4 \langle r^4 \rangle \theta_4 (O_4^0 - 20\sqrt{2}O_4^3) + A_6 \langle r^6 \rangle \theta_6 (O_6^0 + (35\sqrt{2}/4)O_6^3 + (77/8)O_6^6) \quad (3.4)$$

On considère donc un potentiel cubique, en négligeant la distorsion rhomboédrique dans une première étape. On néglige aussi la différence entre les environnements en hydrogène des deux sites R de la maille rhomboédrique [Goncharenko97a, Goncharenko99] : on considère un site moyen R et donc des valeurs moyennes pour  $A_l$ . Il faut aussi souligner que ce modèle ne prend pas en compte l'anisotropie Mn. Les résultats de ce modèle ne pourront donc s'appliquer qu'au régime à basse température.

Pour un ensemble de paramètres de champ cristallin ( $A_4, A_6$ ) donné et à une température T, la direction des moments magnétiques est celle qui minimise l'énergie libre du système  $F(T, \mathbf{n})$  calculée à partir de la diagonalisation de l'Hamiltonien (3.2) comme montré dans l'annexe A.

Dans le cas d'un système pur, avec une seule terre rare dans un potentiel cubique, l'énergie libre est minimisée pour une des directions cubiques de facile aimantation : [111], [110] ou [100]. Dans le cas des composés mixtes, des orientations le long des directions intermédiaires peuvent aussi être favorisées [Atzmony76].

L'approche classique de ce modèle permet d'obtenir la dépendance en température des paramètres de champ cristallin. Cette approche consiste à développer l'expression (3.4) en des harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , où  $\theta$  et  $\phi$  sont les angles polaire et azimutal par rapport à l'axe de quantification [Darby74]. On obtient :

$$H_{cc} = d_4 Z_4(\theta, \phi) + d_6 Z_6(\theta, \phi) \quad (3.5)$$

où  $Z_l(\theta, \phi)$  sont des combinaisons linéaires de  $Y_l^m(\theta, \phi)$ . Dans un modèle de champ moléculaire, les paramètres  $d_l$  varient avec la température comme

$$\frac{d_l(T)}{d_l(0)} = m^{f(l)} \quad (3.6)$$

où  $m = m(T)$  est le moment R réduit  $\mu_R(T)/\mu_R(0)$  et  $f(l) = l(l+1)/2$  pour  $m \sim 1$ , tandis qu'à haute température  $f(l) = l$ . En conséquent, le terme  $l=6$  décroît beaucoup plus rapidement quand la température augmente que le terme  $l=4$ . Ceci permet de comprendre intuitivement le comportement en température, qui est calculé précisément par la diagonalisation de l'Hamiltonien (3.2). Notons que, dans cette approche classique, les informations concernant l'ion R et l'environnement sont confondues dans un même paramètre ( $d_l$ ), ce qui constitue le principal inconvénient de cette approche.

### Comparaison avec les résultats expérimentaux

**Pour les composés purs et pour  $\mathbf{T}=0$ ,** on compare les résultats expérimentaux avec les calculs de champ cristallin. Ceci permet de déduire les valeurs possibles des paramètres de champ cristallin  $A_4$  et  $A_6$ .

Dans tous les calculs, on travaille avec  $H_e = 73 \text{ K}\mu_B^{-1}$ , valeur évaluée à partir de la dépendance en température du moment ordonné dans le sous-réseau R (annexe A).

À  $T=0$  et pour chaque ion R, on a calculé les zones de stabilité pour chacune des directions de facile aimantation en fonction des valeurs des paramètres  $A_4$  et  $A_6$  (Fig. 3.5). Les zones grises correspondent aux orientations observées expérimentalement dans

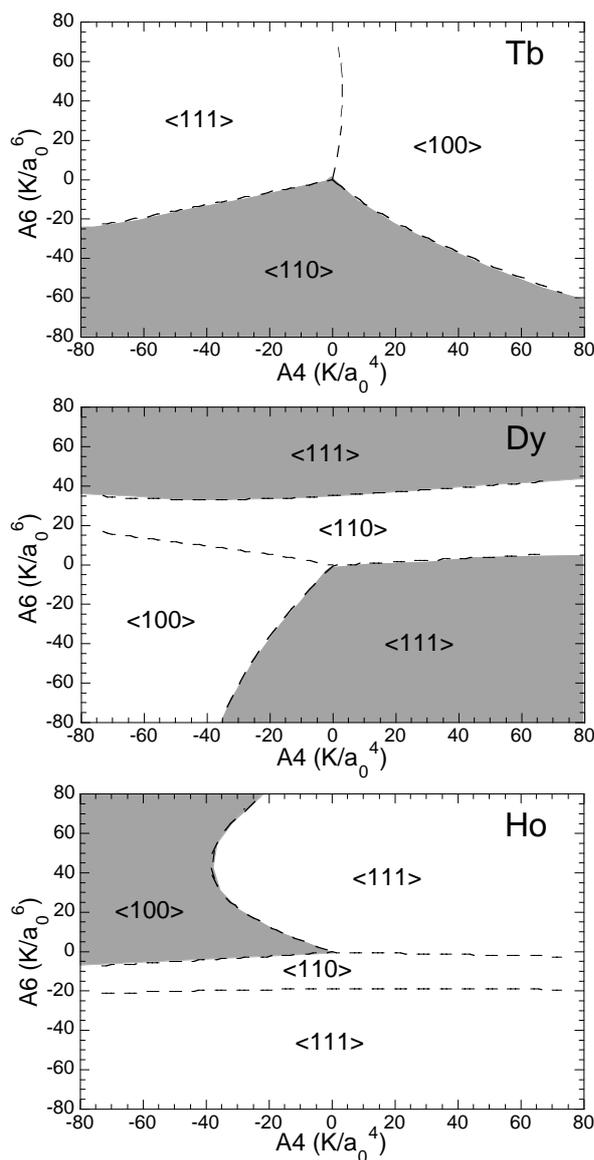


FIG. 3.5 – Diagrammes de stabilité calculés pour Tb, Dy, et Ho ( $H_e = 73 \text{ K}\mu_B^{-1}$ ), donnant la direction stable des moments à  $T=0$  en fonction des paramètres de champ cristallin  $A_4$  et  $A_6$ . Les zones grises correspondent aux orientations observées à basse température ( $\sim 10 \text{ K}$ ) dans les composés purs  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  [Goncharenko99].

les composés purs. On voit qu'il n'y a pas de superposition entre les zones des trois

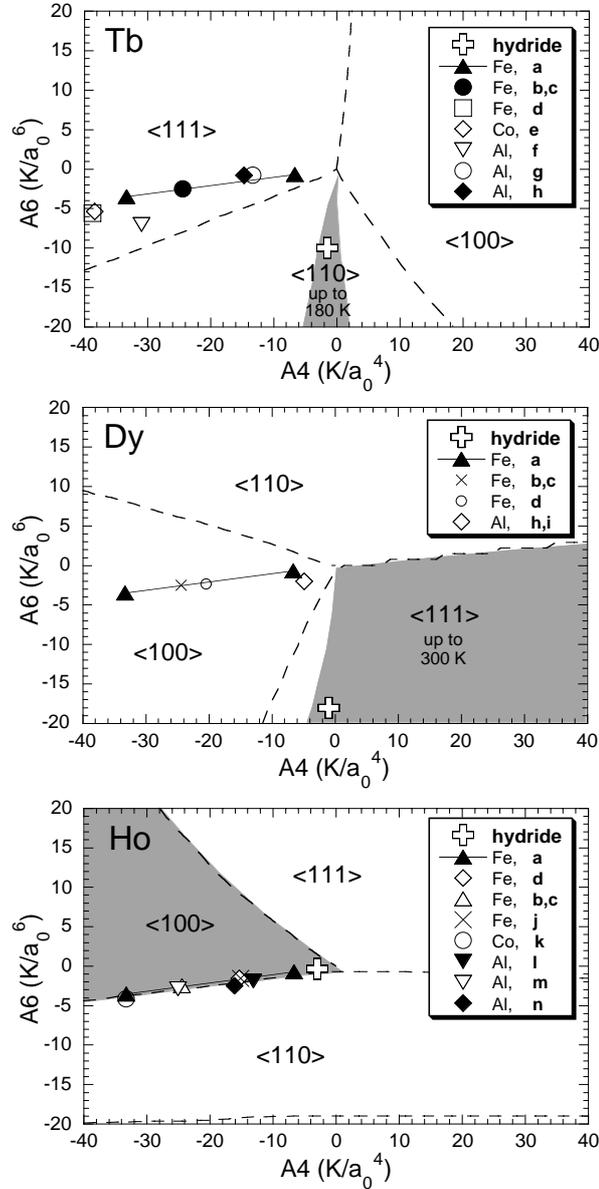


FIG. 3.6 – Diagrammes de stabilité calculés pour Tb, Dy, et Ho (noter les différentes échelles entre les figures 3.5 et 3.6). Les zones grises correspondent aux paramètres de champ cristallin permettant de reproduire correctement l'évolution en température de  $\theta$  dans  $RMn_2D_4$  (Table 3.1) : direction  $[111]$  jusqu'à  $T_N$  pour Dy et directions  $[110]$  et  $[100]$  jusqu'à  $T_R$  pour Tb et Ho, respectivement. Les lignes avec des tirés montrent les limites des zones de stabilité à  $T=0$  (Fig. 3.5). On montre aussi les paramètres de champ cristallin trouvés pour les composés  $RT_2$  (références dans Tab. 3.3) et le jeu de paramètres pour les hydrures donné dans la légende de la figure 3.4.

systèmes, ce qui nous amène à conclure qu'il n'est pas possible d'avoir un ensemble commun  $(A_4, A_6)$  à l'intérieur du système  $\text{RMn}_2\text{D}_4$ .

Pour chaque terre rare, les zones possibles dans le plan  $(A_4, A_6)$  se réduisent encore plus si on prend en considération **la variation de  $\theta$  avec la température dans les composés purs**. Ceci accentue les différences entre les trois diagrammes. En particulier, la zone permise pour Ho est très différente de celle pour Dy et Tb (Fig. 3.6). Dans ces diagrammes, on a exclu les zones permettant des transitions de réorientation en température qui n'ont pas été observées expérimentalement, notamment,  $[111] \rightarrow [100]$  pour Dy et  $[110]$  vers  $[111]$  ou  $[100]$  pour Tb. Ces transitions étaient a priori possibles car, comme montré ci-dessus, le terme  $l=6$  varie beaucoup plus rapidement en température que le terme  $l=4$ . Un point initial ( $T=0$ ) dans le diagramme  $(A_4, A_6)$  s'approche de l'axe  $A_6=0$  quand  $T$  augmente.

**Les résultats expérimentaux obtenus pour les composés mixtes** introduisent des contraintes supplémentaires dans les valeurs des paramètres de champ cristallin. Si on prend des ensembles indépendants  $(A_4, A_6)$  pour les trois ions R, il est possible de décrire la variation en température de  $\theta$  dans les composés mixtes (uniquement en dessous de  $T_R$ ). Dans la Fig. 3.4, on compare les diagrammes de phase expérimentaux et calculés pour le jeu de paramètres donnant le meilleur accord avec l'expérience. On obtient un bon accord qualitatif, sauf que pour les systèmes (Tb,Dy) et (Ho,Dy), les régions avec des orientations intermédiaires trouvées expérimentalement sont plus étendues que celles obtenues par le calcul (comparer Figs. 3.3 et 3.4 : par exemple, dans  $\text{Ho}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}$  l'orientation observée entre  $T_R$  et  $T_{R'}$  n'est pas exactement le long de l'axe  $[111]$  contrairement à ce que prédit le calcul).

#### 3.1.3 Discussion

Malgré l'accord relativement bon entre l'expérience et le calcul il faut porter un regard critique sur les résultats fournis par le modèle de champ cristallin. Le résultat le plus surprenant est l'absence d'un ensemble unique de paramètres de champ cristallin  $(A_4, A_6)$  pour la famille des hydrures. On rappelle que les paramètres de champ cristallin ne dépendent en principe que de l'environnement ionique autour des atomes magnétiques, on s'attendrait donc à qu'ils ne changent pas avec l'ion particulier qui est sur le site R.

Dans ce qui suit, on compare les résultats trouvés dans les hydrures avec ceux trouvés dans les composés  $\text{RT}_2$  ( $T=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}$ ), qui ont la même structure cristalline et des directions de spin contrôlées également par le réseau de la terre rare. On n'a pas pris en considération les phases de Laves  $\text{RMn}_2$ , car le magnétisme de ces composés est très différent due au caractère frustré est fortement instable du magnétisme Mn (section 1.2).

Comme montré dans la Table 3.4 et dans la figure 3.6, pour un même ion R, les axes de facile aimantation sont en général différents quand on passe des composés non hydrogénés aux hydrures, ce qui prouve que le champ cristallin est modifié de façon très importante par le dopage à l'hydrogène.

Plus important encore, dans  $RT_2$  et contrairement au cas des hydrures, les paramètres de champ cristallin ne varient pas de façon significative avec la substitution R, le rapport  $A_4/A_6$  étant toujours du même ordre de grandeur (Fig. 3.6).

Études sur $RT_2$ (Fig. 3.6)	références
a	[Atzmony73]
b	[Koon79b]
c	[Koon79a]
d	[Germano81]
e	[Gignoux79]
f	[Purwins73]
g	[Purwins74]
h	[Schelp86]
i	[Kohake82]
j	[Rhyne78]
k	[Rhyne79]
l	[Rhyne83]
m	[Sankar76]
n	[Schelp83]

TAB. 3.3 – Références où sont données les paramètres de champ cristallin de  $RT_2$  montrés dans la figure 3.6. Dans certains de ces travaux, les paramètres de champ cristallin ( $A'_i$ ) sont ceux obtenus en prenant [100] comme axe de quantification. Dans ce cas, nous avons utilisé la correspondance  $A_4 = -(2/3)A'_4$  et  $A_6 = (16/9)A'_6$  [Hutchings64], afin de revenir au système avec l'axe de quantification [111] ( $A_i$ ).

R ion	$RMn_2D_4$	$RFe_2$	$RCO_2$	$RAl_2$
Tb	[110]	[111]	[111]	[111]
Dy	[111]	[100]	[100]	[100]
Ho	[100]	[100]	[110]	[110]

TAB. 3.4 – Axes de facile aimantation dans  $RT_2$  à  $T \rightarrow 0$ . Dans  $HoCo_2$  et  $HoAl_2$ , on observe une transition de réorientation à 14 K [Gignoux75] et 20 K [Barbara75], respectivement. En dessous de ces températures, la direction des moments est le long de la direction [100].

Par la suite, on analyse les raisons possibles de ces différences entre les hydrures et les composés non hydrogénés. Premièrement, les limitations triviales du modèle employé sont discutées.

Dans les calculs effectués, on a négligé l'anisotropie du métal de transition. Ce terme est responsable de la transition de réorientation à  $T_R$ . Néanmoins, on s'attend à que l'anisotropie Mn soit négligeable à  $T=0$ . Comme montré précédemment, l'énergie d'anisotropie varie comme une loi de puissance du moment magnétique réduit. En conséquence, les variations très différentes de  $\mu_R$  et  $\mu_{Mn}$  avec la température (Fig. 3.2),

font que l'anisotropie R augmente très rapidement quand  $T \rightarrow 0$ , tandis que l'anisotropie Mn reste pratiquement constante. Si on suppose qu'à  $T_R \sim 200$  K les contributions R et Mn à l'anisotropie sont du même ordre de grandeur, alors à  $T = 10$  K l'anisotropie Mn devrait contribuer seulement à  $\sim 1$  % de l'énergie d'anisotropie totale. Il est donc peu probable que ce terme ait une influence sur l'anisotropie à basse température. Ce terme pourrait à la limite expliquer les déviations par rapport aux directions de haute symétrie observées dans les systèmes (Ho,Dy) et (Tb,Dy), mais pas le fait de ne pas obtenir un ensemble unique de paramètres de champ cristallin à l'intérieur de la famille des hydrures.

On a aussi négligé la distorsion rhomboédrique qui est observée en dessous de  $T_N$ . Cette distorsion introduit un terme axial  $l=2$  qui favorise soit la direction [111] soit celle perpendiculaire suivant le signe associé à ce terme. On remarque que, si ce terme était non négligeable, les orientations de spin stables ne seraient plus exactement [110] ou [100], mais des directions intermédiaires qui s'approcheraient de [111] ou [-211]. Néanmoins, expérimentalement, dans Ho, Tb et (Ho,Tb), on n'observe pas de déviations par rapport aux directions cubiques [110] ou [100]. Ceci montre que dans les hydrures, cette contribution ne peut pas être importante. En plus, les termes cubiques  $l=4$  et  $6$  augmentent beaucoup plus rapidement que le terme  $l=2$  quand la température descend. Si les contributions cubiques sont suffisantes pour stabiliser les directions [110] ou [100] à  $T_R$ , alors elles le sont encore plus à  $T=0$ .

**Aucune de ces limitations triviales ne peut donc expliquer les différences trouvées entre les hydrures et les composés  $RT_2$ . De façon à mieux comprendre le comportement original des hydrures, il est nécessaire de considérer des raisons plus fondamentales.**

(i) *Limitations générales du modèle de champ cristallin.* Ce modèle ne prend pas en compte les effets d'hybridation entre les orbitales magnétiques et les orbitales des atomes voisins. C'est pourquoi ce modèle ne peut pas décrire correctement le comportement dans les composés 5f ou dans ceux avec des métaux de transitions, qui ont des orbitales magnétiques étendues. Dans les composés avec des terres rares, les couches magnétiques 4f sont profondes et localisées de sorte que ce modèle marche généralement assez bien. On sait que le dopage à l'hydrogène peut fortement influencer sur le type d'ordre magnétique, les interactions d'échange et l'état fondamental du système [Vajda95]. Toutefois, ces résultats ne semblent pas mettre en cause la validité du modèle de champ cristallin. De plus, ce modèle et le modèle de charges ponctuelles ont décrit avec succès les propriétés d'anisotropie dans  $RH_{2+x}$  [Knorr78].

(ii) *Influence de la surstructure de l'hydrogène.*

En plus de la distorsion rhomboédrique, la mise en ordre de l'hydrogène à  $T_N$  crée des environnements en hydrogène différents autour des deux sites R de la maille primitive. Dans nos composés, si on suppose que l'hydrogène influe sur les interactions d'échange R-Mn et sur les paramètres de champ cristallin, on devrait donc en toute rigueur associer aux deux sites R non équivalents des ensembles indépendants de paramètres  $H_e, A_2, A_4, A_6$ . Dans ce cas, il serait en principe possible de trouver un ensemble unique de ces huit paramètres (quatre pour chaque site R) permettant de

reproduire les diagrammes de phases expérimentaux. Toutefois, les données expérimentales présentes ne seraient pas suffisantes pour pouvoir déterminer tous ces paramètres sans ambiguïté.

Notons qu'une forte influence de la surstructure de l'hydrogène sur l'anisotropie magnétique de la terre rare a été mise en évidence dans les hydrures de terres rares  $\text{PrH}_{2+x}$  [Knorr78, Daou88, Burger90, Belhoul91] et  $\text{TbH}_{2+x}$  [Vajda95].

**En conclusion, on montre que le dopage en hydrogène a des effets dramatiques sur l'anisotropie magnétique dans les phases de Laves, liés à la formation de la surstructure d'hydrogène. Les orientations des moments dans les composés hydrogénés sont différentes de celles observées dans les composés sans hydrogène  $\text{RT}_2$ . La différence dans l'environnement H des deux sites R de la maille primitive pourrait créer des différences importantes dans les paramètres de champ cristallin. En tout cas, le dopage en hydrogène se révèle un outil très original permettant de contrôler l'orientation des moments magnétiques.**

## 3.2 H désordonné : rôle du désordre de H sur l'ordre magnétique à courte portée

Dans les composés avec concentration maximale d'hydrogène  $\text{RMn}_2\text{D}_4$ , la surstructure H a des effets remarquables sur les termes d'échange qui contrôlent l'ordre magnétique, permettant la stabilisation d'un ordre à longue portée très simple (section 1.3.2). Dans la section précédente, nous avons montré que la surstructure de l'hydrogène influence aussi sur les termes anisotropes de champ cristallin qui gouvernent la direction des moments magnétiques.

Que se passe-t-il lorsque les atomes H ne forment plus de surstructure mais restent désordonnés jusqu'à basse température ? L'étude du système  $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{D}_4$ , où l'aluminium sert à désordonner le réseau H, montre que ce désordre chimique induit un ordre magnétique à courte portée dans le réseau Mn. Le but de l'étude présentée ci-dessous est d'étudier quels types d'ordre magnétiques à courte portée sont observés, lorsque la concentration d'hydrogène change et lorsque intervient le magnétisme non frustré de la terre rare.

Dans tous les composés étudiés  $\text{A}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{D}_y$ , on a introduit une faible quantité d'aluminium ( $x=0.09$ ) dans le but d'obtenir une structure cristalline 'désordonnée', caractérisée par une distribution aléatoire des atomes H dans les sites interstitiels.

### 3.2.1 Diffraction neutronique sur $\text{A}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_y$

#### Détails expérimentaux

Nous avons étudié les composés  $\text{A}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , avec  $\text{A}=\text{Y}$ , Tb ou (Tb,Y) et pour différentes concentrations d'hydrogène y (les compositions exactes ou nominales

des échantillons étudiés sont données dans le tableau 3.5). La concentration d'aluminium est la même pour tous les composés.

Les expériences de diffraction de neutrons sur poudre ont été réalisées dans le spectromètre G6-1 au LLB ( $\lambda=4.741 \text{ \AA}$ ) pour des températures comprises entre 10 K et 290 K.

L'analyse des résultats expérimentaux a consisté dans la détermination des températures de transition magnétiques, à partir de la dépendance en température de l'intensité des pics magnétiques, et dans l'analyse des spectres obtenus à plus basse température ( $\sim 10 \text{ K}$ ) à l'aide du programme Fullprof [RC93]. Dans le traitement des phases magnétiques avec ce programme, on a introduit l'élargissement des raies magnétiques à l'aide de paramètres phénoménologiques, à partir desquels on peut calculer une longueur de corrélation magnétique typique. Soulignons que le caractère diffus de l'intensité magnétique observée dans ces composés ne permet pas d'avoir une bonne précision dans le traitement avec Fullprof car il est difficile de soustraire correctement cette intensité du bruit de fond non magnétique. Par ailleurs, ces affinements ne sont possibles qu'en imposant un modèle magnétique bien précis et en laissant peu de paramètres libres.

Elément A	concentration $y$ exacte	concentration $y$ approchée (utilisée dans le texte)
Y	1.38	1
	0.9(2) / 2.8(2) †	2
	3.069	3
	4.415 §	4
Tb	1.04	1
	2.0	2
	3.091	3
	3.843	4
Tb <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub>	3.07	3
	4.343	4
Tb <sub>0.6</sub> Y <sub>0.4</sub>	3.036	3
	4.074	4

TAB. 3.5 – Liste des échantillons  $A(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  étudiés. La valeur approchée de  $y$  sera utilisée afin d'alléger le texte.

† Les mesures de diffraction de neutrons ont montré que le composé avec  $\text{Y}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_2$  est biphasé, les deux phases ayant différentes concentrations d'hydrogène. Les concentrations indiquées ( $y$  exacte) ont été obtenues à partir du rapport entre les intensités des raies d'origine structurale 111 et 220.

§ Le composé avec  $\text{Y}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$  a été étudié précédemment (section 1.3.3 et [Mirebeau00]). Ces résultats seront repris dans cette section.

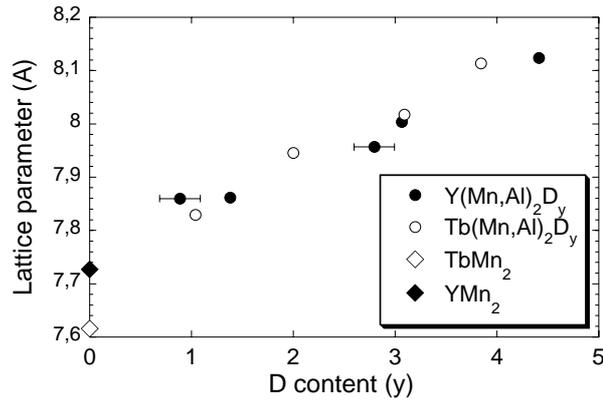


FIG. 3.7 – Paramètre de la maille cubique en fonction de la concentration d'hydrogène ( $y$ ) dans  $Y(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  et  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ . Les deux points avec des barres d'erreurs dans l'axe des abscisses correspondent au composé biphasé  $Y(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_2$ . Les paramètres de maille des composés non hydrogénés  $\text{YMn}_2$  et  $\text{TbMn}_2$  sont aussi montrés [Shiga88a].

## Résultats

Dans tous les composés, la symétrie cristalline reste cubique dans toute la gamme de température étudiée (on n'observe pas de distorsion rhomboédrique comme pour les composés ordonnés). Ceci montre que le sous-réseau chimique de l'hydrogène reste désordonné jusqu'à basse température. Lors des affinements avec Fullprof, les phases structurales ont donc été affinées en supposant une distribution aléatoire des atomes H sur les sites interstitiels  $A_2B_2$ . Entre autres, ces affinements ont permis de déterminer le paramètre de maille de ces composés. Comme prévu, il augmente avec la concentration d'hydrogène (Fig. 3.7).

En plus des raies d'origine structurale, on observe dans tous les composés de l'intensité diffuse modulée dont l'intensité diminue continûment quand la température augmente et qui disparaît à une certaine température : ces pics diffus sont donc d'origine magnétique. Pour faciliter l'écriture, nous appellerons  $T_N$  ou  $T_C$  la température d'apparition des corrélations magnétiques à courte portée dans ces composés. Le fait que ces pics ne soient pas étroits mais très larges indique qu'il s'agit d'un ordre magnétique à courte portée. On n'observe pas d'anomalies du paramètre de maille ou des modifications structurales aux températures de transition magnétiques.

### - Composés avec Y

Dans les composés  $Y(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , le type d'ordre magnétique à courte portée change avec la concentration d'hydrogène (Fig. 3.8). Pour des concentrations plus importantes ( $y \gtrsim 2$ ), la diffusion diffuse magnétique s'indexe avec le même vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  que dans le composé ordonné  $\text{YMn}_2\text{D}_{4.3}$ . On notera AF2 ce type d'ordre antiferromagnétique. En revanche, pour des concentrations en hydrogène plus

faibles, l'ordre magnétique est caractérisé par le vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ , si référé à la maille primitive rhomboédrique, ou  $(100)$  si référé à la maille cubique. C'est le même vecteur de propagation qui caractérise l'ordre magnétique dans  $YMn_2D_{1.15}$ , et aussi dans  $YMn_2$  si l'on néglige la modulation hélicoïdale distordue. On notera AF1 ce type d'ordre antiferromagnétique.

La figure 3.9 montre le diagramme de phases du système  $Y(Mn_{0.91}Al_{0.09})_2D_y$  avec les températures de transition magnétique pour les deux types d'ordre magnétiques AF1 et AF2. On remarque que la valeur de la température de transition est réduite

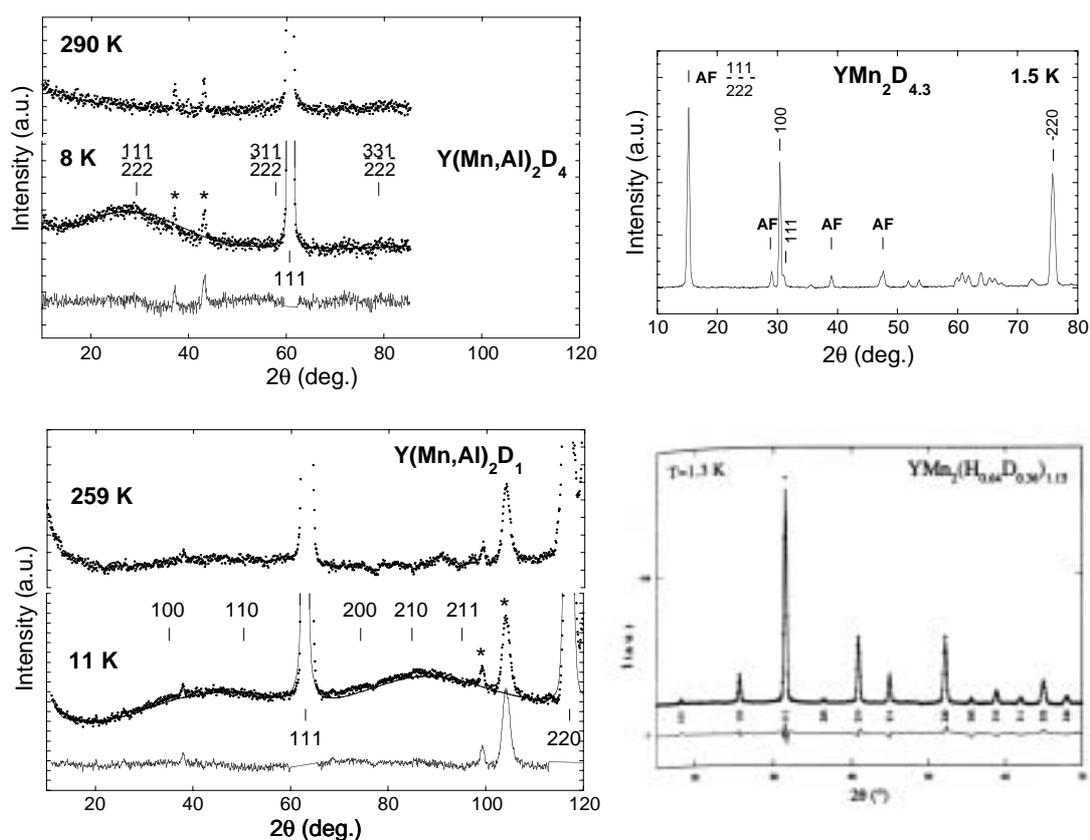


FIG. 3.8 – A gauche : spectres de diffraction de neutrons à haute et basse température dans  $Y(Mn_{0.91}Al_{0.09})_2D_4$  et  $Y(Mn_{0.91}Al_{0.09})_2D_1$ , mesurés sur G6-1 (LLB) avec  $\lambda=4.734$  et  $4.741$  Å, respectivement. Le spectre à basse température pour  $y=1$  ( $y=4$ ) a été ajusté en prenant la structure magnétique du composé ordonné  $YMn_2(H,D)_{1.15}$  ( $YMn_2D_{4.3}$ ) - voir le texte. Dans ces ajustements, le bruit de fond imposé est celui mesuré à haute température. La ligne continue en bas de chaque spectre est la différence entre les données expérimentales et l'ajustement, la zone des pics nucléaires 111 et 220 n'étant pas montrée pour que la figure soit plus claire. Les symboles (\*) dénotent les impuretés. A droite : spectres obtenus par diffraction de neutrons dans  $YMn_2(H,D)_{1.15}$  [Latroche00] ( $\lambda=2.427$  Å) et dans  $YMn_2D_{4.3}$  [Goncharenko97a] ( $\lambda=2.523$  Å).

par rapport aux composés de référence, dans lesquels l'hydrogène est ordonné.

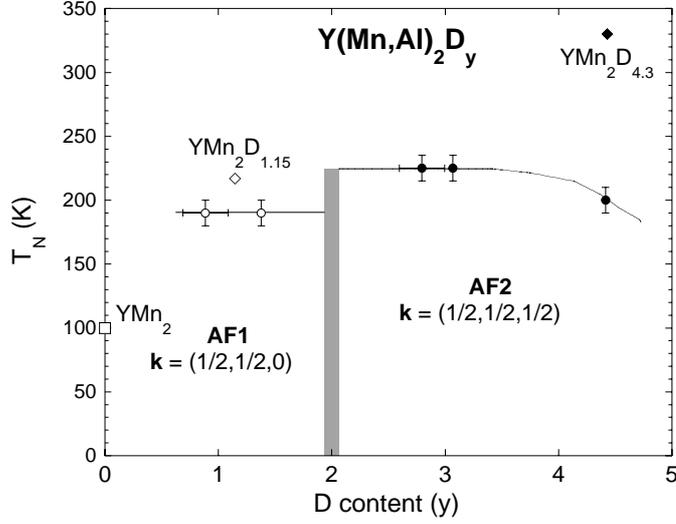


FIG. 3.9 – Diagramme de phase montrant la température d'ordre à courte portée dans le système  $Y(Mn_{0.91}Al_{0.09})_2D_y$ , en fonction de la concentration d'hydrogène. Les vecteurs de propagation caractérisant les phases magnétiques AF1 et AF2 sont référés à la maille rhomboédrique. La limite entre les deux phases a été placée arbitrairement à  $y=2$ . Les températures de Néel d'ordre à longue portée dans  $YMn_2$  (section 1.2) et dans les composés ordonnés  $YMn_2D_{1.15}$  [Latroche00] et  $YMn_2D_{4.3}$  [Goncharenko97a] sont aussi montrées.

Les spectres à basse température dans ce système ont été analysés en utilisant le programme Fullprof. Pour tous les composés, l'élargissement des raies magnétiques indique un diamètre corrélé de  $15(3)$  Å (voir chapitre 2). Dans tous les composés, la valeur de la longueur de corrélation est indépendante de la température.

**Phase AF2** - On a supposé la même configuration de spins que dans  $YMn_2D_{4.3}$ , avec des moments Mn parallèles et le long de la direction  $[-211]$  (section 1.3.2). Tous les moments Mn sont contraints à avoir la même valeur, puisqu'ici la symétrie cristalline est cubique, tous les sites Mn étant équivalents. On a obtenu pour le composé  $y=4$  un moment Mn de  $2.1 \mu_B$  (section 1.3.3). Pour  $y=3$  et pour la phase AF2 de  $y=2$ , l'affinement donne des moments Mn autour de  $0.7 \mu_B$ , valeur peu raisonnable qui suggère que ce modèle ne peut s'appliquer à ces composés. Notons que l'on ne connaît pas les structures magnétiques ordonnées pour  $y=2$  et 3, on n'a donc pas de modèle de référence pouvant être appliqué aux composés désordonnés avec les mêmes concentrations H.

**Phase AF1** - Pour affiner les spectres obtenus pour  $y=1$  et pour la phase AF1 de  $y=2$ , on a supposé la même structure magnétique non colinéaire que dans  $YMn_2D_{1.15}$ . Pour chaque groupe d'atomes Mn qui forment un tétraèdre, la direction de chaque spin est le long de la direction qui joint le site magnétique en question et le centre du tétraèdre. Deux des spins du tétraèdre pointent vers l'extérieur, tandis que deux autres pointent vers l'intérieur (Fig. 1.19). On obtient avec ce modèle une bonne qualité d'affinement pour un moment Mn de  $3 \mu_B$  (voir la Fig. 3.8).

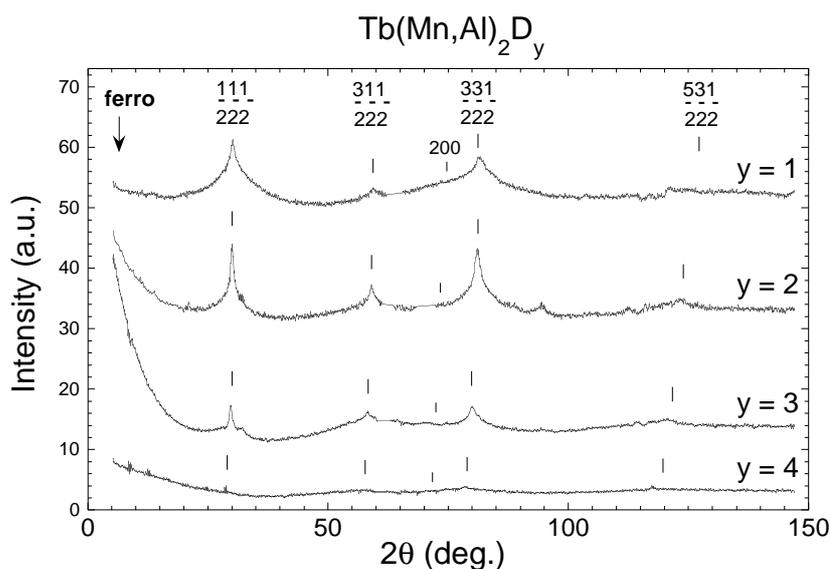


FIG. 3.10 – Spectres de diffraction de neutrons à basse température ( $T \sim 10$  K) soustraits des spectres à haute température ( $T > T_N$ ) dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ . Les mesures ont été faites sur G6-1 (LLB) avec  $\lambda = 4.741$  Å. Seules les contributions d'origine magnétique sont visibles : les pics diffus de l'ordre antiferromagnétique AF2, la contribution à l'endroit du pic 200 ( $\mathbf{k}'$ ) et l'intensité ferromagnétique à petits angles (ferro). Les spectres donc directement comparables, puisque les intensités ont été normalisées aux facteurs d'échelle donnés par Fullprof.

#### - Composés avec terre rare

Lorsque l'yttrium est substitué par la terre rare magnétique Tb, on observe des changements considérables dans le type d'ordre magnétique (Fig. 3.10). Pour toutes les concentrations d'hydrogène, on observe à basse température :

- des pics diffus magnétiques qui s'indexent avec le vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , qui correspondent donc à l'ordre antiferromagnétique AF2. De l'intensité magnétique est aussi observée à l'endroit du pic structural 200, qui pourrait être attribuée à une contribution antiferromagnétique dans la maille, donc à un vecteur de propagation  $\mathbf{k}' = (000)$  référé à la maille primitive rhomboédrique. Les deux modulations (AF2 et  $\mathbf{k}'$ ) apparaissent à la même température  $T_N$ , ce qui suggère qu'elles correspondent à différentes composantes de spin de la même phase magnétique. La variation de la température de Néel avec la concentration d'hydrogène est montrée dans la figure 3.11a). La valeur de  $T_N$  reste relativement constante de  $y=1$  jusqu'à  $y=3$ , puis décroît pour  $y=4$ .

- de l'intensité diffuse à très petits angles. On suppose que cette contribution est centrée à  $q=0$  et qu'elle traduit donc l'existence d'un moment magnétique non compensé dans la maille magnétique. Cette intensité diffuse correspondrait donc à un ordre ferromagnétique (ferro) à courte portée. La température ( $T_c$ ) où apparaît cette modulation est maximale pour les concentrations intermédiaires ( $y=2$  et  $y=3$ ) d'hydrogène

(Fig. 3.11a).

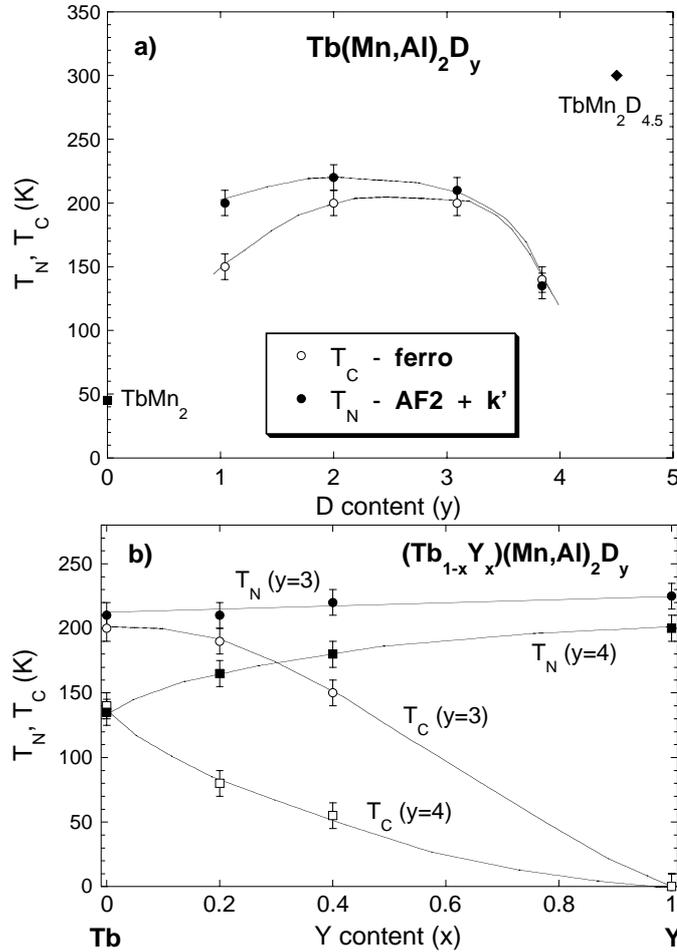


FIG. 3.11 – a) Température de Néel  $T_N$  (phase antiferromagnétique AF2+k') et température de Curie  $T_C$  (contribution ferro) dans le système  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , en fonction de la concentration d'hydrogène. Les valeurs de la température de Néel dans  $\text{TbMn}_2$  [Brown92] et  $\text{TbMn}_2\text{D}_{4.5}$  [Goncharenko99] sont aussi montrées. b)  $T_N$  et  $T_C$  dans le système  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  en fonction de la concentration d'yttrium, pour les concentrations en hydrogène  $y=3$  et  $y=4$ .

La valeur de  $T_N$  (AF2+k') est en générale différente de celle de  $T_C$  (ferro). Ceci est confirmé par les résultats obtenus dans les composés mixtes  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  (Fig. 3.11b). La valeur de  $T_N$  n'est que peu modifiée par la substitution Y/Tb, tandis que  $T_C$  diminue rapidement lorsque la concentration de la terre rare Tb décroît. Ces résultats montrent que l'ordre ferromagnétique observé à petits angles est contrôlé par le magnétisme de la terre rare.

Nous avons comparé l'intensité intégrée du signal ferromagnétique à basse température pour tous les systèmes étudiés. Cette valeur intégrée est obtenue par un ajustement de l'intensité expérimentale par une lorentzienne carrée centrée à  $q=0$  (Fig. 3.12a). La

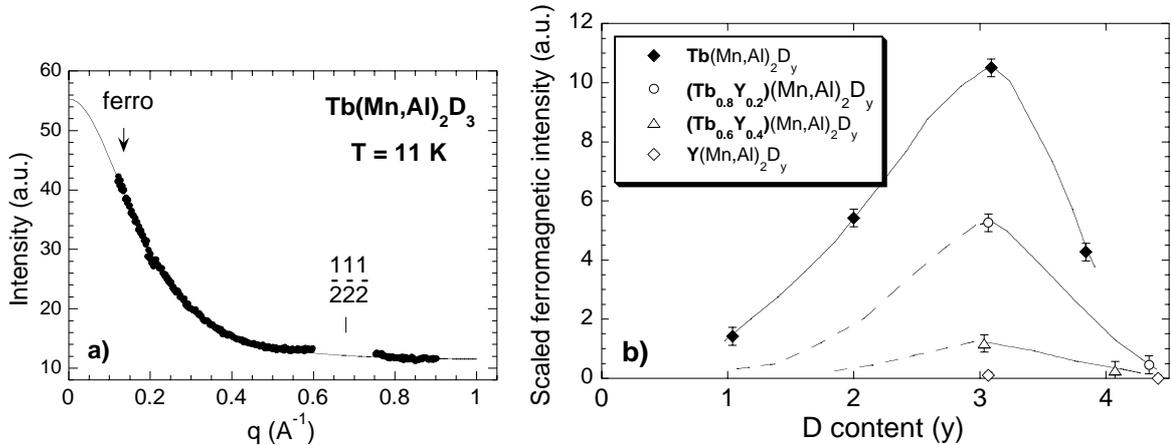


FIG. 3.12 – a) Exemple d'ajustement de l'intensité ferromagnétique avec une loi  $I(q)=B\kappa^3/(q^2+\kappa^2)^2$ , où  $B$  donne la normalisation à une constante multiplicative près. Cette fonction est la transformée de Fourier de la fonction exponentielle traduisant la corrélation des spins dans l'espace réel  $\langle S_0 S_r \rangle = \exp(-\kappa r)$ . La longueur de corrélation magnétique, correspondant à un diamètre corrélé, est donnée par  $\xi=2/\kappa$ . b) Intensité ferromagnétique intégrée à basse température dans les hydrures  $A(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  ( $A = \text{Tb}, \text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}, \text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}$  ou  $\text{Y}$ ) en fonction de la concentration d'hydrogène. Cette intensité a été normalisée aux facteurs d'échelles obtenus avec Fullprof.

largeur de la lorentzienne ajustée indique des longueurs de corrélation très courtes de l'ordre de 6 Å. Les intensités intégrées ont été normalisées à un facteur d'échelle ce qui permet de comparer directement tous les composés étudiés (Fig. 3.12b). On voit premièrement que, pour tous les systèmes, cette contribution ferro est maximale pour des concentrations en hydrogène autour de  $y=3$ . Ensuite, pour une concentration donnée d'hydrogène, l'intensité ferromagnétique diminue avec la concentration de Tb dans les composés substitués par yttrium (Tb,Y) et devient négligeable en l'absence de terre rare. La diminution rapide de cette intensité lorsque la concentration Tb décroît suggère que ce sont surtout les moments magnétiques de la terre rare qui imposent ce type d'ordre. Il n'est pas possible d'obtenir une estimation quantitative des moments magnétiques impliqués dans cette phase avec Fullprof, car l'intensité apparaît à  $q=0$ , point singulier de l'espace réciproque.

En ce qui concerne la phase antiferromagnétique ( $\text{AF}2+\mathbf{k}'$ ), par contre, il est possible d'obtenir les valeurs et les directions des moments R et Mn, en faisant des hypothèses sur la structure magnétique de ces composés. Dans tous les affinements on a choisi le modèle le plus simple : pour l'ordre AF2, le même empilement colinéaire que pour  $\mu_R$  et  $\mu_{Mn}$  dans  $\text{RMn}_2\text{D}_{4,3}$ , et pour  $\mathbf{k}'$ , un empilement  $+-+-$  le long de la grande diagonale [111] d'une composante  $\mu'_R$  du moment de la terre rare magnétique. Les deux composantes  $\mu_R$  et  $\mu'_R$  sont contraintes à rester perpendiculaires. Pour ce qui concerne la direction des moments, on a exploré les directions cubiques de facile aimantation [111], [110] et [100] et [-211] pour les composés à base de Tb et aussi des

orientations intermédiaires pour les composés mixtes avec  $A=(\text{Tb},\text{Y})$ .

Avec ce modèle, on obtient un bon accord entre le profil calculé et les intensités expérimentales à basse température, les meilleurs affinements des spectres étant obtenus avec les orientations des moments magnétiques montrées dans la figure 3.13a). Ces résultats montrent une variation très importante de l'orientation des moments dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  en fonction de la concentration d'hydrogène. Ceci se traduit par un changement dans les rapports entre les intensités des raies magnétiques lorsque la valeur de  $y$  varie, comme on peut le voir dans la figure 3.10. Pour le système  $(\text{Tb},\text{Y})(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_4\text{D}_y$  (Fig. 3.13b)), l'orientation des moments s'approche de la direction  $[-211]$ , lorsque la concentration en yttrium augmente, ce qui confirme la validité de nos affinements. Dans tous les composés, la variation en température de l'intensité des pics magnétiques AF2 est monotone, ce qui exclut des transitions de réorientation en fonction de la température.

On montre dans la figure 3.14, pour les composés avec  $y=1$  et  $y=4$ , les profils de diffraction à basse température obtenus avec les orientations des moments AF2 le long de  $[-211]$  et  $[111]$ , respectivement. On remarque que la raie magnétique  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  est très intense pour  $y=1$ , tandis qu'elle est pratiquement éteinte pour  $y=4$ , en effet, cette raie est d'autant moins intense que l'orientation de ces moments magnétiques s'aligne parallèlement au vecteur de propagation, donc le long de la direction  $[111]$ . On remarque aussi que l'élargissement des raies magnétiques est plus important pour  $y=4$ , ce qui indique que la longueur de corrélation est plus courte pour ce composé.

L'affinement par Fullprof permet d'obtenir la valeur typique des longueurs de corrélation magnétiques. On obtient pour le système  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  : 57(6) Å pour  $y=1$ , 22(2) Å pour  $y=2$  et  $y=3$ , et seulement 20(2) Å pour  $y=4$ , ce composé étant donc le moins corrélé.

Les moments magnétiques à basse température impliqués dans la phase  $(\text{AF}2+\mathbf{k}')$ ,

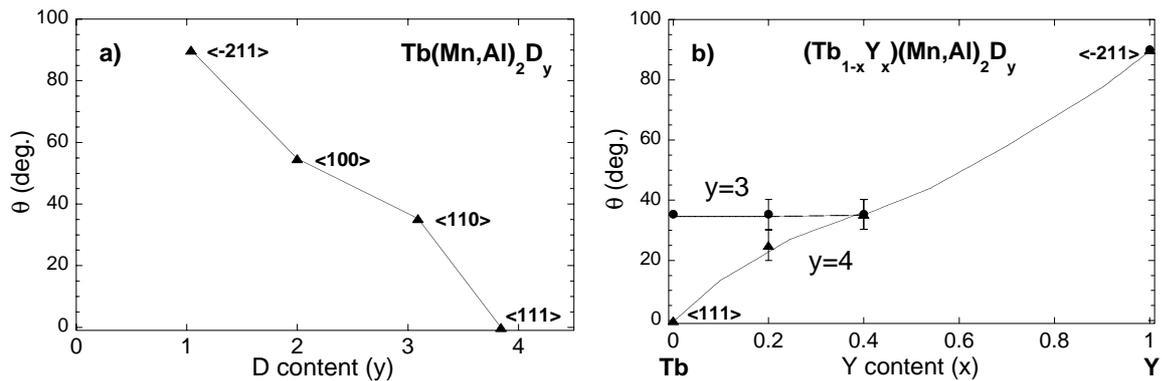


FIG. 3.13 – Angle à basse température entre l'orientation moyenne des moments magnétiques Tb et Mn (impliqués dans l'ordre antiferromagnétique à courte portée AF2) et la grande diagonale du cube  $[111]$  : a) dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  en fonction de la concentration d'hydrogène et b) dans  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  en fonction de la concentration d'yttrium, pour des concentrations d'hydrogène  $y=3$  et  $y=4$ .

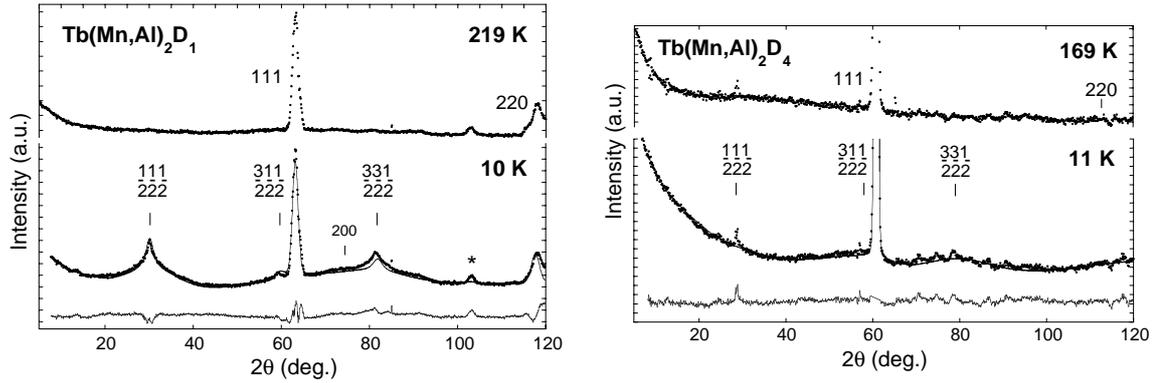


FIG. 3.14 – Spectres de diffraction de neutrons dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  avec  $y=1$  et  $y=4$ , au-dessus et en dessous de  $T_N$ . Les spectres à basse température ont été ajustés avec Fullprof, en imposant le bruit de fond qui est mesuré à haute température. La ligne continue en bas de chaque spectre montre la différence entre les données expérimentales et le profil de diffraction calculé.

obtenus avec le modèle et les orientations des moments décrites précédemment, sont montrés dans la figure 3.15 pour le système  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ . Le moment ordonné Mn reste constant et voisin de  $2 \mu_B$  pour toutes les concentrations d'hydrogène, tandis que le moment ordonné Tb décroît légèrement lorsque  $y$  augmente.

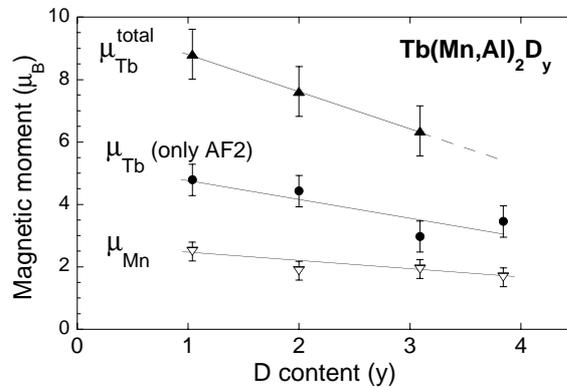


FIG. 3.15 – Moments magnétiques Tb et Mn à basse température dans le système  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  en fonction de la concentration d'hydrogène. Pour Tb, on montre la valeur du moment correspondant à l'ordre AF2 ( $\mu_R$ ), ainsi que la valeur totale correspondant à  $\text{AF2}+\mathbf{k}'$ , donnée par  $\mu_R^{\text{total}} = \sqrt{\mu_R^2 + \mu_{R'}^2}$ ,  $\mu_{R'}$  étant la composante du moment impliqué dans la phase  $\mathbf{k}'$ . Pour  $y=4$ , la diffusion magnétique étant très peu corrélée, on n'a pas pu obtenir  $\mu_{R'}$ . On souligne que la valeur de  $\mu_R^{\text{total}}$  comporte plus d'incertitudes, puisqu'elle se base sur des hypothèses très fortes qui concernent le modèle magnétique pour la phase  $\mathbf{k}'$  et l'orientation respective de  $\mu_R$  et  $\mu_{R'}$ .

### 3.2.2 Discussion

On observe dans tous les composés l'établissement d'un ordre magnétique à courte portée, et ceci indépendamment de l'élément A ou de la concentration particulière d'hydrogène. Nos résultats confirment donc l'effet mis en évidence par l'étude de  $Y(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$  (section 1.3.3) : lorsque le réseau de l'hydrogène ne forme plus de surstructure ordonnée à basse température comme dans  $\text{AMn}_2\text{H}_x$ , mais est forcé à rester désordonné comme c'est le cas ici, l'ordre magnétique à longue portée devient plus ou moins à courte portée. Nos résultats montrent aussi que ce changement de caractère de l'ordre magnétique s'accompagne toujours d'une diminution de la température de transition magnétique.

Dans les composés avec Y, le type d'ordre magnétique à courte portée change lorsque la concentration d'hydrogène augmente ( $\text{AF1} \rightarrow \text{AF2}$ ), reproduisant le changement du type d'ordre à longue distance observé dans les composés ordonnés de référence  $\text{YMn}_2\text{D}_1$  et  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ . Cette correspondance entre le type d'ordre à courte portée et celui à longue portée suggère que, dans les composés avec Al, les atomes H ne sont pas complètement désordonnés mais gardent un ordre local rappelant celui de la surstructure ordonnée.

La substitution de Y par une terre rare magnétique ( $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ ) a des conséquences remarquables sur les propriétés magnétiques :

- **apparition d'une contribution ferromagnétique à courte portée.** L'intensité ferromagnétique et la température de transition  $T_c$  diminuent rapidement lorsque le réseau de la terre rare est dilué par des atomes Y, ce qui indique que ce type d'ordre est contrôlé par le magnétisme du réseau de la terre rare. Néanmoins, il faut remarquer que cet ordre est à courte portée. En principe, on ne s'attend pas à ce que le désordre H puisse induire un désordre magnétique si seules les interactions R-R sont impliquées, ces interactions étant ferromagnétiques et non frustrées. Il faut donc invoquer d'autres types d'interactions, tels que les interactions R-Mn pour expliquer le caractère à courte portée de cet ordre. Notons que si les interactions R-Mn interviennent, alors les moments Mn doivent aussi être impliqués dans ce type d'ordre. On remarque enfin que la valeur de  $T_c$  est maximale pour les concentrations H intermédiaires, et que l'intensité intégrée ferromagnétique varie avec la concentration d'hydrogène, étant maximale pour  $y \sim 3$ . Ceci pourrait être lié à l'influence du dopage à l'hydrogène sur les interactions Mn-R, effet qui a été invoqué pour expliquer la structure magnétique de  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  [Goncharenko99].

- **stabilisation de la phase antiferromagnétique à courte portée AF2** pour toutes les concentrations d'hydrogène étudiées. Pour décrire cet ordre magnétique AF2, le modèle inspiré de la structure magnétique des composés ordonnés  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  semble bien décrire les intensités observés. Dans cet ordre seraient impliqués les moments R et Mn (Fig. 3.15) : on obtient avec ce modèle un moment Mn de l'ordre de  $2 \mu_B$ , comme dans  $Y(\text{Mn}_{0.91}, \text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$  (Fig. 1.21), et un moment Tb qui varie de 3 à  $5 \mu_B$  suivant y, valeurs qui restent très en dessous du moment de l'ion libre ( $9 \mu_B$ ). Le moment Tb manquant est probablement distribué dans la phase  $\mathbf{k}'$  ( $\mu_R^{\text{total}}$ , tel qu'il a été calculé, s'approche effectivement de la valeur de l'ion libre) et dans l'ordre ferromagnétique

décrit ci-dessus. On s'attend aussi à qu'une composante désordonnée reste perdue dans le bruit de fond, cette composante étant d'autant plus importante que la longueur de corrélation est courte. Dans ce cas, la diminution de  $\mu_R$  lorsque  $y$  augmente pourrait être liée à la diminution de la longueur de corrélation, le composé avec  $y=4$  étant le moins corrélé.

- **Influence sur l'orientation des moments magnétiques.** La compétition entre les anisotropies R et Mn ne résulte néanmoins pas dans des transitions de réorientation en température, comme c'est le cas dans les composés ordonnés, mais dans des orientations moyennées qui ne changent pas en température mais qui varient lorsque le bilan entre les deux anisotropies change - système  $(\text{Tb}, \text{Y})(\text{Mn}, \text{Al})\text{D}_y$  (Fig. 3.13b)). Le fait d'obtenir une direction moyenne du réseau magnétique dans les composés désordonnés est probablement lié au relâchement des contraintes permis par le caractère à courte portée de l'ordre magnétique. Nos résultats montrent aussi un changement très important de l'orientation du réseau magnétique avec la concentration d'hydrogène. Cet effet met clairement en évidence la forte influence de l'environnement de l'hydrogène sur le champ cristallin qui gouverne les propriétés d'anisotropie magnétique. Enfin, notons que la direction des moments magnétiques à basse température dans  $\text{TbMn}_2\text{D}_4$  ([110]) est différente de la direction dans le composé désordonné  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$  ([111]). Néanmoins, la comparaison directe entre ces orientations n'est pas simple, car il y a des différences importantes concernant les termes d'échange des deux systèmes liés aux différents états d'ordre dans le réseau de l'hydrogène.

On analyse dans ce qui suit le changement de type d'ordre lors des substitutions Y/R, en fonction de la concentration d'hydrogène.

Pour les plus faibles concentrations en hydrogène ( $y \lesssim 2$ ), la substitution de Y par de la terre rare magnétique Tb modifie le type d'ordre magnétique de AF1 à AF2. Ce changement de vecteur de propagation prouve que dans cette région, le magnétisme R a une forte influence sur le type d'ordre magnétique. Pour des concentrations en hydrogène plus élevées ( $y \gtrsim 2$ ), aussi bien les systèmes riches en Y que ceux riches en Tb présentent le même type d'ordre antiferromagnétique AF2. Si on compare la température de Néel pour les deux systèmes, on remarque que la valeur de  $T_N$  diminue lorsque le réseau R est présent. Ces résultats suggèrent une forte compétition entre les deux types de magnétismes R et Mn pour les fortes concentrations d'hydrogène.

En comparant les résultats obtenus dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , pour différents dopages à l'hydrogène, on remarque que la valeur du moment ordonné R contribuant à l'ordre AF2 diminue lorsque la concentration en hydrogène augmente et que le composé avec  $y=4$  est celui qui présente le  $T_N$  le plus faible. Ces résultats supportent l'idée d'un système ayant plus de mal à s'ordonner lorsqu'on s'approche de l'extrémité du diagramme riche en hydrogène.

En principe, les différences dans les propriétés magnétiques de ces hydrures, lorsque la concentration d'hydrogène varie ne peuvent pas s'expliquer par un changement de paramètre de maille qui influencerait la stabilité des moments Mn, car même pour les plus faibles des concentrations en hydrogène ( $y=1$ ), les moments Mn sont déjà stables. Cette différence peut, en revanche, être expliquée par un effet de l'environnement H sur

les interactions magnétiques. En effet, dans  $\text{RMn}_2\text{D}_4$ , il a été suggéré que le caractère des interactions magnétiques Mn-Mn et Mn-R peut être modifié par la présence d'un atome H voisin : une interaction AF pourrait devenir ainsi ferro. En conséquence, on peut imaginer que le bilan entre interactions ferro et AF soit fortement modifié lorsque la concentration en hydrogène change, créant une plus ou moins forte frustration (au sens de frustration des interactions). On remarque que dans les composés désordonnés, et contrairement au cas de  $\text{RMn}_2\text{D}_4$ , la frustration topologique des interactions Mn n'étant que partiellement supprimée, le phénomène dominant influant sur les propriétés magnétiques est alors celui d'un mélange aléatoire d'interactions ferro et AF du fait du désordre de l'hydrogène. On a donc ici, des composés avec des propriétés qui sont proches de celles des verres de spin usuels. Il convient néanmoins remarquer la valeur élevée de  $T_N$  ( $\sim 200$  K) dans ces composés par rapport aux verres de spins usuels. La dynamique de gel des spins dans ces composés sera étudié plus en détail dans le chapitre suivant.

### 3.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié le couplage entre le réseau chimique H et l'ordre magnétique dans les hydrures des phases de Laves  $\text{AMn}_2$ . Nos résultats confirment que : 1) la surstructure de l'hydrogène induit un ordre magnétique à longue portée et 2) le désordre de l'hydrogène un ordre magnétique à courte portée, ceci étant vrai, indépendamment de la nature de l'élément A : Y ou une terre rare magnétique. Ceci prouve que ce couplage repose principalement sur l'influence du réseau H sur la frustration topologique du réseau magnétique Mn. On rappelle que l'hydrogène influe sur le type d'ordre magnétique car la présence d'atomes H modifie la nature des interactions magnétiques.

Dans les composés ordonnés  $\text{AMn}_2\text{D}_4$ , l'ordre magnétique à longue portée dans le réseau Mn est imposé par la surstructure de l'hydrogène. Lorsque A est une terre rare, le magnétisme R n'influe pas sur le type d'ordre magnétique, les interactions Mn-Mn étant dominantes. Le réseau R contrôle seulement la direction des moments magnétiques à froid ( $T < T_R$ ). Dans les composés désordonnés, par contre, le sous-réseau magnétique de la terre rare a une très forte influence sur le type d'ordre magnétique, différents comportements magnétiques étant observés suivant la présence ou non de terre rare. Dans les composés purs Tb, notamment, l'ordre antiferromagnétique AF2 est stabilisé pour toutes les concentrations d'hydrogène et une contribution ferromagnétique apparaît à petits angles. Il semble donc que dans ces composés désordonnés, la frustration topologique du réseau Mn étant encore très forte, le rôle dominant des interactions Mn-Mn est affaibli ce qui permet aux interactions R-Mn et R-R d'avoir une influence non négligeable sur l'ordre magnétique.

En ce qui concerne l'orientation des moments magnétiques, on observe, dans les composés désordonnés, une variation très importante de l'orientation moyenne du réseau magnétique lorsque la concentration en hydrogène change. Ce résultat prouve que l'environnement créé par les atomes H autour des atomes magnétiques modifie de

façon considérable les paramètres de champ cristallin qui déterminent la direction des moments magnétiques. Ceci vient à l'encontre des résultats obtenus dans les composés ordonnés à base de terres rares. L'analyse des résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle de champ cristallin montre que les propriétés d'anisotropie dans ces composés peuvent s'expliquer en invoquant les différents environnements d'hydrogène autour des deux sites R de la maille rhomboédrique, qui résultent de la mise en ordre du réseau de l'hydrogène. En particulier, la comparaison des propriétés d'anisotropie magnétique de  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  avec celles de  $\text{RT}_2$  a permis de confirmer l'influence du dopage à l'hydrogène sur le champ cristallin.



## Chapitre 4

# Etude des fluctuations de spins, comparaison avec les verres de spin

Ce chapitre est consacré à l'étude des fluctuations magnétiques dans les hydrures de phases de Laves, en particulier dans les composés qui présentent un désordre magnétique résultant de l'effet du désordre de l'hydrogène sur la frustration topologique. Ces phases désordonnées montrent aux mesures de diffraction de neutrons des caractéristiques très originales, notamment, elles présentent des longueurs de corrélation très courtes (de l'ordre de la dizaine d'Å), tout en gardant des températures d'ordre élevées, comparées à celles des composés ordonnés (voir chapitre précédent). La finalité de cet étude est de comprendre la dynamique de spins dans ces systèmes frustrés et de la situer par rapport à celle dans les verres de spin classiques.

Jusqu'à présent, seulement un nombre réduit de travaux se sont penchés sur le problème du comportement dynamique des spins dans les phases désordonnées de systèmes topologiquement frustrés. Rappelons l'étude du système  $Y(\text{Mn},\text{Al})_2$  par diffusion inélastique de neutrons [Shiga87, Deportes87b, Motoya91], composé qui est proche de la limite d'instabilité du manganèse. Les résultats ont mis en évidence l'existence de fluctuations magnétiques de largeur en énergie très importante (jusqu'à 40 meV), valeur bien au-dessus des valeurs typiques dans les verres de spin (en général  $<1$  meV). Cette valeur élevée a été attribuée à l'effet combiné de la frustration topologique et de l'instabilité magnétique Mn, sans que les rôles respectifs de ces deux facteurs aient pu être séparés.

L'étude des hydrures de phases de Laves offre la possibilité de tester l'influence de différents facteurs, tels que la présence de moments magnétiques de terre rare, la concentration d'hydrogène ou encore l'état d'ordre des atomes H, sur la dynamique de spins dans des systèmes présentant une frustration géométrique. Ce travail s'appuie sur des mesures de type microscopique et macroscopique, respectivement, la diffusion inélastique de neutrons (première partie de ce chapitre), et l'aimantation statique en champ faible (deuxième partie).

## 4.1 Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol

Les échantillons étudiés sont montrés dans le tableau 4.1. Afin de cerner l'influence du désordre de l'hydrogène sur la dynamique des spins, nous avons étudié des composés avec l'hydrogène désordonné (échs. no. 1–3) et des composés où le réseau H forme une surstructure (échs. no. 4–6). Les premiers présentent des corrélations magnétiques à courte portée (section 3.2), tandis que dans les deuxièmes l'ordre de l'hydrogène induit un ordre magnétique à longue portée [Goncharenko97a, Goncharenko99]. Par ailleurs, nous avons étudié des composés hydrogénés (échs. no. 4–5). L'atome H ayant une section efficace incohérente plus importante que celle des atomes D, cette étude permet de tester l'influence de la dynamique de H dans notre fenêtre d'énergie.

Les composés avec terre rare magnétique (Tb) présentent l'avantage que les contributions magnétiques sont amplifiées, car le moment magnétique par formule chimique est plus important que dans les composés avec l'yttrium. Les systèmes avec terre rare sont néanmoins plus complexes du fait qu'il y a deux sous-réseaux magnétiques ; c'est pourquoi nous avons aussi mesuré des composés avec l'yttrium, plus simples, où seul le réseau Mn est magnétique.

### 4.1.1 Détails expérimentaux

Toutes les expériences de diffusion inélastique de neutrons en temps de vol se sont déroulées sur le spectromètre Mibemol (section 2.5.2). Elles ont été effectuées lors de deux sessions expérimentales (tableau 4.1) dans des conditions expérimentales similaires, la principale différence concernant les intervalles de températures explorés. Dans la première session, des températures entre 10 K et 280 K ont été explorées à l'aide d'un cryostat, tandis que dans la deuxième nous avons utilisé un cryofour afin d'atteindre des températures au-dessus de l'ambiante.

Les spectres de temps de vol obtenus ont été corrigés pour tous les composés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.3 (correction de bruit de fond, et correction d'absorption). On obtient ainsi les intensités corrigées notées  $I^{corr2}$ .

Un spectre de temps de vol typique montre trois contributions principales. 1) un signal élastique, qui correspond aux événements de diffusion dont l'énergie est limitée par la résolution en énergie du spectromètre. Il s'agit donc de processus 'statiques'. 2) un signal quasi-élastique qui apparaît dans la zone en énergie proche du pic élastique, qui correspond à des fluctuations (de spin dans notre cas) et 3) un signal inélastique dans la région d'énergies élevées, c'est le cas par exemple de la contribution des phonons.

### 4.1.2 Section efficace de diffusion

L'analyse en énergie des spectres corrigés (comme décrit ci-dessus), suppose de connaître la forme de la fonction de diffusion.

#### 4.1 Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol

No.	échantillon	$T_N$ (K)	Expér.	intervalle de T	$\lambda$	résolution
1	$\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ <sup>§</sup>	135	session	cryostat	5.0 Å	0.15 meV
2	$\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$	200	2000	10 K – 280 K		
3	$\text{Y}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ <sup>§</sup>	250				
4	$\text{TbMn}_2\text{D}_4$	330	session	cryofour	5.2 Å	0.14 meV
5	$\text{TbMn}_2\text{H}_4$	330	2001	100 K – 340 K <sup>†</sup>		
6	$\text{YMn}_2\text{H}_4$	330				

TAB. 4.1 – Composés étudiés par diffusion inélastique de neutrons. Pour chacun est indiquée  $T_N$ , température à laquelle apparaissent les corrélations statiques observées par diffraction de neutrons (G6-1). Pour chacune des sessions d'expériences, nous indiquons la longueur d'onde utilisée et la résolution en énergie (largeur à mi-hauteur de la fonction de résolution obtenue par la mesure d'un échantillon de vanadium).

<sup>§</sup> Pour les composés no. 1 et no. 3, nous avons regroupé différents échantillons ayant la même formule chimique de base et des concentrations en hydrogène proches. Concentrations exactes : 3.843 et 3.89 pour no. 1 et 3.636 et 3.992 pour no. 3. Nous avons testé ces échantillons par diffraction de neutrons, afin de s'assurer qu'ils avaient le même état magnétique que celui du composé de référence (section 3.2). La valeur de  $T_N$  obtenue est néanmoins supérieure à celle obtenue précédemment (250 K à comparer avec 200 K).

<sup>†</sup> La température maximale est imposée par la chimie de l'échantillon : au-dessus de 340-350 K l'hydrogène s'échappe de la matrice métallique.

La théorie de la réponse linéaire permet de relier la fonction de diffusion  $S(q, \omega)$  à la composante imaginaire de la susceptibilité, qui traduit la réponse dissipative de l'échantillon  $\chi''(\omega)$  [Marshall71] :

$$S(q, \omega) = \frac{1}{\pi} n(\omega) \chi_q''(\omega) \quad (4.1)$$

où  $q$  est le transfert de moment ou vecteur de diffusion,  $\omega$  le transfert d'énergie ( $\omega > 0$  correspond à une perte d'énergie de la part du neutron).  $n(\omega)$  est le facteur de Bose, égal à  $1/(e^{\omega/kT} - 1)$ , lorsque l'on prend  $\hbar=1$ .

L'expression (4.1) peut se développer sous la forme suivante, en séparant la dépendance en énergie de la dépendance avec le vecteur de diffusion :

$$S(q, \omega) = \frac{\omega}{e^{\omega/kT} - 1} F(\omega) \chi(q) \quad (4.2)$$

où  $\chi(q)$  est la susceptibilité statique et  $F(\omega)$  la fonction spectrale des fluctuations, qui obéit à :

$$\int d\omega F(\omega) = 1 \quad (4.3)$$

L'ajustement des données obtenus par diffusion inélastique de neutrons se fait à l'aide de l'expression (4.2), où l'on assume une forme analytique de  $F(\omega)$ . En général, on utilise des descriptions phénoménologiques de la fonction spectrale (lorentzienne, gaussienne, oscillateur harmonique amorti [Hennion84], par exemple).

### 4.1.3 Composés désordonnés $A(\text{Mn,Al})_2\text{D}_y$

Nous avons étudié les composés no. 1–3 du tableau 4.1 :

- $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  et  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , pour tester l'influence de la concentration d'hydrogène.
- et  $\text{Y}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , système plus simple où il n'y a que le magnétisme du manganèse.

#### Résultats obtenus dans $\text{Tb}(\text{Mn,Al})_2\text{D}_y$

Dans les composés avec terre rare (no. 1 et no. 2), on observe à toute température, en plus du signal élastique, un important signal quasi-élastique et une contribution due aux phonons.

Les spectres mesurés ont été ajustés en considérant la somme de plusieurs contributions : élastique, quasi-élastique et bruit de fond faible. Le signal élastique est ajusté en utilisant la fonction de résolution fournie par le vanadium. Le signal quasi-élastique est bien décrit par deux termes lorentziens de largeur en énergie  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  ( $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ ). La zone contaminée par les phonons a été exclue de cet ajustement. Des ajustements typiques sont montrés dans la Fig. 4.1, pour un spectre dans la phase paramagnétique et un autre en dessous de  $T_N$ . Nous rappelons que la dissymétrie dans les spectres de temps de vol est due à des facteurs expérimentaux intervenant dans la conversion énergie - temps (voir chapitre 2).

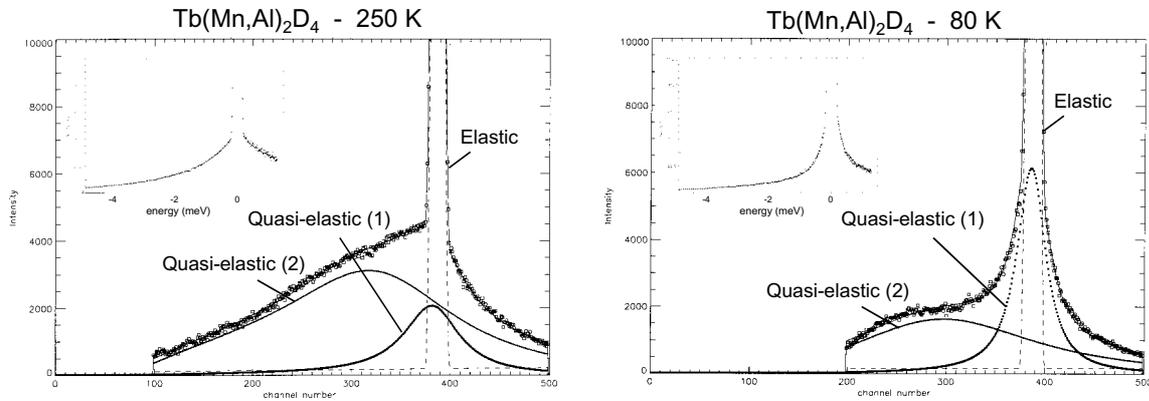


FIG. 4.1 – Spectres de temps de vol obtenu dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$  à 250 K et 80 K montrant en particulier la zone quasi-élastique. Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données expérimentales avec le signal élastique et les deux contributions quasi-élastiques lorentziennes de largeur en énergie  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . Ces spectres ont été obtenus avec le spectromètre Mibemol pour les détecteurs placés entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.51 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.32 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Pour chaque signal quasi-élastique, on décrit la fonction spectrale des fluctuations par une loi lorentzienne. Le signal quasi-élastique total est ajusté par la fonction de diffusion (4.4) convoluée à la résolution expérimentale :

$$S(q, \omega) = \frac{\omega}{e^{\omega/kT} - 1} (F_1(\omega)\chi_1(q) + F_2(\omega)\chi_2(q)) \quad (4.4)$$

où les fonctions spectrales s'écrivent :

$$F_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^2 + \omega^2} \quad F_2(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + \omega^2} \quad (4.5)$$

Nous avons ajusté les largeurs  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  des fonctions lorentziennes et les susceptibilités statiques  $\chi_1$  et  $\chi_2$  de chacun des signaux. Dans la limite des faibles transferts d'énergie ou des hautes températures ( $\omega \ll kT$ ),  $kT(\chi_1 + \chi_2)$  correspond à l'intensité du signal quasi-élastique intégrée sur toutes les énergies. Par la suite, on parlera d'intensité intégrée pour désigner l'intégration en énergie d'un signal donné.

Pour un groupement donné de détecteurs et pour chaque température, nous obtenons donc de l'ajustement des spectres : l'intensité intégrée élastique, les intensités intégrées quasi-élastiques  $kT\chi_1$  et  $kT\chi_2$ , et les largeurs en énergie  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  des deux signaux lorentziens.

Nous avons fait un ajustement en faisant un groupement d'un grand nombre de détecteurs, ce qui permet d'avoir une bonne statistique. Ils correspondent aux plus bas angles ( $0.51 \text{ \AA}^{-1} < q(\omega = 0) < 1.32 \text{ \AA}^{-1}$ ), ce qui a l'avantage de réduire la contamination due aux phonons, qui varie comme le vecteur de diffusion au carré. Dans la Fig. 4.2, on montre la variation en température de l'intensité élastique, quasi-élastique (somme des signaux 1 et 2) et totale dans  $\text{Tb}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_4$  et  $\text{Tb}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_1$ .

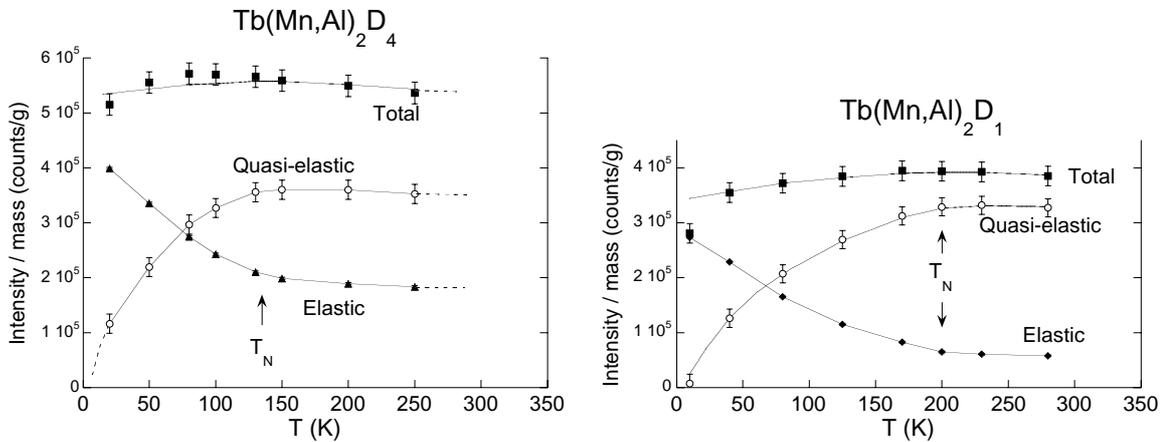


FIG. 4.2 – Intensités intégrées élastique, quasi-élastique (somme des contributions 1 et 2) et total (élastique + quasi-élastique) en fonction de la température pour  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  ( $y=4$  à gauche et  $y=1$  à droite). Ces résultats ont été obtenus en regroupant les spectres des détecteurs entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.51 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.32 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Les résultats montrent le même comportement qualitatif pour les deux composés. Au-dessus de  $T_N$ , le comportement est du type paramagnétique puisqu'on obtient  $\chi T \propto \text{constant}$ . En diminuant la température et à partir de  $T_N$  (température à laquelle

apparaissent les corrélations magnétiques statiques), on observe une diminution de l'intensité quasi-élastique et une augmentation de l'intensité élastique. L'intensité totale (somme de l'intensité élastique et quasi-élastique) est conservée dans toute la gamme de température étudiée. Il s'agit donc d'un transfert de l'intensité quasi-élastique vers l'intensité élastique, qui se fait progressivement lorsque la température décroît.

Comme on l'a dit précédemment, le signal quasi-élastique se décompose dans deux contributions de largeur en énergie différentes. Lorsque la température décroît, la diminution de l'intensité en dessous de  $T_N$  se produit pour les deux signaux quasi-élastiques. En revanche, les largeurs en énergie, une de l'ordre de quelques meV ( $\Gamma_1$ ) et l'autre  $<1$  meV ( $\Gamma_2$ ), montrent un comportement en température opposé :  $\Gamma_1$  augmente tandis que  $\Gamma_2$  diminue lorsque la température décroît (Fig. 4.3).

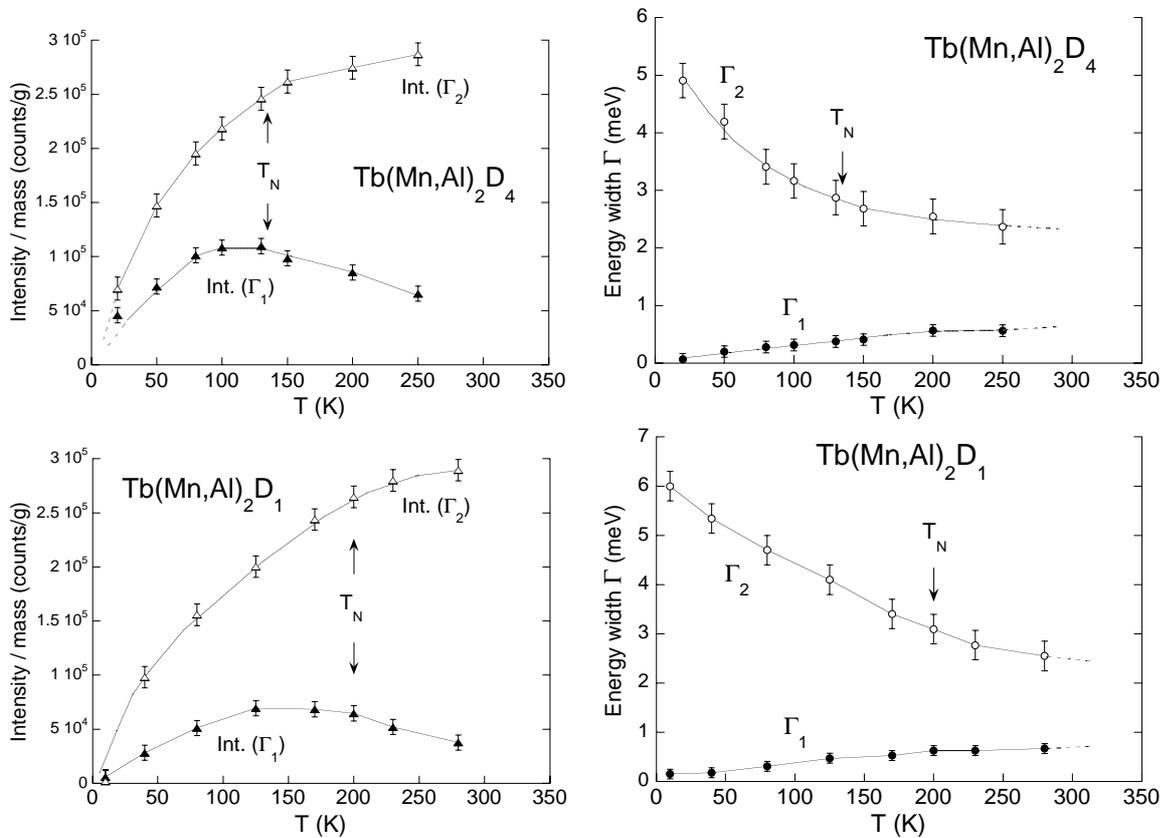


FIG. 4.3 – Intensités intégrées (gauche) et largeurs en énergie (droite) des deux signaux quasi-élastiques (1 et 2) en fonction de la température dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$  (haut) et  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  (bas). Ces résultats ont été obtenus en regroupant les spectres des détecteurs entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega=0)=0.51 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega=0)=1.32 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Nous avons analysé la dépendance en  $q$  des intensités intégrées des deux signaux, élastique et quasi-élastique pour  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  (Fig. 4.4). Pour la contribution élastique, nous avons obtenu l'intensité pour chaque détecteur, tandis que pour l'intensité quasi-élastique, plus faible, nous avons fait des groupements en  $q$  pour avoir

une statistique raisonnable. A basse température, on retrouve dans l'intensité élastique les corrélations magnétiques observées par diffraction de neutrons (Fig. 4.4 à gauche). Quant au signal quasi-élastique, on n'observe pas d'évolution de la dépendance en  $q$  avec la température. La dépendance en  $q$  reproduit approximativement la variation d'un facteur de forme magnétique au carré, ce qui suggère que les fluctuations de spin concernent des spins décorrélés. La dépendance du signal quasi-élastique avec le vecteur de diffusion  $q$  est intermédiaire entre la variation du facteur de forme au carré du Mn et celui du Tb (Fig. 4.4, à droite).

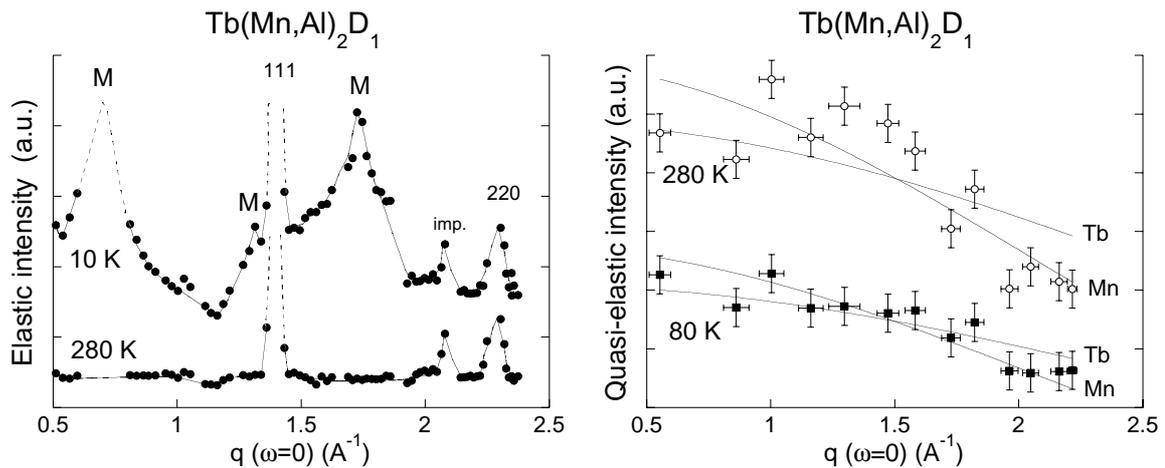


FIG. 4.4 – Intensités intégrées élastique (gauche) et quasi-élastique, somme des contributions 1 et 2 (droite) en fonction du vecteur de diffusion  $q(\omega = 0)$  pour  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$ . Les intensités élastiques ont été obtenues pour chaque détecteur, tandis que pour les intensités quasi-élastiques les signaux de différents détecteurs ont été sommés, les barres d'erreur des abscisses montrent la gamme de regroupement en  $q(\omega = 0)$  pour chaque point. Droite : Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données expérimentales aux facteurs de forme magnétiques au carré des atomes Tb et Mn.

Pour  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , la variation de l'intensité quasi-élastique en fonction de  $q$  (Fig. 4.5 en haut) est voisine de celle observée pour le composé précédent. Nous avons aussi analysé la dépendance en  $q$  des largeurs en énergie  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . Pour les deux largeurs, on n'observe pas de dépendance avec  $q$ , comme on peut le voir sur la figure 4.5 en bas.

Dans la limite haute température de la phase paramagnétique et pour des spins couplés par des interactions proches voisins, la largeur en énergie des fluctuations magnétiques est liée aux valeurs des constantes d'échange ([Marshall71], p. 476). Dans l'approximation moléculaire, la fonction spectrale des fluctuations a une forme intermédiaire entre gaussienne et lorentzienne et son deuxième moment, qui correspond au carré de la largeur en énergie du signal quasi-élastique, est donné par :  $\overline{\omega^2} = (8/3)S(S+1) \sum_i J^2(R_i)(1 - \sin(qR_i)/(qR_i))$ , ( $R_i$  sont les distances entre les  $i^{\text{èmes}}$  proches voisins) pour un échantillon polycristallin. Dans ce modèle, les largeurs en énergie sont indépendantes de la température, ce qui est en accord avec les données

expérimentales obtenues dans la phase paramagnétique. Notons que ce comportement est différent de celui dans les systèmes itinérants, pour lesquels la largeur en énergie augmente linéairement avec la température (comportement Korringa). En considérant seulement des interactions premiers voisins ( $R_1=2.86 \text{ \AA}$ ), la variation avec  $q$  des largeurs en énergie (équation précédente) est montrée dans la Fig. 4.5 en bas. Cette loi est en bon accord avec l'expérience puisqu'elle prédit une faible dépendance des largeurs avec  $q$  au-delà de  $1 \text{ \AA}^{-1}$ , à ceci près que la diminution attendue des largeurs pour les faibles valeurs de  $q$  n'a pas pu être observée.

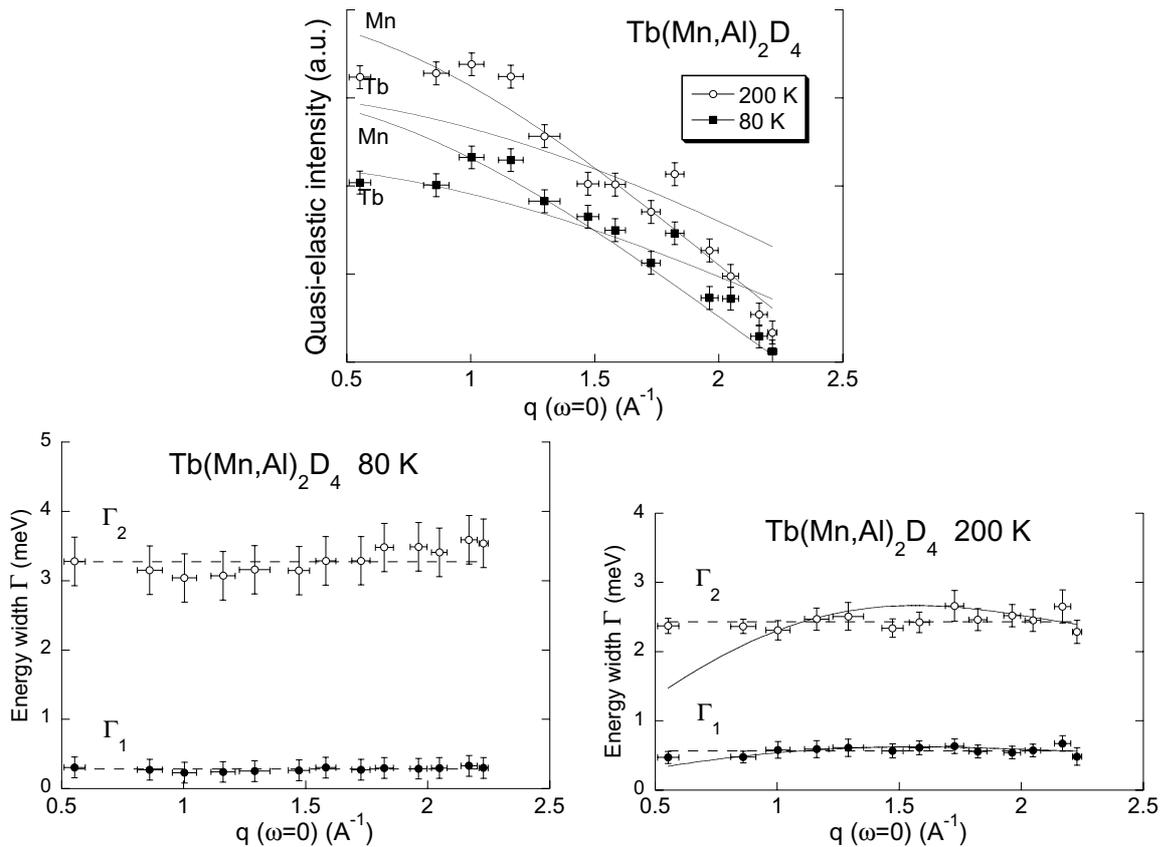


FIG. 4.5 – Intensité quasi-élastique, somme des contributions 1 et 2 (haut) et largeurs en énergie  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  (bas) en fonction du vecteur de diffusion  $q(\omega = 0)$  à 80 K et 200 K pour  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ . Les barres d'erreur des abscisses représentent la gamme de regroupement en  $q(\omega = 0)$  pour chaque point. Les lignes continues, en bas à droite, correspondent à l'ajustement des largeurs avec la loi donnée par [Marshall71] pour les largeurs en énergie (voir texte).

Nous avons fait une calibration en absolu des intensités obtenues, en utilisant comme référence la mesure d'un échantillon connu de vanadium (annexe B). Dans la phase paramagnétique, la calibration de l'intensité quasi-élastique, supposée d'origine magnétique, donne un moment magnétique effectif par formule chimique de  $11.9 \pm 1.8 \mu_B$  pour  $y=4$  et  $11.6 \pm 1.7 \mu_B$  pour  $y=1$  (contribution des moments magnétiques

Tb et Mn d'une formule chimique).

### Résultats obtenus dans $Y(Mn,Al)_2D_4$

Comme pour les composés avec Tb, on observe un signal quasi-élastique, mais dont l'intensité est d'un ordre de grandeur plus faible. Cette contribution devient alors comparable au signal des phonons, ce qui rend l'analyse de ces résultats plus difficile. Comme pour les systèmes avec Tb, pour ajuster l'intensité quasi-élastique il est nécessaire de considérer deux lorentziennes avec des largeurs en énergie différentes.

Les résultats concernant la variation en température des différentes intensités sont montrés dans la Fig. 4.6. La diminution de l'intensité quasi-élastique est à peine visible en dessous de  $T_N$ . L'intensité élastique dans ce composé étant beaucoup plus importante que l'intensité quasi-élastique, l'intensité totale est dominée par la contribution élastique. Ce terme diminue quand la température augmente à cause de l'effet de Debye, ce qui explique la diminution du terme total lorsque la température augmente.

L'analyse des deux signaux quasi-élastiques montre que dans la phase paramagnétique les largeurs en énergie sont du même ordre de grandeur de celles dans les composés avec Tb. La variation en température des deux signaux semble néanmoins présenter une différence importante par rapport aux composés avec terre rare : les deux largeurs diminuent lorsque la température décroît.

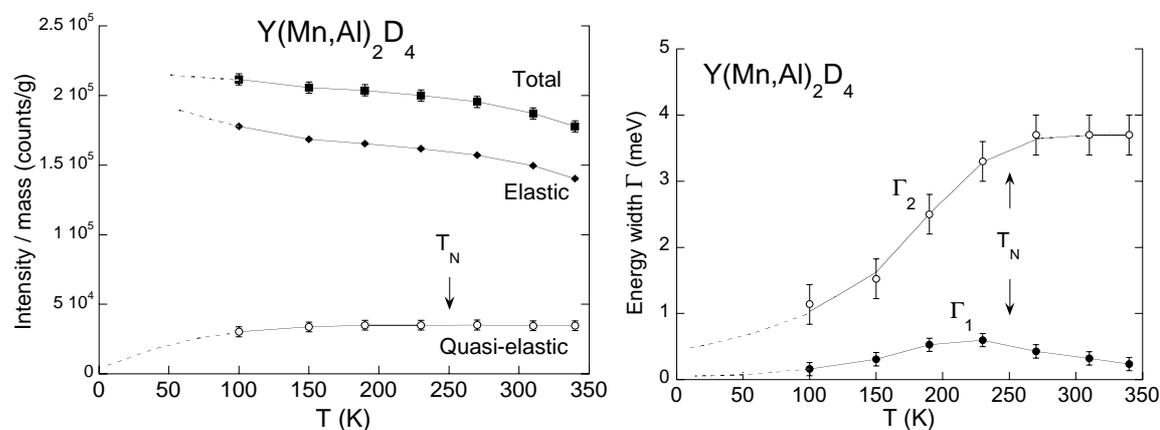


FIG. 4.6 – Intensités intégrées élastique, quasi-élastique et total (gauche) et largeurs en énergie des deux signaux quasi-élastiques (droite) en fonction de la température dans  $Y(Mn_{0.91}Al_{0.09})_2D_4$ . Les intensités correspondent au regroupement des détecteurs entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Avec une calibration en absolu de l'intensité quasi-élastique dans la phase paramagnétique, on obtient un moment magnétique effectif de  $4.0 \pm 0.6 \mu_B$  par formule chimique, ce qui représente un moment par atome Mn de  $2.2 \pm 0.3 \mu_B$ .

### Analyse alternative : distribution de largeurs en énergie

Nous avons fait un autre type d'ajustement en énergie de l'intensité quasi-élastique, en utilisant une fonction de diffusion qui correspond à une distribution plate de largeurs en énergie dans le système,  $D(\Gamma)=1$  pour  $\Gamma'_1 < \Gamma < \Gamma'_2$ .

Pour trouver la fonction de diffusion  $S(q, \omega)$  et en particulier la fonction spectrale  $F(\omega)$ , pour cette distribution de largeurs, on écrit la susceptibilité du système de façon générale [Bernhoeft01] :

$$\chi(\omega) = \int d\Gamma D(\Gamma) \chi(\Gamma; \omega) \quad \text{avec} \quad \chi(\Gamma; \omega) = \frac{u}{\Gamma - i\omega} \quad (4.6)$$

où  $u$  est une constante. La fonction de diffusion  $S(q, \omega)$  est obtenue à partir de la partie imaginaire de cette susceptibilité (4.1). Notons que pour un système avec une seule largeur en énergie caractéristique,  $D_\delta(\Gamma)=\delta(\Gamma - \Gamma_0)$ , on retrouve la loi lorentzienne habituelle.

Pour la distribution plate qui nous intéresse (définie ci-dessus) la fonction de diffusion s'écrit sous la forme habituelle :

$$S(q, \omega) = \frac{\omega}{e^{\omega/kT} - 1} F(\omega) \chi(q) \quad (4.7)$$

où  $\chi(q)$  est la susceptibilité statique. A la différence de l'article de référence [Bernhoeft01], nous avons choisi la valeur de  $u$  de façon à normaliser la fonction spectrale  $F(\omega)$  comme précédemment (4.3). La fonction spectrale s'écrit alors pour la distribution plate :

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\ln(\Gamma'_2) - \ln(\Gamma'_1)} \frac{1}{\omega} \left( \arctan\left(\frac{\omega}{\Gamma'_1}\right) - \arctan\left(\frac{\omega}{\Gamma'_2}\right) \right) \quad (4.8)$$

Lors de l'ajustement du signal quasi-élastique à l'aide de cette fonction de diffusion, les paramètres à ajuster sont les largeurs  $\Gamma'_1$  et  $\Gamma'_2$ , valeurs extrêmes de la distribution de largeurs, et la susceptibilité statique  $\chi$ . Dans la limite ( $\omega \ll kT$ ), l'intensité intégrée du signal quasi-élastique est  $kT\chi$ , comme dans l'analyse précédente.

L'ajustement de l'intensité quasi-élastique avec la nouvelle fonction spectrale  $F(\omega)$  n'est pas aussi satisfaisant que celui avec deux lorentziennes, surtout dans les gammes de température pour lesquelles les deux largeurs  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  étaient les plus différentes. Dans le cas de  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , l'ajustement des données expérimentales avec  $F(\omega)$  est meilleur pour les plus hautes températures (Fig. 4.7), et il diverge (valeurs de largeurs en énergie non physiques) pour les spectres à des températures en dessous de 80 K. Les difficultés dans l'affinement se traduisent aussi par des anomalies dans l'évolution de l'intensité intégrée totale qui n'est pas conservée en fonction de la température (Fig. 4.8 à gauche). Pour  $\text{Y}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , l'ajustement ne marche (valeurs raisonnables des largeurs en énergie) que pour les basses températures (100 K et 150 K), pour lesquelles en outre la contribution due aux phonons est plus faible.

Pour  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , il est quand-même possible d'extraire les valeurs des extrêmes  $\Gamma'_1$  et  $\Gamma'_2$  de la distribution  $D(\Gamma)$  pour une gamme de température limitée. Bien que les barres d'erreur soient importantes, l'évolution en température des extrêmes de

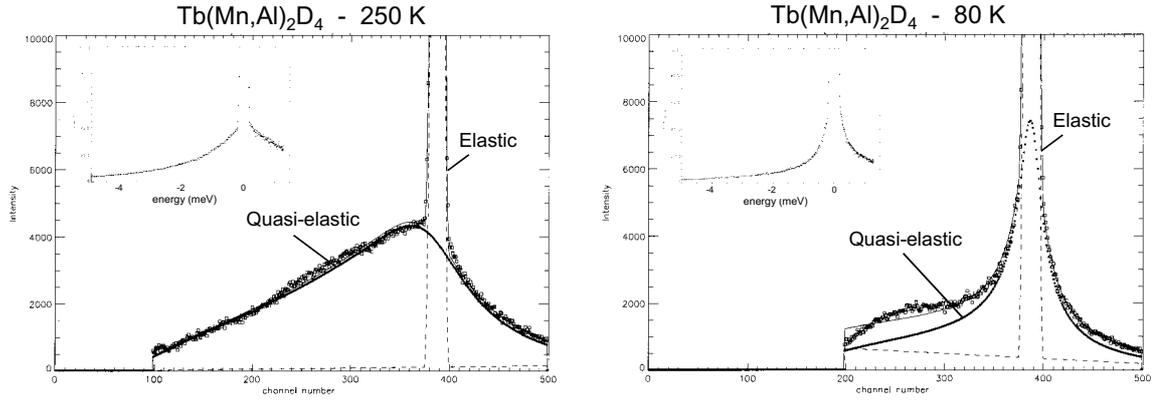


FIG. 4.7 – Spectres de temps de vol obtenu dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$  à 250 K et 80 K montrant en particulier la zone quasi-élastique. Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données expérimentales avec le signal élastique et la contribution quasi-élastique correspondant à une distribution plate de largeurs en énergie ( $D(\Gamma)$ ) entre les extrêmes  $\Gamma'_1$  et  $\Gamma'_2$ . Ces spectres ont été obtenus avec le spectromètre Mibemol pour les détecteurs placés entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.51 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.32 \text{ \AA}^{-1}$ ).

la distribution (Fig. 4.8 à droite) semblent montrer la même évolution que les largeurs en énergie des deux lorentziennes (Fig. 4.3). Pour  $\text{Y}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , la valeur des deux extrêmes de la distribution  $D(\Gamma)$  augmente de 100 K à 150 K (de 0.09 à 0.24, et de 5.8 à 7.1, pour  $\Gamma'_1$  et  $\Gamma'_2$  respectivement).

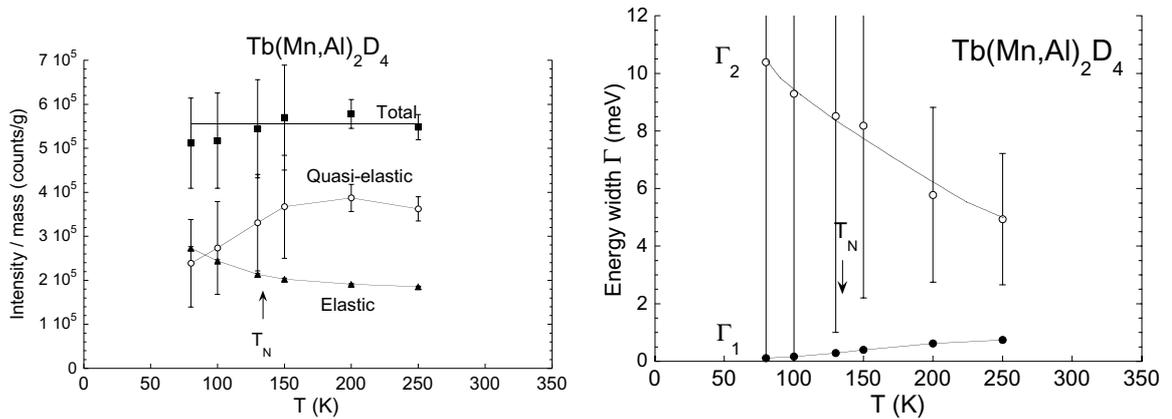


FIG. 4.8 – Intensités intégrées élastique, quasi-élastique et total (gauche) et largeurs en énergie  $\Gamma'_1$  et  $\Gamma'_2$  (droite) en fonction de la température dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ . Les intensités correspondent au regroupement des détecteurs entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ ).

## Interprétation

Nos résultats montrent que la contribution quasi-élastique est d'origine magnétique, cette intensité diminuant de la façon attendue lorsqu'on passe des échantillons avec terre rare à l'échantillon avec Y.

Les températures correspondant au début du transfert de l'intensité quasi-élastique vers l'intensité élastique coïncident avec celles où apparaissent les corrélations vues en diffraction de neutrons. Ceci est très différent des verres de spin classiques où ces deux phénomènes peuvent être déconnectés, et suggère que dans notre cas, la température d'ordre est indépendante du temps caractéristique de la sonde de mesure.

En dessous de  $T_N$ , on retrouve dans le signal élastique les corrélations magnétiques instantanées qui avaient été observées par diffraction de neutrons sur G6-1, technique qui fournit une 'photo' du système. Nos résultats montrent donc que ces corrélations magnétiques sont statiques à l'échelle de la résolution de Mibemol. En ce qui concerne le signal quasi-élastique, il varie avec  $q$  comme le carré d'un facteur de forme magnétique, ce qui indique qu'il s'agit d'un signal magnétique non corrélé.

La construction des corrélations dans le signal élastique se fait donc au profit d'une diminution progressive du signal décorréolé quasi-élastique, observé jusqu'à basse température. Ce dernier se décompose en deux signaux avec des largeurs en énergie différentes.

### 4.1.4 Composés ordonnés $\text{AMn}_2\text{D}_4$ et $\text{AMn}_2\text{H}_4$

Nous avons étudié les composés ordonnés no. 4–6 du tableau 4.1. Deux de ces composés ont de l'hydrogène et non du deutérium, ce qui permet d'étudier la dynamique de ces atomes et l'éventuelle interaction entre les deux cinétiques, celle des atomes d'hydrogène et la dynamique magnétique.

## Résultats obtenus

Dans  $\text{TbMn}_2\text{D}_4$ , on observe à toute température comme pour les composés désordonnés, de l'intensité quasi-élastique. En plus, on voit apparaître une contribution inélastique en dessous de  $T_N$ , que l'on peut voir dans la Fig. 4.9.

Les spectres en dessous de  $T_N$  ont été analysés avec la somme de plusieurs contributions : un signal élastique et deux signaux quasi-élastiques de largeurs en énergie différentes, comme pour les composés désordonnés, et un signal inélastique nouveau ajusté avec une fonction spectrale gaussienne centrée à une énergie non nulle  $E_0$ . Les résultats obtenus sont montrés dans la Fig. 4.10.

L'intensité intégrée inélastique commence par augmenter pour atteindre un maximum, et ensuite diminue lorsque que la température décroît. Les signaux quasi-élastique et inélastique diminuent au profit du pic 'élastique', limité par la résolution en énergie. On remarque que l'intensité totale, somme des composantes élastique, quasi-élastique et inélastique, se conserve dans toute la gamme de température, sauf pour le dernier point à 340 K.

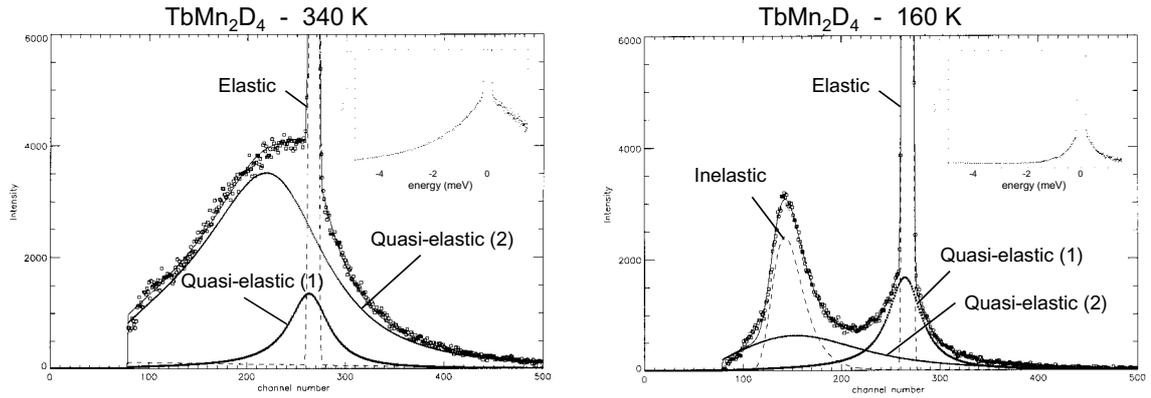


FIG. 4.9 – Spectres de temps de vol obtenus dans  $\text{TbMn}_2\text{D}_4$ , à 340 K et 160 K, montrant en particulier la zone quasi-élastique et inélastique. La ligne continue correspond à l’ajustement des données expérimentales avec le signal élastique, les deux contributions quasi-élastiques de largeur en énergie  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  et le signal inélastique. Ces spectres ont été obtenus avec le spectromètre Mibemol pour les détecteurs placés entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ ).

En ce qui concerne le signal inélastique, la valeur de  $E_0$  est de 5.8 meV à 310 K, puis augmente légèrement lorsque la température décroît, étant de l’ordre de 6.7 meV à 110 K. La largeur de ce signal gaussien est de l’ordre de 2 meV à toute température. On n’observe pas de dépendance de  $E_0$  ou de la largeur en énergie avec le vecteur de propagation.

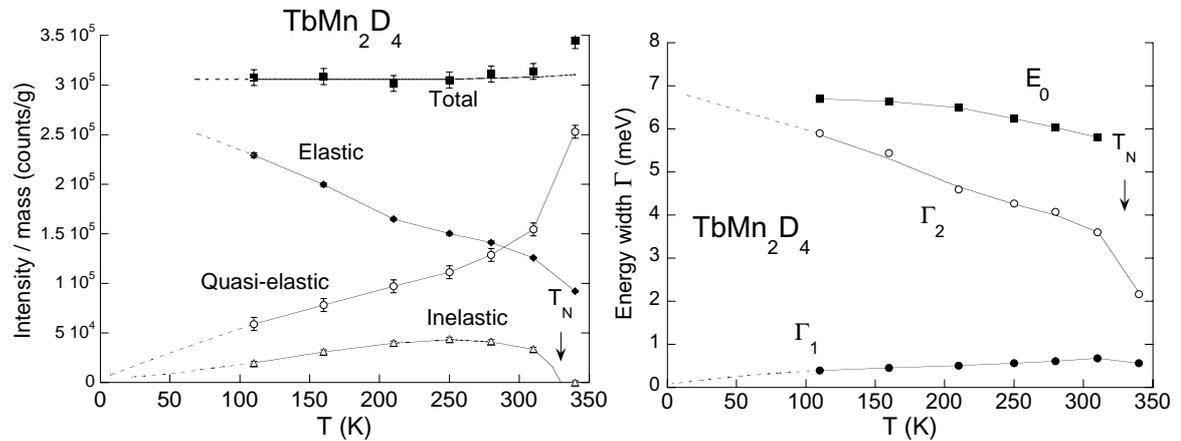


FIG. 4.10 – Intensités intégrées élastique, quasi-élastique, inélastique et total (gauche), énergie  $E_0$  et largeurs en énergie des deux signaux quasi-élastiques (droite) en fonction de la température dans  $\text{TbMn}_2\text{D}_4$ . Les intensités correspondent au regroupement des détecteurs entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Comme précédemment, la contribution quasi-élastique se décompose en deux signaux avec des largeurs en énergie différentes. Ces largeurs sont proches de celles

obtenues pour les composés désordonnés  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  et présentent le même comportement en température ( $\Gamma_1$  diminuant et  $\Gamma_2$  augmentant lorsque la température décroît).

Lorsque le deutérium est substitué par l'hydrogène ( $\text{TbMn}_2\text{H}_4$ ), on n'observe pas de changements qualitatifs dans les spectres mesurés. Aucune nouvelle contribution n'est observée, en plus des signaux quasi-élastiques et inélastique décrits précédemment. On peut voir un spectre, et les principaux résultats dans la Fig. 4.11 : l'évolution des intensités intégrées, des largeurs en énergie et de l'énergie  $E_0$  en fonction de la température. Notons que le signal élastique rapporté à la masse de l'échantillon est beaucoup plus important dans le cas du composé hydrogéné par rapport au composé deutéré.

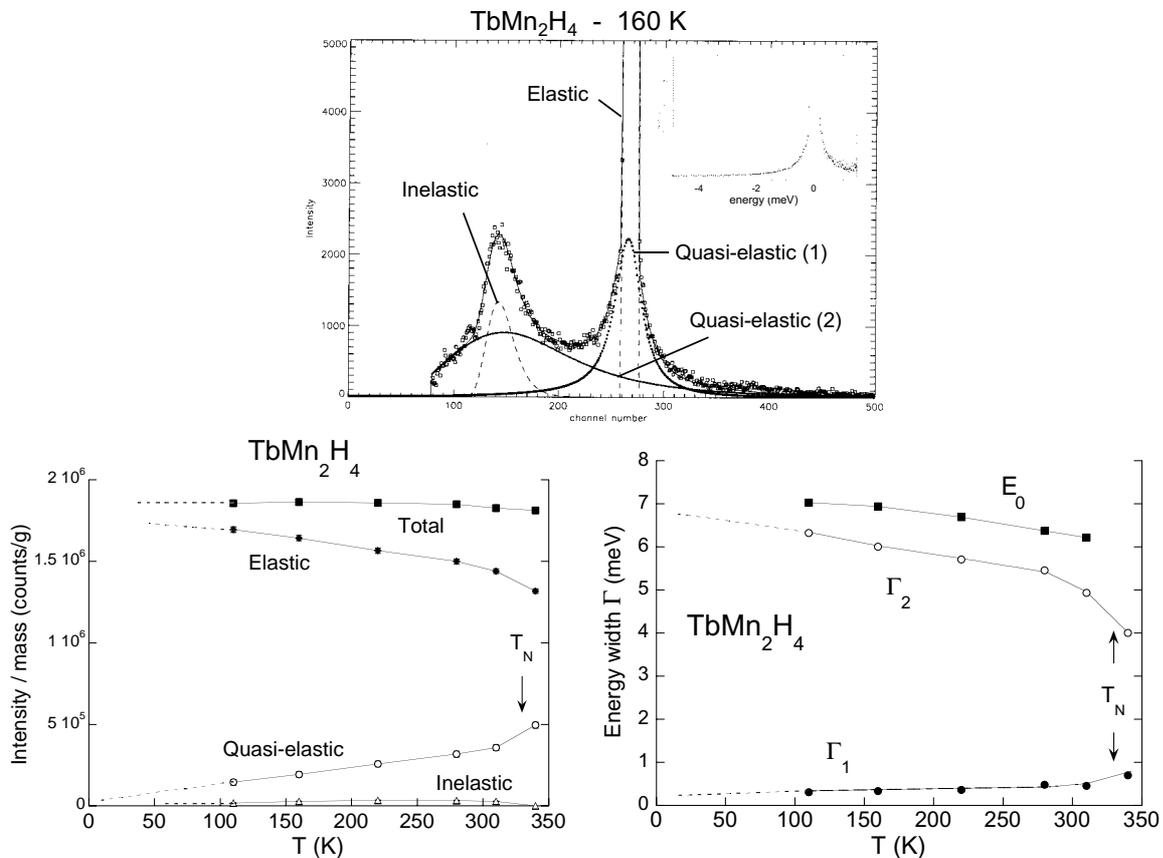


FIG. 4.11 – Spectre de temps de vol obtenu à 160 K, ajusté comme décrit dans la légende de 4.9 (haut), intensités intégrées élastique, quasi-élastique, inélastique et totale (bas à droite), et énergie  $E_0$  et largeurs en énergie des deux signaux quasi-élastiques (bas à droite) en fonction de la température dans  $\text{TbMn}_2\text{H}_4$ . Le spectre et les intensités correspondent au regroupement des détecteurs entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ ).

La dynamique de l'hydrogène n'est donc pas observée dans notre fenêtre d'énergie, ce qui signifie que soit elle est trop lente soit trop rapide. Si la dynamique de l'hydrogène était trop rapide, elle se traduirait par une contribution plate s'ajoutant au bruit

de fond. On n'observe néanmoins pas d'augmentation significative du bruit de fond. On en conclut que, à cette échelle de temps et de température, les configurations de l'hydrogène sont statiques.

L'étude du composé hydrogéné avec Y, plus simple, confirme qu'il n'y a pas de nouvelle contribution lié à la dynamique de l'hydrogène. A la différence des composés ordonnés avec Tb, on ne voit pas apparaître de contribution inélastique à  $T_N$ . Ceci est probablement lié au fait que le moment magnétique est plus faible dans ce composé, cette contribution étant cachée par la contribution des phonons. En ce qui concerne la contribution quasi-élastique, elle est aussi composée de deux lorentziennes (Fig. 4.12). Il est intéressant de remarquer que les largeurs en énergie dans ce composé ont la même dépendance en énergie que dans le composé désordonné avec Y (échantillon no. 3). A la différence des composés avec terre rare, dans les composés où seul le réseau Mn est magnétique les deux largeurs en énergie semblent donc diminuer lorsque la température décroît.

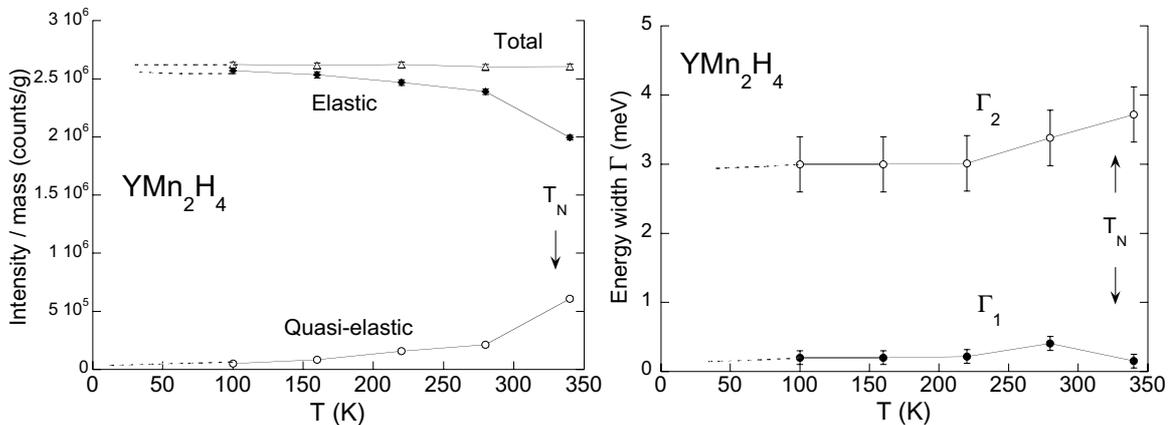


FIG. 4.12 – Intensités intégrées élastique, quasi-élastique et total (gauche) et largeurs en énergie des deux signaux quasi-élastiques (droite) en fonction de la température dans  $YMn_2H_4$ . Les intensités correspondent au regroupement des détecteurs entre  $23.5^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $63.1^\circ$  ( $q(\omega = 0) = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$ ).

### Interprétation qualitative

Dans les composés avec Tb, on voit apparaître un signal inélastique à  $T_N$ , température à laquelle s'établit l'ordre magnétique à longue portée dans ces composés [Goncharenko99]. Ce signal inélastique traduit donc très probablement des excitations de type onde de spin classique, typiques des composés présentant un état magnétique ordonné.

En plus de cette contribution, on retrouve également les excitations caractéristiques des composés désordonnés, ce qui peut paraître surprenant *a priori*. En fait, il faut se rappeler que l'ordre de l'hydrogène n'est pas parfait, puisque certains sites ne sont statistiquement qu'à moitié occupés [Goncharenko97a]. Des expériences de diffraction

de neutrons ont montré que même à  $T < T_N$ , on observe encore de la diffusion diffuse due au désordre de l'hydrogène [Mirebeau98].

La dynamique de l'hydrogène n'est pas visible dans notre fenêtre d'énergie. A l'échelle de temps et de température où on observe les fluctuations de spin, les atomes H sont 'statiques'.

#### 4.1.5 Discussion, comparaison avec les verres de spin

Nos résultats montrent que la dynamique de spin dans les échantillons désordonnés est très différente de celle d'un verre de spin classique. A titre de comparaison, on rappelle brièvement les caractéristiques principales des fluctuations rapides dans les verres de spin : 1) les corrélations apparaissent dans la phase paramagnétique (se traduisant par une modulation en  $q$  de l'intensité quasi-élastique), 2) la longueur de corrélation augmente quand la température décroît et se bloque au voisinage de la température de gel macroscopique  $T_g$ , 3) la variation en température de la largeur en énergie n'est pas forcément monotone : la largeur du signal quasi-élastique commence par décroître avec la température, puis montre un minimum au voisinage de  $T_g$  [Bellouard92]. La présence de ce minimum traduit le passage d'une dynamique de type relaxation à une dynamique d'excitations diffusives, liée au grossissement des amas de spin couplés. A haute température, les amas sont petits, et peuvent relaxer d'une configuration à une autre, car les barrières d'énergies sont faibles. Près de  $T_g$ , les amas ont grossi, les barrières de potentiel sont plus élevées, et on peut observer les excitations diffusives d'amas de spin piégés dans un état métastable.

Dans notre cas, la dynamique de spin des échantillons désordonnés reste très voisine de celle des échantillons ordonnés de référence (sans toutefois montrer les excitations propagatives caractéristiques de l'ordre à longue portée). De plus, les deux types de dynamiques (relaxation et excitations diffusives) peuvent coexister à la même température dans un échantillon donné : c'est le cas des composés Tb.

La contribution quasi-élastique traduit les fluctuations de spin décorrélatées spatialement. Les deux largeurs en énergie différentes, observées dès la phase paramagnétique, suggèrent l'existence de deux forces de couplage, associées à un comportement type *cluster glass* : coexistence de spins fortement couplés, et de spins (plus frustrés) faiblement couplés. Ceci peut s'interpréter en considérant l'influence de l'hydrogène sur les couplages magnétiques.

A l'échelle de temps et de température de ces mesures, les configurations des atomes H sont statiques. En effet, les études faits sur la dynamique des atomes d'hydrogène montrent que celle-ci consiste en une dynamique de basse énergie. Il existe une cinétique lente de diffusion de l'hydrogène, avec des énergies de l'ordre du  $\mu\text{eV}$  [Campbell98]. Notons qu'il existe aussi des excitations vibrationnelles des protons de très haute énergie, de l'ordre de la centaine de  $\text{meV}$  [PB97].

Le fait que les atomes H soient statiques par rapport aux fluctuations magnétiques permet de comprendre qualitativement l'existence des deux couplages  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ , et du comportement 'cluster glass'. En effet, on sait des résultats obtenus par diffraction de

neutrons que la présence d'un atome d'hydrogène proche d'un couple d'atomes magnétiques modifie fortement l'interaction d'échange. L'existence de deux interactions d'échange différentes, avec ou sans H, pourrait indirectement être à l'origine de ces deux énergies caractéristiques différentes  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . Ceci signifie qu'un environnement local d'hydrogène figé induit la formation de 'clusters' magnétiques où il y aura des couplages plus ou moins frustrés.

On pourrait imaginer qu'à une température virtuelle suffisamment haute, la diffusion des atomes H aura un temps caractéristique de l'ordre de celui des fluctuations de spin. Pour les énergies d'activation typiques des hydrures de phases de Laves [Campbell98], l'énergie associée à la cinétique des atomes H devient de l'ordre de la résolution expérimentale de Mibemol pour des températures très supérieures à la température ambiante (de l'ordre du millier de Kelvins). A cette température, les spins verraient un environnement moyenné et on n'aurait alors qu'une seule constante de couplage dans le système.

Quand la température décroît en dessous de  $T_N$ , cette inhomogénéité des couplages peut être à l'origine de comportements différents en température. Dans les composés avec terre rare, ce comportement se manifeste par deux comportements différents en température : la dynamique des spins fortement couplés est de type 'excitation' (ou onde de spin suramortie,  $\Gamma_1$  augmente quand la température décroît), tandis que celle des spins faiblement couplés reste de type diffusif ou relaxationnel ( $\Gamma_2$  diminue car associée à l'inverse d'un temps de relaxation).

En revanche, dans les composés avec yttrium, nos résultats montrent que les deux dynamiques restent de type 'relaxation', les largeurs en énergie  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  diminuant toutes les deux avec la température. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a moins d'atomes magnétiques. Les corrélations sont moins étendues, il est donc plus difficile de propager des excitations.

L'inhomogénéité des couplages et le désordre de l'hydrogène semblent aussi être responsables de comportements particuliers dans les mesures d'aimantation que nous décrivons maintenant.

## 4.2 Aimantation en champ faible

L'aimantation ZFC et FC dans les échantillons désordonnés  $Y(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  et  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  a été mesurée en fonction de la température, sous un champ magnétique constant de 10 G. Les mesures ont été effectuées au SPEC, CEA Saclay dans un magnétomètre à SQUID (voir chapitre 2). Les résultats obtenus sont montrés respectivement dans la Fig. 4.13 et dans la Fig. 4.14.

Pour tous les échantillons, on observe des irréversibilités (les courbes FC et ZFC ne se superposent pas) à partir d'une température qui est supérieure à la température d'ordre  $T_N$  déduite des expériences de diffraction de neutrons (section 3.2). Les composés avec Y montrent une anomalie à  $T_N$  (visible par un petit maximum de la courbe ZFC). Dans les composés avec Tb, on n'observe pas d'anomalie à  $T_N$ . En revanche,

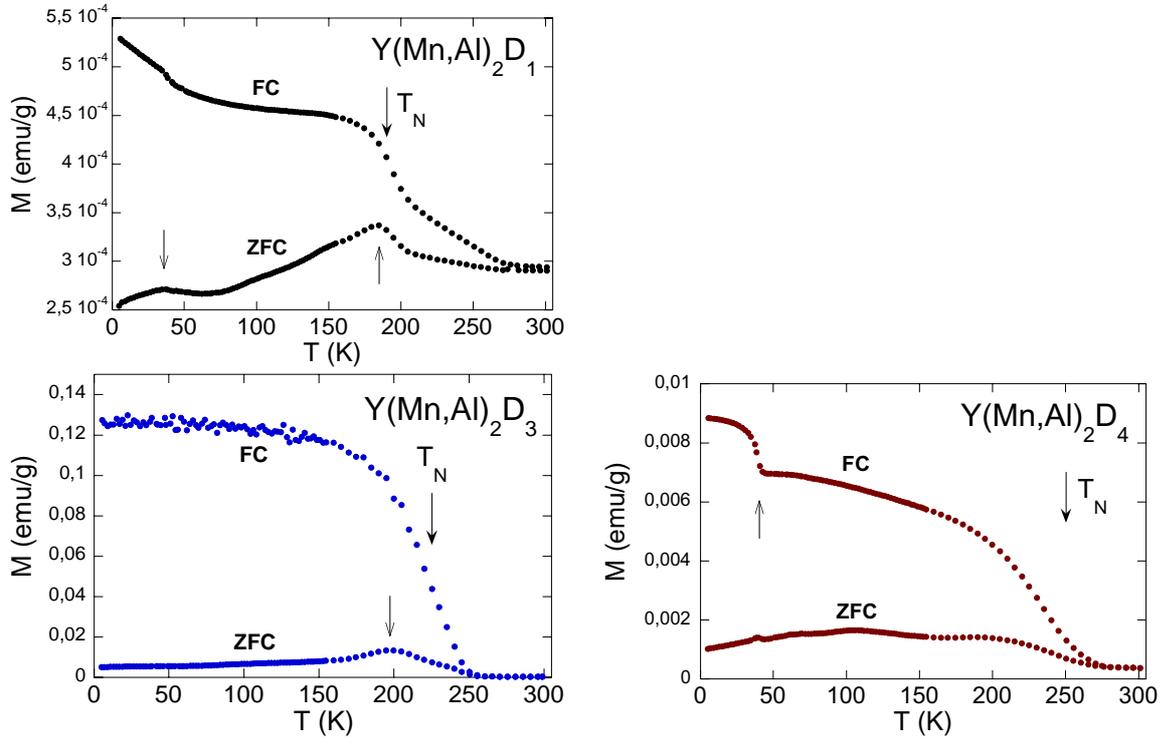


FIG. 4.13 – Variation de l’aimantation dans les composés  $Y(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$  en fonction de la température (au chauffage, après refroidissement hors (ZFC) ou sous (FC) un champ de 10 G).

des anomalies sont observées pour pratiquement tous les composés dans une zone de température beaucoup plus basse (30-40 K).

A titre de comparaison, on rappelle brièvement le comportement attendu pour un superparamagnétique et un verre de spin classique. Prenons l’exemple d’un cas simple, d’un système avec des particules superparamagnétiques de taille bien définie. Le système relaxe entre deux puits de potentiels séparés par une barrière. Le temps de fluctuation  $\tau$  caractéristique du système augmente naturellement lorsque la température décroît (mouvements de plus en plus lents), la température de blocage ( $T_b$ ) étant la température pour laquelle ce temps  $\tau$  devient de l’ordre du temps caractéristique de la mesure  $\tau_m$ . Pour  $T > T_b$  ( $\tau \ll \tau_m$ ), de nombreuses fluctuations ont lieu pendant la mesure, tandis que pour  $\tau \gg \tau_m$  ( $T < T_b$ ) la particule reste dans le même puits de potentiel pendant la mesure et l’état est dit gelé. Dans cette région,  $T < T_b$ , on n’a pas la même aimantation suivant que l’échantillon a été refroidi hors ou sous champ magnétique, ce qui est à l’origine des irréversibilités dans les courbes ZFC et FC. Ceci donne le comportement typique montré dans la Fig. 4.15. On note qu’ici, la barrière de potentiel est fixe, imposée par le volume de la particule, alors que dans un verre de spin archétype, la hauteur de barrière augmente quand la température décroît. Le

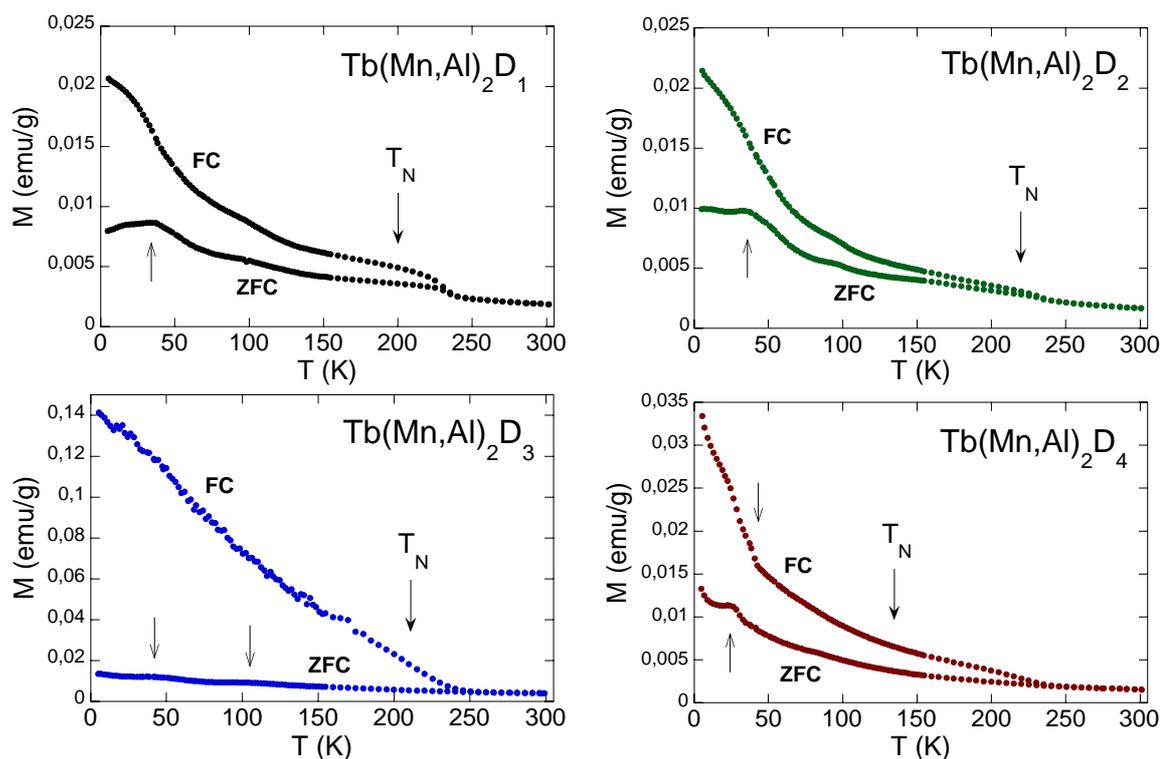


FIG. 4.14 – Variation de l'aimantation dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0,91}\text{Al}_{0,09})_2\text{D}_y$  en fonction de la température (au chauffage, après refroidissement hors (ZFC) ou sous un champ (FC) de 10 G).

comportement qualitatif de l'aimantation statique FC-ZFC reste qualitativement le même, bien que la dépendance en fréquence de la température de blocage  $T_b$  et de la température de gel pour un verre de spin soient différentes [Mydosh93].

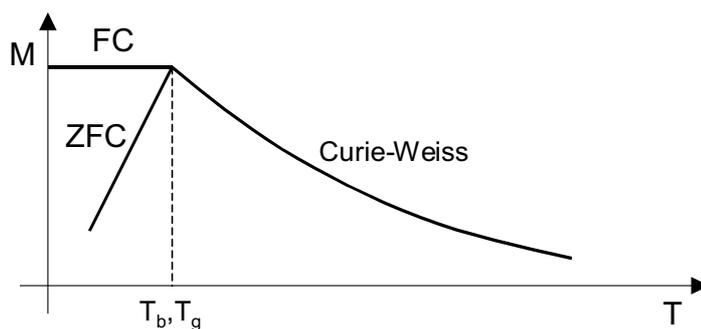


FIG. 4.15 – Variation typique attendue de l'aimantation ZFC et FC, dans un système superparamagnétique ou verre de spin idéal.

Nos échantillons montrent un comportement beaucoup plus complexe que celui de ces cas typiques, avec plusieurs régions caractéristiques. Mis à part les anomalies à

$T_N$ , il rappelle un peu celui d'un superparamagnétique inhomogène (avec plusieurs tailles de particules, et donc une distribution importante de barrières de potentiel). Plus précisément, on peut considérer plusieurs régions :

**a) La région paramagnétique  $T > T_{irr}$**

Dans cette région les courbes FC et ZFC sont confondues. Ici, nous avons ajusté la variation de l'aimantation en fonction de la température ( $T$ ) à l'aide d'une loi de Curie-Weiss :

$$M = \frac{C}{T - \theta_C} H \quad (4.9)$$

où  $H$  est le champ magnétique appliqué,  $C$  la constante de Curie, et  $\theta_C$  la température de Curie-Weiss.  $C$  et  $\theta_C$  sont obtenues lors de l'ajustement.

La constante de Curie peut encore s'écrire :

$$C = \frac{N\mu^2}{3k_B} \quad (4.10)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes (formules chimiques) contenus dans un cristal, de moment magnétique effectif par atome (ou par formule chimique)  $\mu$ .  $k_B$  est la constante de Boltzmann. A partir de la valeur ajustée de  $C$ , et en connaissant la masse de l'échantillon (qui donne accès à  $N$ ), nous avons pu déduire le moment magnétique effectif par formule chimique dans nos composés.

Les courbes ZFC et FC ne se superposent pas dans la gamme de température explorée pour les composés  $Y(Mn,Al)_2D_1$ ,  $Y(Mn,Al)_2D_3$ ,  $Tb(Mn,Al)_2D_3$ , cette analyse n'a donc pas pu être faite pour ces composés. Pour les autres, on montre les résultats obtenus dans le tableau 4.2 et on les compare aux valeurs obtenues par diffusion inélastique de neutrons par temps de vol. Les valeurs obtenues par les deux techniques sont en accord, bien que les valeurs de  $\mu$  obtenues par aimantation dans les composés avec Tb semblent être légèrement inférieures à celle obtenues par diffusion neutronique. Si l'on suppose que dans  $Tb(Mn,Al)_2D_4$  les moments magnétiques au carré Tb et Mn se somment, on peut déduire les moments de la terre rare, pour la concentration en hydrogène  $y=4$ , à partir des résultats obtenus pour  $Y(Mn,Al)_2D_4$ , où seuls les Mn sont magnétiques. On obtient  $\mu_{Tb} = 9.2 \pm 0.6 \mu_B$ , pour les valeurs obtenues par aimanta-

Composé	Moment magnétique ( $\mu$ ) par formule chimique	
	(Aimantation)	(Diffusion de neutrons)
$Y(Mn,Al)_2D_4$	$4.1 \pm 0.2 \mu_B$	$4.0 \pm 0.6 \mu_B$
$Tb(Mn,Al)_2D_4$	$10.1 \pm 0.5 \mu_B$	$11.9 \pm 1.8 \mu_B$
$Tb(Mn,Al)_2D_2$	$9.0 \pm 0.5 \mu_B$	—
$Tb(Mn,Al)_2D_1$	$10.2 \pm 0.5 \mu_B$	$11.6 \pm 1.7 \mu_B$

TAB. 4.2 – Moments magnétiques par formule chimique obtenus dans la phase paramagnétique de ces composés, par aimantation et par diffusion inélastique de temps de vol.

tion, et  $\mu_{Tb} = 11.2 \pm 2.2 \mu_B$ , pour celles obtenues par diffusion inélastique de neutrons, valeurs en accord avec la valeur de l'ion libre pour Tb qui est  $9 \mu_B$ .

**b) L'apparition des irréversibilités vers  $T_{irr} = 250-280$  K**

Ceci montre que certains spins se gèlent dès cette température. L'apparition de ces irréversibilités pourrait correspondre au gel de l'hydrogène à l'échelle du temps caractéristique de la mesure d'aimantation (typiquement 1 seconde, à comparer avec les  $10^{-11}$ s des mesures de diffusion inélastique de neutrons).

**c) La région de  $T_N$**

Dans les composés avec Y, le gel des corrélations statiques vues aux neutrons coïncide avec une forte augmentation de l'aimantation FC et un maximum de la courbe ZFC. Ceci confirme l'existence d'une température indépendante de la fréquence de mesure. Toutefois, on n'observe pas d'effet visible dans les composés avec Tb.

**d) Les anomalies à basse température (30-40 K)**

Dans cette région, nous n'avons pas observé d'anomalies dans les courbes de neutrons (c'est à dire, pas d'évolution de la dynamique, pas de modification de la longueur de corrélation). Le maximum de la courbe ZFC, observé dans la plupart des composés, pourrait s'interpréter comme un gel superparamagnétique d'amas de spin de taille relativement bien définie, à l'échelle du temps de mesure de l'aimantation. Mais le comportement des courbes FC n'est pas classique et montre que des spins continuent de fluctuer jusqu'aux plus basses températures.

Pour les composés avec concentration en hydrogène  $y=3$  (Y ou Tb), on observe une valeur très importante de l'aimantation FC à basse température, ce qui suggère une forte tendance au ferromagnétisme pour cette concentration H. Rappelons que les mesures de diffraction de neutrons dans le système  $Tb(Mn,Al)_2D_y$  (section 3.2) montrent que la composante ferromagnétique est maximale précisément pour la concentration  $y=3$ . Pour  $Y(Mn,Al)_2D_3$ , la courbe FC montre un plateau ferromagnétique, tandis que pour  $Tb(Mn,Al)_2D_3$  l'aimantation augmente continûment lorsque la température décroît, ce qui est probablement lié à une augmentation continue des moments de la terre rare lorsque la température décroît.

On peut faire une analyse quantitative de la valeur du plateau ferromagnétique pour  $Y(Mn,Al)_2D_3$  afin d'estimer quelle est la proportion de matière aimantée. Pour cela, on exprimera le champ interne ( $H_i$ ) de l'échantillon en termes du champ appliqué ( $H_0$ ) et du champ démagnétisant ( $H_d - 4\pi N M$ ), opposé à  $H_0$ .  $N$  est le tenseur des coefficients de champ démagnétisant, que l'on supposera égal à  $1/3$  (cas d'une sphère avec le champ appliqué suivant un axe de symétrie), et  $M$  est l'aimantation exprimée en  $emu/cm^3$ . On obtient en divisant par  $M$ ,  $H_i/M = H_0/M - 4\pi N$ . Dans le cas d'une substance ferromagnétique idéale en champ faible, la susceptibilité interne est infinie et donc  $H_i/M \rightarrow 0$ . Dans ce cas idéal, on obtiendrait  $(M/H_0)_{ideal} = 1/(4\pi N) \sim 0.24$ . A partir de l'aimantation du plateau obtenue expérimentalement, et pour une densité de la poudre maximale (égale à celle d'un cristal), on obtient  $(M/H_0)_{exp} \sim 0.067$ . La quantité maximale de la fraction des moments qui s'orientent suivant le champ est donc seulement d'environ 28%.

### 4.3 Conclusions

Nous avons étudié par diffusion inélastique de neutrons et aimantation en champ faible les fluctuations de spin dans les hydrures de phases de Laves, et avons discuté les résultats en comparaison avec les verres de spin usuels. Le comportement observé est complexe : les mesures d'aimantation et les résultats obtenus aux neutrons sont difficiles à relier, à part pour la phase haute température au-dessus des irréversibilités. Qualitativement, on peut dire que la réponse magnétique de nos composés montre l'existence d'une distribution de largeurs en énergie, qui semble liée au désordre gelé et inhomogène des atomes d'hydrogène aux temps caractéristiques des fluctuations magnétiques. Les résultats montrent aussi que la température à laquelle les corrélations statiques se développent coïncide avec celle mesurée par diffraction de neutrons (corrélations instantanées). Ces caractéristiques différencient nos phases désordonnées des phases type verre de spin, ce qui traduit probablement la nature fondamentalement différente de la frustration dans les deux types de systèmes.

# Chapitre 5

## Dilution Mn/Fe : évolution vers un ordre ferromagnétique non frustré

Nous avons utilisé la substitution Mn/Fe dans le système  $\text{YMn}_2\text{D}_4$  pour changer la nature des interactions et introduire des interactions ferromagnétiques pour lesquelles le réseau pyrochlore ne présente plus de frustration topologique. Rappelons que dans  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ , l'ordre de l'hydrogène induit un ordre antiferromagnétique à longue portée (section 1.3.2), tandis que les composés  $\text{YFe}_2\text{H}_x$  sont ferromagnétiques [PB99a, PB99b]. La finalité de cette étude est de comprendre comment se fait la transition d'un ordre antiferromagnétique dans un réseau frustré vers un ordre ferromagnétique non frustré, et comment change le couplage entre l'hydrogène et l'ordre magnétique lorsqu'on diminue progressivement la frustration topologique dans le réseau pyrochlore. Cette étude pourra aussi permettre de situer nos composés par rapport à des systèmes 'classiques', qui présentent un mélange aléatoire d'interactions magnétiques mais où il n'y a pas de frustration topologique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les principaux résultats, obtenus par diffraction de neutrons, pour l'ensemble des substitutions au Fe étudiées. La deuxième partie concerne les régions proches des extrémités du diagramme de phase, tandis que dans la troisième section, nous détaillons la zone intermédiaire du diagramme de phases : résultats expérimentaux, modèle simplifié permettant d'analyser l'évolution de l'ordre magnétique et discussion.

### 5.1 Diagramme de phases obtenu dans $\text{Y}(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{D}_4$ par diffraction de neutrons

Nous avons étudié les échantillons  $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{D}_{4.3}$  avec  $x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9$  et  $0.95$ . La concentration exacte en deuterium varie entre 4.1 et 4.5.

Les expériences de diffraction de neutrons sur poudre ont été effectuées dans le spectromètre G6-1 (LLB), avec une longueur d'onde incidente de  $4.741\text{\AA}$ .

Le diagramme de phases obtenu dans  $Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2D_{4.3}$  à partir de ces mesures est montré dans la Fig. 5.1.

Pour des faibles concentrations de Fe ( $x < 0.1$ ), on observe la même structure magnétique à longue portée que celle du composé  $YMn_2D_4$ . La mise en ordre magnétique s'accompagne, comme pour le composé non dopé, d'une distorsion rhomboédrique de la cellule unitaire, ce qui indique la formation de la même surstructure ordonnée d'hydrogène.

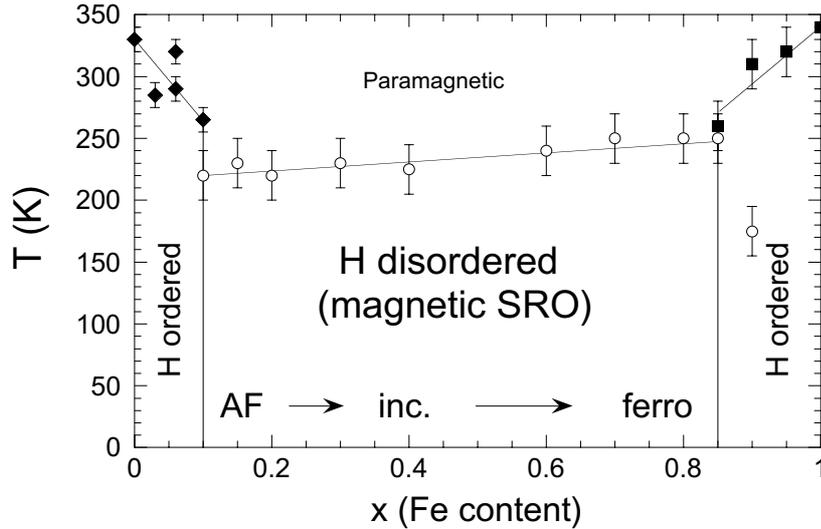


FIG. 5.1 – Diagramme de phases de  $Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2D_{4.3}$ . ‘SRO’ correspond à l’ordre à courte portée (*Short Range Order*), ‘AF’ à antiferromagnétique, ‘inc’ à incommensurable et ‘ferro’ à ferromagnétique. Symboles (◆) pour  $0 < x < 0.1$  : transition magnétostructurale (ordre magnétique à longue portée et distorsion rhomboédrique de la cellule unitaire) ; symboles (○) pour  $0.1 < x < 0.85$  : apparition des corrélations magnétiques à courte portée, pas d’anomalie structurale ; symboles (■) pour  $0.85 < x < 1$  :  $T_S$ , transition structurale liée à la mise en ordre de l’hydrogène, on montre aussi le résultat obtenu pour  $YFe_2D_4$  d’après [PB01]. Pour  $x=0.1$ , les symboles ouvert et fermé correspondent à des échantillons différents, tandis que pour  $x=0.85$  et  $x=0.9$ , ils correspondent à différentes phases présentes dans le même échantillon.

Dans la région intermédiaire ( $0.1 < x < 0.85$ ), l’ordre magnétique est à courte portée et on n’observe plus de distorsion rhomboédrique de la cellule unitaire (la symétrie reste cubique jusqu’à basse température). Ceci suggère que l’hydrogène reste désordonné à toute température, comme pour le composé  $Y(Mn_{1-x}Al_x)_2D_y$  (voir section 3.2). La disparition du caractère longue portée de l’ordre magnétique provoque une diminution de la température d’ordre, comme l’on peut voir en comparant les deux échantillons obtenus pour  $x=0.1$ , l’un ordonné et l’autre désordonné. La valeur de la température d’ordre magnétique augmente ensuite lentement avec la concentration de Fe. L’ordre à courte portée, initialement antiferromagnétique commensurable, devient incommensurable puis ferromagnétique. Cette région du diagramme est détaillée dans la section 5.3.

Au voisinage de l'extrémité du diagramme riche en Fe, on voit apparaître une nouvelle phase : les corrélations magnétiques à courte portée ne sont plus observées et on observe une distorsion de la cellule unitaire en dessous d'une température que nous noterons  $T_S$ . Cette transition structurale est probablement induite par la mise en ordre de l'hydrogène, comme cela a été montré pour  $\text{YFe}_2\text{D}_{4.2}$  [PB01]. Nous discutons cette phase dans la section suivante.

## 5.2 Phases riche en Mn et riche en Fe

Dans les régions du diagramme proches des extrémités riches en Mn ( $x < 0.1$ ) et en Fe ( $x > 0.85$ ), les propriétés structurales et magnétiques sont voisines de celles des composés de référence, respectivement pur Mn et pur Fe.

Dans la gamme de concentrations  $x < 0.1$ , on garde la structure cristalline et magnétique de  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ , mais la température de transition diminue lorsque  $x$  augmente (Fig. 5.1). Ceci indique que dans cette phase le dopage au Fe est équivalent à l'introduction de trous dans le réseau magnétique Mn.

Nous analysons maintenant plus en détail les résultats obtenus pour la phase riche en Fe du diagramme, et faisons une comparaison avec les résultats obtenus pour le composé Fe pur  $\text{YFe}_2\text{D}_{4.2}$ . Notons que cette structure n'est pas une simple structure ferromagnétique. En fait, elle n'est pas complètement élucidée jusqu'à présent [PB01].

L'étude récente de  $\text{YFe}_2\text{D}_{4.2}$  [PB01] montre que la structure cristalline est cubique à haute température, puis devient rhomboédrique à 340 K dû à la mise en ordre des atomes de deutérium. A 320 K, la symétrie de la structure devient monoclinique  $C2/m$ , puis à plus basse température monoclinique  $P2/m$ . Nos résultats pour les composés dopés montrent un comportement proche de celui-ci. La structure cristalline est essentiellement cubique à 350 K puis, en diminuant la température, on observe une distorsion structurale de la cellule unitaire qui ne semble se compléter qu'à 290 K (nous avons noté  $T_S$  la température moyenne de cette transition). Cette distorsion structurale se manifeste (Fig. 5.2) par un dédoublement complexe de la raie structurale 111, et par l'apparition d'une nouvelle raie à  $2\theta = 73^\circ$  qui semble correspondre à la réflexion 200. On attribue cette distorsion structurale à la mise en ordre de l'hydrogène, par analogie avec le composé Fe pur. Nos mesures ne permettent néanmoins pas de distinguer, dans cet intervalle de température, deux transitions structurales distinctes comme pour  $\text{YFe}_2\text{D}_4$  (rhomboédrique et monoclinique  $C2/m$ ).

Le comportement magnétique de nos composés semble aussi être proche de celui du composé Fe pur. Comme pour ce composé [PB01], on observe un pic incommensurable situé à  $d \sim 23.5 \text{ \AA}$  ( $2\theta \sim 11.7^\circ$  pour notre longueur d'onde incidente) dans un intervalle étroit de température autour de 100 K, puis une augmentation de l'intensité 111 lorsque ce pic incommensurable disparaît (Fig. 5.3). Il pourrait s'agir d'un ordre magnétique incommensurable qui se transformerait dans un ordre ferromagnétique à plus basse température.

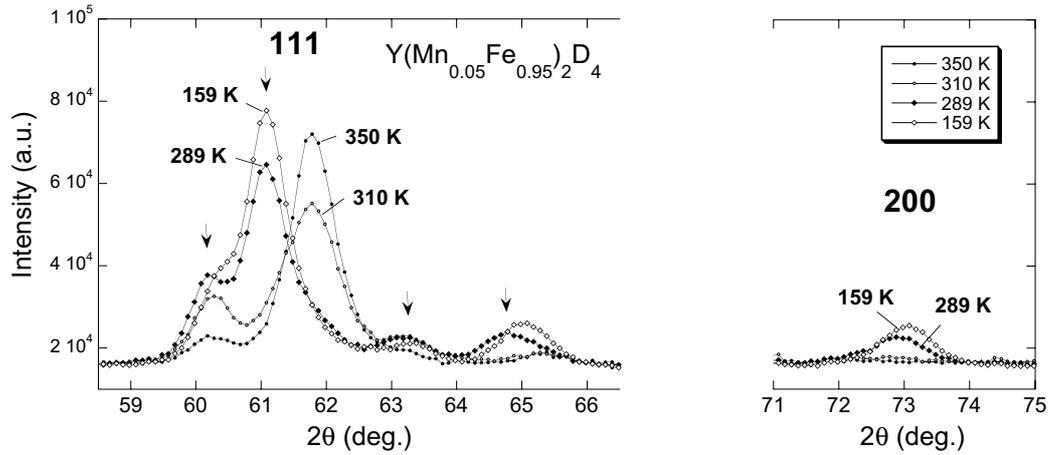


FIG. 5.2 – Spectres de diffraction de neutrons à 350 K, 310 K, 289 K, et 159 K dans  $Y(\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})_2\text{D}_4$ , montrant en particulier les zones des réflexions structurales 111 et 200. Une troisième raie structurale (220) est observée à grand angle, mais son intensité est très faible. Les flèches montrent le dédoublement du pic 111 à 289 K. Les mesures ont été faites sur G6-1 (LLB) avec  $\lambda=4.741 \text{ \AA}$ .

L'étude du composé Fe pur montre en outre l'existence d'une augmentation de volume en dessous de 100 K, correspondant à un saut volumique de  $\sim 0.5\%$  [PB01]. Dans nos composés, nous avons estimé le volume à partir de la position du pic situé à  $\sim 73^\circ$ , en supposant qu'il correspond à la réflexion 200 d'une structure cubique. L'évolution du volume relatif ainsi obtenu est montrée dans la Fig. 5.4 pour  $x=0.95$ . On retrouve la même anomalie volumique que pour le composé Fe pur, également de

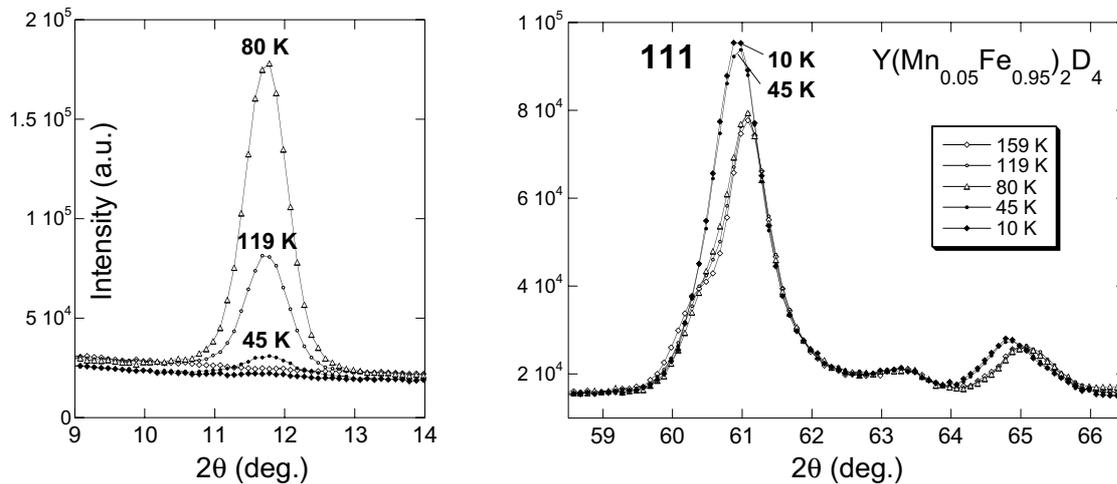


FIG. 5.3 – Spectres de diffraction de neutrons à 159 K, 119 K, 80 K, 45 K et 10 K dans  $Y(\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})_2\text{D}_4$ , montrant en particulier les zones des pics incommensurable et 111. On remarque les différentes échelles dans l'intensité pour les deux zones. Les mesures ont été faites sur G6-1 (LLB) avec  $\lambda=4.741 \text{ \AA}$ .

l'ordre de 0.05%.

Cette anomalie volumique a été attribuée à un ‘collapse’ partiel des moments du Fe au-dessus de la température d’ordre magnétique [PB01]. Ceci s’appuie sur des expériences d’aimantation sous champ fort (Fig. 5.4) qui montrent, pour  $\text{YFe}_2\text{H}_{4.2}$ , une diminution abrupte à 100 K de l’aimantation à saturation, qui ensuite décroît lentement jusqu’à température ambiante. Le comportement de ce composé semble être intermédiaire entre ceux de  $\text{YFe}_2\text{H}_{3.6}$  et de  $\text{YFe}_2\text{H}_5$  : le premier montre un simple comportement ferromagnétique, tandis que dans le deuxième l’aimantation à saturation reste très faible jusqu’à basse température. Cette variation du comportement magnétique avec la concentration d’hydrogène serait due à un remplissage progressif de bandes, le nombre d’électrons introduits dans le système augmentant avec la concentration H. Ceci serait à l’origine d’une forte réduction du moment magnétique du Fe pour la concentration maximale en hydrogène. Ces résultats, et en particulier la nature de cet état faiblement magnétique, observé au-dessus de 100 K dans  $\text{YFe}_2\text{H}_{4.2}$  et pour toute la gamme de températures dans  $\text{YFe}_2\text{H}_5$ , nécessitent encore d’être clarifiés.

En conclusion, nos résultats montrent que la structure cristalline et magnétique des composés substitués dans la phase riche en Fe est proche de celui pour  $\text{YFe}_2\text{D}_{4.2}$  [PB01].

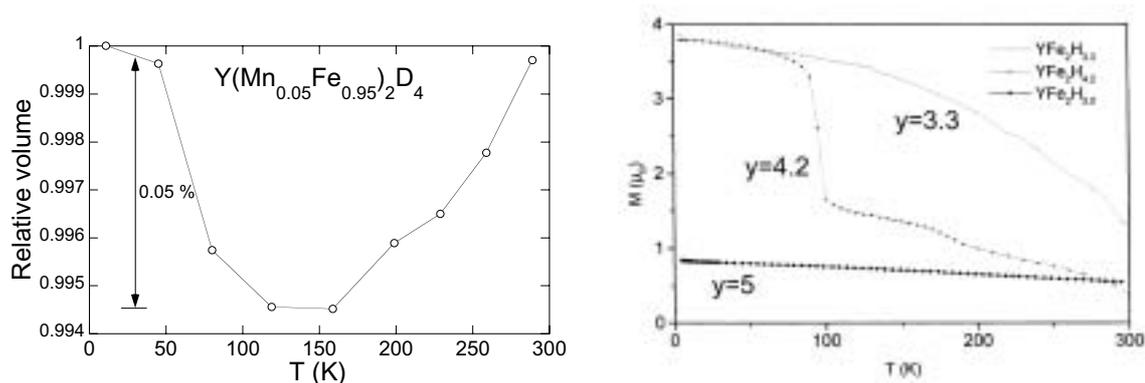


FIG. 5.4 – Gauche : volume relatif dans  $\text{Y}(\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})_2\text{D}_4$  en fonction de la température, estimé à partir de la raie située à  $\sim 73^\circ$  comme décrit dans le texte. Droite : Aimantation sous champ fort ( $H=1.8$  Tesla) en fonction de la température dans les composés  $\text{YFe}_x\text{H}_y$  pour  $y=3.3, 4.2$  et 5. D’après [PB99b].

### 5.3 Phase intermédiaire à courte portée (SRO)

On s’intéresse dans cette section à la région intermédiaire ( $0.1 < x < 0.85$ ), caractérisée par un ordre magnétique à courte portée. Le désordre magnétique observé dans cette phase est induit par le désordre de l’hydrogène, et non pas par la distribution aléatoire d’atomes Fe sur les sites Mn, qui n’a comme effet qu’une faible décroissance de  $T_N$ . Ceci peut être vu en comparant les échantillons avec H ordonné et H désordonné ayant la même concentration d’hydrogène  $x=0.1$ .

### 5.3.1 Résultats expérimentaux

Dans les spectres de diffraction de neutrons, on observe un déplacement progressif des corrélations magnétiques de la position antiferromagnétique vers le centre de zone, lorsque la concentration de Fe augmente (Fig. 5.5). Ceci traduit une évolution très inhabituelle d'un ordre antiferromagnétique vers un ordre ferromagnétique, qui se fait graduellement par le biais d'un ordre incommensurable à courte portée. Rappelons que la température de transition reste à peu près constante au cours de ce changement de type d'ordre (Fig. 5.1).

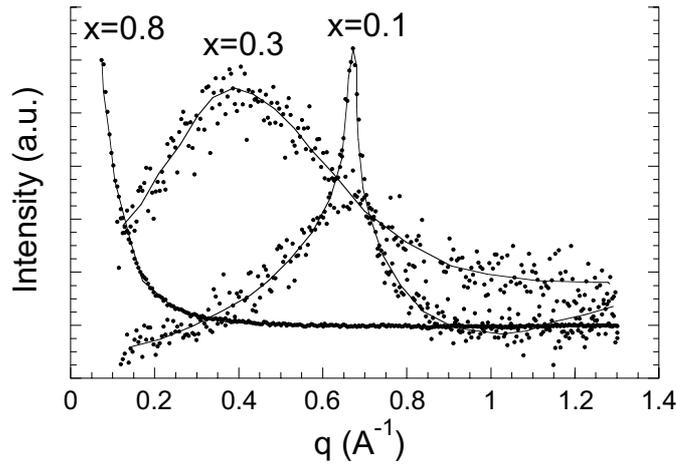


FIG. 5.5 – Spectres expérimentaux pour :  $x=0.1$  (ordre antiferromagnétique),  $x=0.3$  (ordre AF incommensurable) et  $x=0.8$  (ordre ferromagnétique), obtenus par diffraction de neutrons sur G6-1 (LLB) à 11 K.

Nous avons ajusté les spectres expérimentaux avec la loi  $I(q)=C\kappa^3/((q-q_0)^2+\kappa^2)^2$ , où  $q$  est le vecteur de diffusion.  $C$  donne la normalisation à une constante multiplicative près,  $q_0$  est la position centrale du pic, et  $\kappa$  l'élargissement des raies qui donne accès à la longueur de corrélation magnétique  $\xi=2/\kappa$  ( $\xi$  correspond à un diamètre corrélé, voir section 3.2).

Nous avons obtenu le vecteur de propagation ( $\mathbf{k}$ ) à partir de la position centrale du pic  $q_0$ , en supposant  $\mathbf{k}$  parallèle à la direction  $\langle 111 \rangle$  : nous notons  $\mathbf{k}=(k_i, k_i, k_i)$ . Pour une valeur de  $x$  donnée, la valeur de  $k_i$  ne change pas en température. Dans la Fig. 5.6, on montre l'évolution de  $k_i$  avec la concentration de Fe. Pour  $x \leq 0.15$ , le vecteur de propagation est  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  comme pour la phase ordonnée ( $x < 0.1$ ). Pour  $x > 0.15$ , la composante  $k_i$  décroît graduellement lorsque la concentration de Fe augmente et l'ordre devient incommensurable. Pour  $x \geq 0.6$ ,  $q_0$  devient inférieur à la valeur minimale de  $q$  accessible dans nos mesures. On sait seulement que les valeurs de  $k_i$  se situent dans l'intervalle  $0 \leq k_i \lesssim 0.09$ . Pour simplifier, nous avons supposé qu'il s'agit de corrélations ferromagnétiques ( $k_i=0$ ).

La longueur de corrélation magnétique  $\xi$ , obtenue à partir de l'élargissement des raies, est montrée dans la Fig. 5.7 en fonction de la concentration de Fe. Le minimum

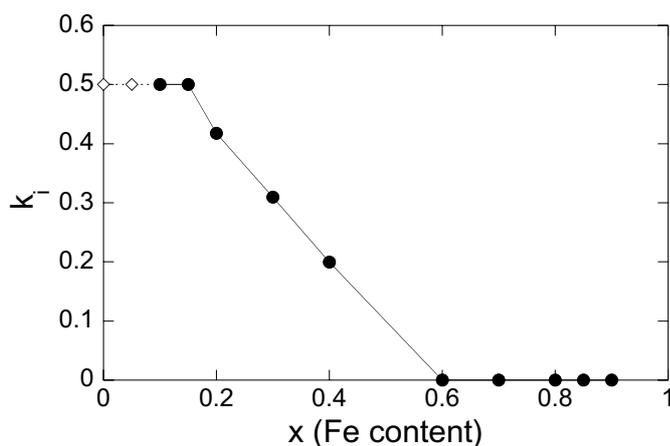


FIG. 5.6 – Composante du vecteur de propagation  $k_i$ ,  $\mathbf{k}=(k_i,k_i,k_i)$ , en fonction de la concentration de Fe, dans la phase ordonnée (◇) et dans la phase SRO (●).

de  $\xi$  est observé pour des concentrations de Fe entre 0.2 et 0.6, qui correspondent à la région où l'ordre magnétique est incommensurable, tandis  $\xi$  atteint sa valeur maximale (30 Å) dans la zone du diagramme riche en Fe où l'ordre est de type ferromagnétique. Notons que dans la gamme  $x < 0.7$ , la longueur de corrélation ne varie pas en température. En revanche, lorsque  $x \geq 0.7$  la longueur de corrélation augmente lorsque la température diminue, ce qui pourrait être lié au caractère ferromagnétique de l'ordre dans cette région du diagramme.

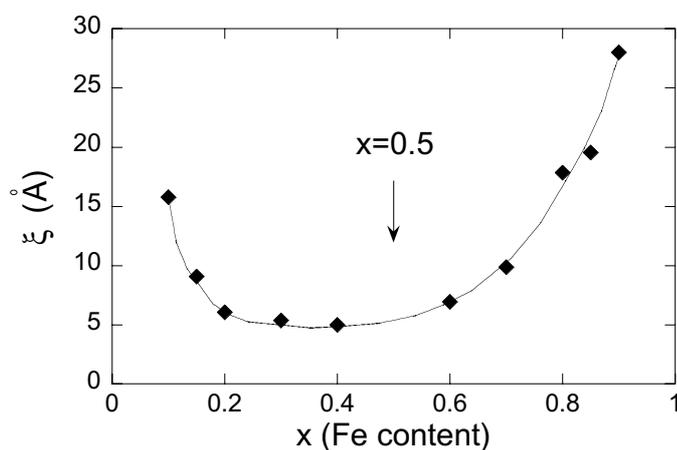


FIG. 5.7 – Longueur de corrélation  $\xi$  à basse température (11 K) en fonction de la concentration de Fe.

### 5.3.2 Modélisation simple

Afin de mieux comprendre l'évolution peu usuelle de l'ordre magnétique dans la région intermédiaire ( $0 < x < 0.85$ ), nous avons développé un modèle simple qui prend en compte la nature différente des interactions premiers voisins Mn-Mn, Mn-Fe et Fe-Fe. Dans ce modèle, l'ingrédient essentiel est l'introduction d'une longueur de corrélation magnétique *finie*, qui traduit le fait que l'ordre de l'hydrogène et donc l'ordre magnétique sont à courte portée. Le modèle permet de calculer l'évolution du vecteur de propagation avec la concentration Fe, pour une longueur de corrélation donnée. Les résultats de ce modèle seront comparés aux données expérimentales.

#### Description du modèle

Le modèle s'inspire de la structure magnétique du composé non dopé  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ , schématisée dans la Fig. 5.8. Notons tout d'abord qu'il existe deux types de plans Mn (111) non équivalents : des plans hexagonaux formés par les sites Mn1 (plans I), et des plans Kagomé plus denses formés par les sites Mn2 (plans II). La proportion Mn1:Mn2 en terme de nombre d'atomes est de 1:3. Ces plans (I et II) sont ferromagnétiques, c'est à dire que dans un plan donné, les moments magnétiques Mn sont alignés ferromagnétiquement. Le long de la direction  $\langle 111 \rangle$ , l'empilement des plans est, de façon alternée, antiferromagnétique (dans les bi-couches I-II) et ferromagnétique (dans les bi-couches II-I). Cette structure est décrite par le vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , et correspond à la périodicité  $+-+--$  le long de la direction  $\langle 111 \rangle$  du bloc formé par deux plans Mn adjacents.

Cette structure découle directement de l'ordre interstitiel des atomes H. En effet, les interactions Mn-Mn, normalement antiferromagnétiques, deviennent ferromagnétiques en présence d'hydrogène. Ceci explique que les plans (111) et la moitié des empilements le long de la direction  $\langle 111 \rangle$  soient ferromagnétiques (voir section 1.3.2).

Que se passe-t-il lorsque l'on substitue certains des atomes Mn par des atomes Fe ( $x > 0$ )? On aura à ce moment une distribution aléatoire d'atomes Fe sur les sites du réseau pyrochlore, la probabilité qu'un certain site soit occupé par un atome Fe étant donné par  $x$ . En terme d'interactions, la présence d'atomes Fe va introduire des interactions ferromagnétiques, comme le montrent les résultats expérimentaux. On peut penser que le système ne sera pas trop affecté, là où les interactions sont déjà ferromagnétiques (par effet de la présence de l'hydrogène). En revanche, les interactions qui sont antiferromagnétiques pour  $x=0$  vont être progressivement remplacées par des interactions ferromagnétiques. La substitution Mn/Fe affecte donc principalement les empilements magnétiques dans les bi-couches I-II, qui sont antiferromagnétiques pour  $x=0$ .

Dans notre modèle, on fait l'hypothèse que les plans (111) et les empilements dans les bi-couches II-I restent ferromagnétiques pour toute la gamme de substitution  $0 < x < 1$ . Dans les bi-couches I-II, en revanche, les empilements peuvent, soit rester antiferromagnétiques (AF), soit devenir ferromagnétiques (ferro), suivant la distribution particulière d'atomes Fe et Mn sur les sites et les interactions magnétiques entre ces

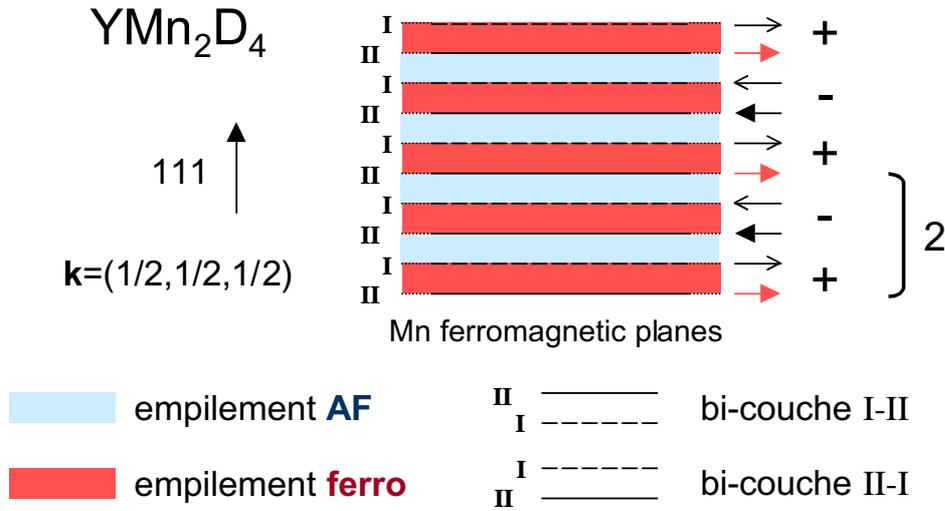


FIG. 5.8 – Schéma de la structure magnétique à longue portée de  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ . Il y a deux types de plans Mn perpendiculaires à  $\langle 111 \rangle$ , plans I et plans II, tous les deux ferromagnétiques. Le long de la direction  $\langle 111 \rangle$  des empilements ferromagnétiques et antiferromagnétiques se succèdent de façon alternée. Les empilements antiferromagnétiques et ferromagnétiques sont respectivement dans les bi-couches I-II et II-I. Le vecteur de propagation de cette structure est  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

atomes. Seules ces deux configurations, AF et ferro, sont permises. Dans le cas limite  $x=0$ , tous les empilements I-II sont AF (structure de  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ ), tandis que pour  $x=1$ , on suppose que tous les empilements I-II deviennent ferro. Le problème maintenant est donc d'analyser le type d'empilement dans les bi-couches I-II pour des concentrations intermédiaires de Fe.

Il faut à ce moment introduire dans le modèle le fait que l'ordre magnétique est à courte portée : ceci est fait en considérant des bi-couches d'étendue spatiale limitée. On introduit une longueur de corrélation  $\xi_p$ , qui correspond à un diamètre dans les plans (111), à l'intérieur duquel les spins sont corrélés. On considère que le comportement magnétique à l'intérieur de ce diamètre  $\xi_p$  est indépendant du reste du système. On montre dans la Fig. 5.9, combien d'atomes dans une bi-couche I-II sont en interaction pour une longueur de corrélation  $\xi_p \sim 7 \text{ \AA}$ .

Pour une bi-couche I-II de diamètre  $\xi_p$  et une distribution quelconque d'atomes Mn et Fe sur les sites, on se donne maintenant les critères pour déterminer laquelle des configurations, AF (A) ou ferro (B), est énergétiquement plus stable. Nous considérons seulement les interactions premiers voisins entre les deux plans (neuf interactions dans le cas de la Fig. 5.9). En prenant pour simplifier  $S_{\text{Mn}}=S_{\text{Fe}}$ , il suffit de connaître le signe de l'intégrale d'échange totale  $J_{\text{tot}}=\sum J_{ij}$ , où i et j sont premiers voisins et appartiennent

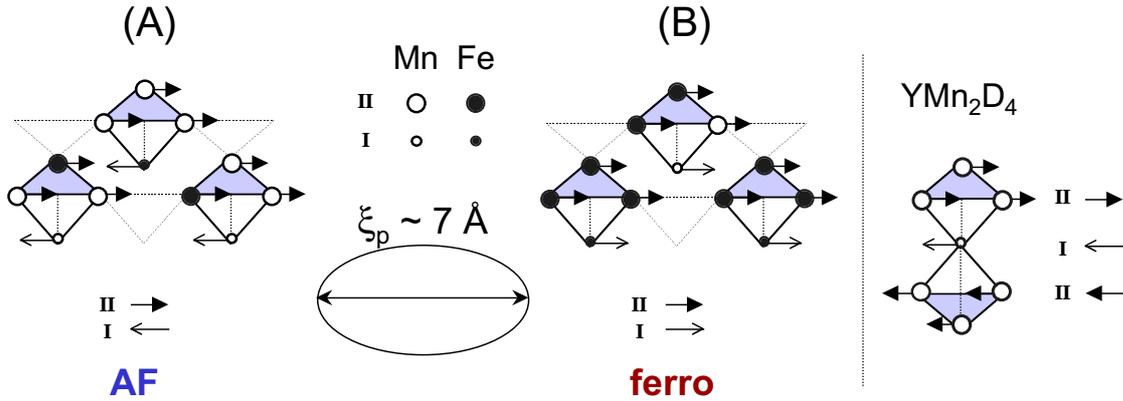


FIG. 5.9 – Schéma en perspective de la bi-couche I-II pour une longueur de corrélation dans les plans  $\xi_p \sim 7 \text{ \AA}$ . Les sites dans le plan supérieur forment le plan type-II et ceux dans le plan inférieur le plan type-I. On montre les deux arrangements permis dans notre modèle : empilement AF (A) ou empilement ferro (B) entre les plans, chaque plan étant contraint à être ferromagnétique. Le système choisit la configuration (A) ou (B) suivant le signe de  $J_{tot}$  (voir texte), où seules les interactions premiers voisins entre les plans sont considérées (neuf interactions dans ce cas). A droite, schéma de la structure magnétique dans  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ , voir la Fig. 1.16.

ment à des plans différents, pour trancher entre les deux configurations. On suppose les intégrales d'échange symétriques  $J_{Mn-Mn} = -1$  (interactions Mn-Mn antiferromagnétiques) et  $J_{Fe-Fe} = 1$  (interactions Fe-Fe ferromagnétiques). Puisqu'on ne connaît pas le signe des interactions Mn-Fe, on considère  $J_{Mn-Fe} = z$ , où  $z$  peut prendre toutes les valeurs entre -1 à 1. Le critère final est : si  $J_{tot} < 0$ , l'empilement dans la bi-couche est antiferromagnétique (A), et si  $J_{tot} > 0$ , l'empilement est ferromagnétique (B).

Pour une concentration de Fe ( $x$ ) donnée, on peut avoir des distributions très diverses d'atomes Mn et Fe sur la bi-couche I-II, qui peuvent correspondre à des empilements de type différent. Pour chaque valeur de  $x$ , il y a donc une certaine probabilité d'avoir un empilement ferro ( $\beta$ ) ou AF ( $1-\beta$ ) dans la bi-couche I-II.

Ces probabilités sont obtenues à l'aide d'un code de simulation, après qu'on ait choisit le nombre de sites en interaction (donc la valeur de  $\xi_p$ ) et la valeur de l'intégrale d'échange Mn-Fe ( $z$ ). Le programme considère un nombre  $N$  très grand de bi-couches I-II de diamètre  $\xi_p$  identiques. Pour chacune, un générateur de nombres aléatoires est utilisé pour simuler la distribution aléatoire d'atomes Fe, avec une probabilité  $x$  sur chaque site. En utilisant les règles données précédemment, le programme décide si chaque empilement est ferro ou AF. La probabilité  $\beta$  est simplement la fraction d'empilements ferromagnétiques obtenue sur les  $N$  bi-couches identiques.

Voici quelques exemples de résultats obtenus pour  $\xi_p \sim 7 \text{ \AA}$  (9 interactions individuelles entre les plans) et  $z=0$  : pour  $x=0$ , on trouve évidemment  $\beta=0$ , tous les empilements I-II restent AF ; pour  $x=0.3$ , 14% de ces empilements deviennent ferro-

magnétiques ( $\beta=0.14$ ); pour  $x=0.6$ , 78% deviennent ferromagnétiques ( $\beta=0.78$ ); et pour  $x=1$  lorsque tous les atomes sont Fe, tous les empilements I-II deviennent ferromagnétiques ( $\beta=1$ ).

A partir de cette proportion de retournement  $\beta$ , on peut obtenir un vecteur de propagation qui peut être directement comparé aux résultats expérimentaux. En faisant une analogie avec la structure ordonnée de  $\text{YMn}_2\text{D}_4$  (voir la Fig. 5.10), on voit que l'on peut associer à une proportion totale d'empilements antiferromagnétiques  $\alpha$  (où  $\alpha$  est simplement égal à  $(1-\beta)/2$ ), un vecteur de propagation  $(\alpha,\alpha,\alpha)$ . Ce vecteur de propagation correspond à l'inverse de la distance moyenne entre les plans AF, un peu comme l'inverse d'une distance moyenne entre défauts. Lorsqu'on s'approche de l'extrémité riche en Fe,  $x \rightarrow 1$ , les empilements AF deviennent très rares, la distance entre deux empilements AF tend vers infinie et donc le vecteur de propagation tend vers  $(0,0,0)$ .

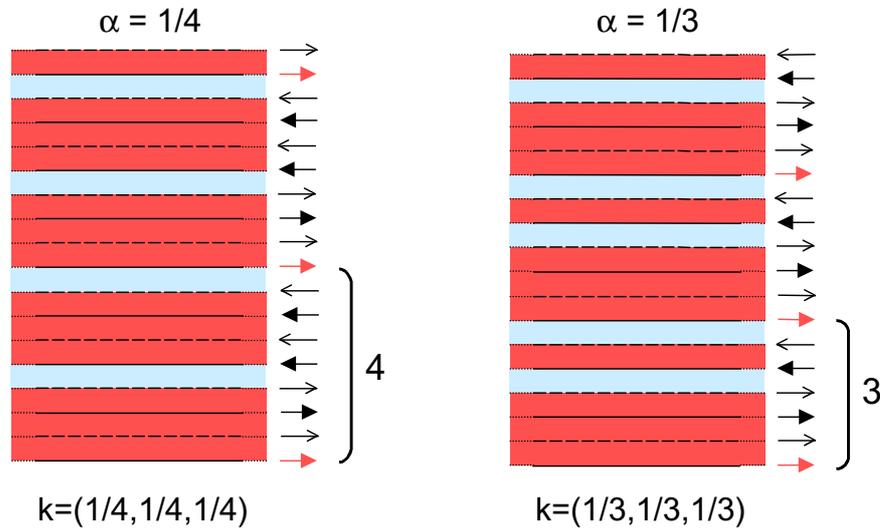


FIG. 5.10 – Analogie avec une structure ordonnée à longue portée de vecteur de propagation parallèle à  $\langle 111 \rangle$  : le vecteur de propagation, ou la périodicité de la structure magnétique, peut être associé à la proportion de plans AF dans le système ( $\alpha$ ). On obtient ainsi le vecteur de propagation donné par  $(\alpha,\alpha,\alpha)$ .

### Résultats et interprétation

On peut maintenant comparer l'évolution des vecteurs de propagation calculé  $(\alpha,\alpha,\alpha)$  et expérimental  $(k_i,k_i,k_i)$  avec la concentration de Fe.

Pour  $\xi_p \sim 7 \text{ \AA}$ , on voit dans la Fig. 5.11 que la courbe calculée a la même allure de l'évolution expérimentale : on obtient une diminution progressive du vecteur de propagation en fonction de  $x$ . La position exacte de la courbe calculée est dictée par

les valeurs relatives des intégrales d'échange. Pour des intégrales d'échange  $J_{Mn-Mn}$  et  $J_{Fe-Fe}$  égales et opposés, on peut faire coïncider la courbe calculée avec les points expérimentaux en choisissant  $z=0.7$  (interaction Mn-Fe ferromagnétique, moins forte de l'interaction Fe-Fe d'un facteur 0.7). On obtient un très bon accord pour la zone 0.2–0.4 où la valeur imposée de  $\xi_p \sim 7 \text{ \AA}$  est très proche de la valeur expérimentale  $\xi$  (Fig. 5.7).

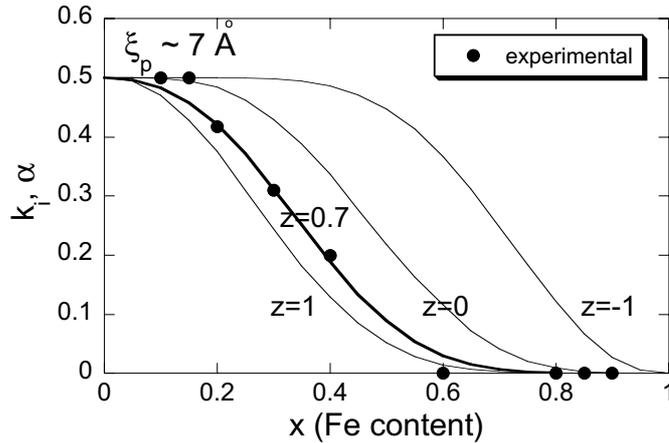


FIG. 5.11 – Symboles (●) : composante  $k_i$  du vecteur de propagation obtenu expérimentalement dans la zone SRO de  $Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2D_4$  ( $0.1 < x < 0.85$ ) (Fig. 5.6) ; lignes continues : composante  $\alpha$  du vecteur de propagation calculé ( $\alpha, \alpha, \alpha$ ) en fonction de  $x$  pour différentes valeurs de la constante de couplage  $z = J_{Mn-Fe}$  et pour  $\xi_p \sim 7 \text{ \AA}$  (9 interactions entre les plans I et II) comme dans le cas de la Fig. 5.9.

Nous avons répété le même calcul mais en prenant un diamètre corrélé plus important :  $\xi_p \sim 15 \text{ \AA}$ , qui correspond à 36 interactions entre les plans I et II. Comme on peut le voir dans la Fig. 5.12, l'évolution devient plus abrupte par rapport à celle calculée avec  $\xi_p \sim 7 \text{ \AA}$  (Fig. 5.11). L'accord avec les résultats expérimentaux est pire pour la zone 0.2–0.4, mais il est meilleur pour  $x=0.1$  et 0.15, où la longueur de corrélation expérimentale  $\xi$  est plus élevée et voisine de  $\xi_p$ .

Au fur et mesure que l'on augmente la valeur de  $\xi_p$  (ce qui correspond à augmenter le nombre d'interactions magnétiques entre les plans I et II), nos calculs montrent que la transition devient de plus en plus abrupte (Fig. 5.13). Dans la limite de l'ordre à longue portée ( $\xi \rightarrow \infty$ ), on s'attend donc à retrouver une transition du premier ordre entre  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et  $(0,0,0)$ . En effet, dans le cas d'une bi-couche infinie, le nombre d'interactions entre les plans est tellement important, que la moyenne sur les interactions, et donc le signe de  $J_{total}$ , sont identiques pour toutes les bi-couches I-II : soient tous les empilements restent antiferromagnétiques, soient tous deviennent ferromagnétiques. Il y aura donc une concentration critique  $x_{crit}$ , déterminée par les valeurs des intégrales d'échange du système, au-dessus de laquelle le système bascule de  $\mathbf{k}=(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  vers  $\mathbf{k}=(0,0,0)$ .

**Notre modèle montre donc qu'une évolution progressive du type d'ordre magnétique n'est possible que grâce au caractère à courte portée des**

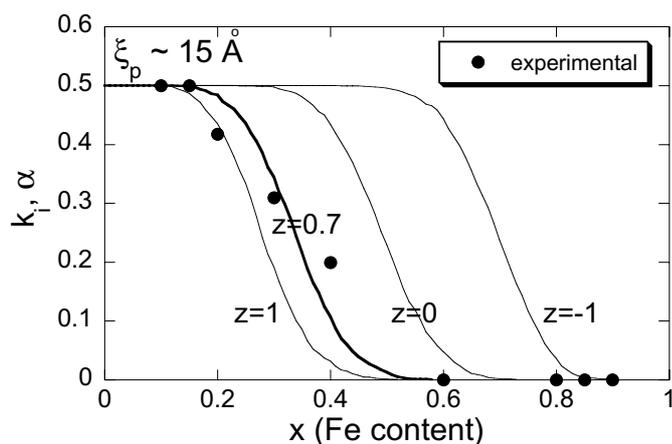


FIG. 5.12 – Même que pour la Fig. 5.11, mais les courbes sont calculées pour  $\xi_p \sim 15 \text{ \AA}$  (36 interactions entre les plans I et II).

**corrélations magnétiques.** En effet, un ordre à courte portée signifie que le système a moins de contraintes, puisqu'il est formé par des groupes d'atomes qui se comportent de façon indépendante. Le système peut donc 'mieux' réagir à des perturbations, telles qu'un mélange aléatoire d'interactions magnétiques de signe contraire, par une évolution graduelle. Notons aussi qu'en utilisant dans notre modèle les valeurs des longueurs de corrélation expérimentales ( $\xi_p \sim \xi$ ), on reproduit bien le comportement expérimental dans toute la région SRO.

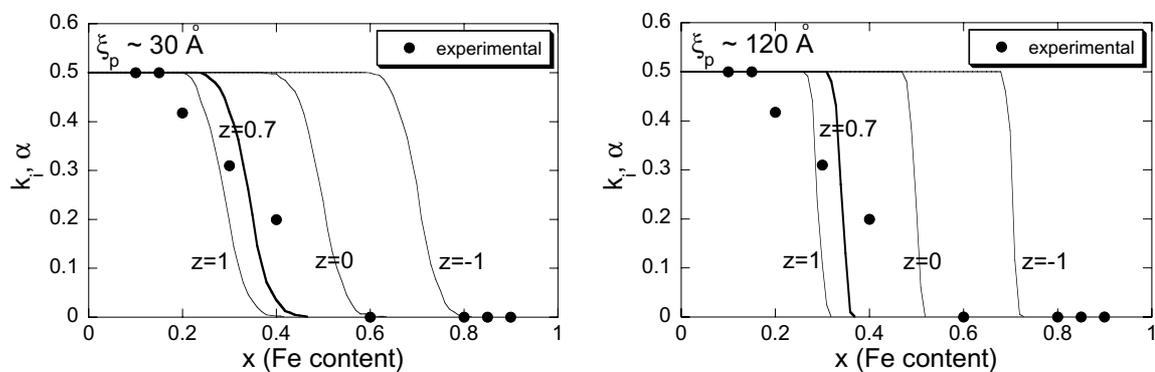


FIG. 5.13 – Même que pour la Fig. 5.11, mais les courbes sont calculées pour  $\xi_p \sim 30 \text{ \AA}$  (150 interactions entre les plans I et II) à gauche, et  $\xi_p \sim 120 \text{ \AA}$  (2400 interactions entre les plans I et II) à droite.

### 5.3.3 Discussion

Entre les deux phases ordonnées, on obtient une région intermédiaire ( $0.1 < x < 0.85$ ), où le désordre de l'hydrogène induit un ordre magnétique à courte portée. Cette phase présente un comportement magnétique très particulier : lorsque la concentration de

Fe augmente, le système évolue graduellement d'un état antiferromagnétique vers un état ferromagnétique, l'ordre magnétique étant AF incommensurable pour  $x=0.2$ ,  $0.3$  et  $0.4$ .

Il est intéressant de remarquer le comportement de la longueur de corrélation  $\xi$  en fonction de la concentration de Fe dans cette région (Fig. 5.7). On observe une asymétrie dans l'évolution de  $\xi$  par rapport au point intermédiaire  $x=0.5$  : à partir de ce point,  $\xi$  augmente plus rapidement avec la concentration de Fe qu'avec la concentration de Mn. Ceci est probablement lié à la nature différente du magnétisme dans les extrémités riche en Mn et riche en Fe du diagramme. Dans la zone riche en Mn, les interactions sont antiferromagnétiques et le réseau pyrochlore est donc topologiquement frustré. En conséquence, le désordre de l'hydrogène affecte fortement le magnétisme, induisant des structures magnétiques avec des très courtes longueurs de corrélation. En revanche, dans la partie riche en Fe du diagramme, la frustration topologique est réduite puisque les interactions ferromagnétiques sont dominantes. Ceci explique que des structures magnétiques avec des longueurs de corrélation  $\xi$  plus importants puissent être observées. Si cet état avec l'hydrogène désordonné pouvait être prolongé jusqu'au bout du diagramme, on trouverait peut-être que la longueur de corrélation magnétique tend vers l'infini lorsque  $x \rightarrow 1$ . En effet, l'influence de l'hydrogène sur les interactions magnétiques, et donc l'influence de l'ordre H sur l'ordre magnétique, doivent considérablement diminuer lorsque les interactions magnétiques sont ferromagnétiques et qu'il n'y a plus de frustration topologique.

Nous avons développé un modèle numérique pour simuler l'évolution du type d'ordre magnétique dans cette région intermédiaire. Ce modèle est très simplifié, puisqu'il fait plusieurs hypothèses comme celle de supposer que les plans (111) restent ferromagnétiques indépendamment de la substitution Mn/Fe, ou celle d'associer un vecteur de propagation à une moyenne sur les empilements antiferromagnétiques du système. Cependant, ce modèle a l'avantage d'introduire directement l'existence d'une longueur de corrélation finie, permettant de comprendre les propriétés magnétiques, et en particulier l'ordre incommensurable, comme résultant d'une moyenne sur le comportement de groupes d'atomes décorrélés les uns des autres. Notons qu'il existe d'autres modèles, tel que le modèle de [Herpin61], qui traitent l'incommensurabilité magnétique. Dans ce modèle, l'ordre incommensurable correspond à un empilement des moments en hélice le long d'une direction donnée. Cet arrangement est énergétiquement stable pour des interactions premiers voisins et seconds voisins de signe contraire obéissant à certaines conditions. Ce modèle est néanmoins difficilement applicable à notre cas puisqu'il suppose d'avoir des interactions seconds voisins du même ordre de grandeur que les interactions premiers voisins, ce qui n'est pas le cas dans notre système ; de plus, ce modèle en hélice est plus adapté à des structures magnétiques à longue portée. Nous avons pour cela préféré utiliser le modèle 'courte portée' décrit précédemment.

Ce modèle 'courte portée' reproduit très bien l'évolution du vecteur de propagation lorsque l'on simule la compétition d'interactions avec des interactions Mn-Mn et Fe-Fe de signe contraire, et que l'on prend dans notre modèle les valeurs de la longueur de cor-

relation magnétique  $\xi$  obtenues expérimentalement. Ce modèle montre que le caractère très ‘doux’ de la transition magnétique AF $\rightarrow$ ferro découle directement de l’existence de corrélations magnétiques à courte portée. L’ordre incommensurable résulte dans ce modèle d’une moyenne sur les ‘défauts’ antiferromagnétiques du système.

Il faut remarquer le comportement très original de nos composés par rapport à d’autres systèmes, où l’on obtient aussi une évolution de l’antiferromagnétisme vers le ferromagnétisme en variant la proportion des espèces magnétiques, mais où il n’y a pas de frustration topologique (par exemple,  $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$  [Shiga85] ou  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$  [Menshikov94]). Dans ces composés, un comportement intermédiaire type verre de spin n’est en général observé que dans une petite gamme de concentrations, les températures d’ordre étant un ordre de grandeur plus faible que celles dans les extrémités du diagramme. Dans les hydrures de phases de Laves, par contre, la région de l’ordre à courte portée est beaucoup plus large en terme de gamme de concentrations, et les températures sont voisines de celles des extrémités riches en Mn et Fe du diagramme. Ces deux aspects sont probablement liés : le fait que l’ordre à courte portée puisse apparaître dès de très faibles concentrations de Fe ( $x\sim 0.15$ ), explique probablement que l’on puisse garder une température d’ordre magnétique relativement élevée ( $>200$  K) dans toute la région intermédiaire.

Ceci serait possible grâce à la forte interaction entre le réseau chimique de l’hydrogène et le type d’ordre magnétique dans le réseau topologiquement frustré du manganèse. Le système utiliserait le désordre de l’hydrogène pour avoir un ordre magnétique à courte portée très tôt dans le diagramme de phases, et ainsi s’adapter à la compétition d’interactions par une variation progressive de la structure magnétique moyenne, tout en gardant une valeur élevée de la température d’ordre. Ceci pose naturellement la question de savoir si le désordre de l’hydrogène, qui apparaît précisément dans la zone intermédiaire du diagramme, est induit par la compétition entre les différentes interactions (puisque le désordre magnétique aide le système à gérer le mélange d’interactions), ou si le désordre H est simplement une conséquence du désordre chimique Mn/Fe sur les sites du réseau pyrochlore. L’étude d’autres systèmes similaires, hydrures d’intermétalliques avec un mélange d’interactions de signe différent, pourrait permettre de donner une réponse à cette question. En tout cas, cette étude met en évidence l’originalité des systèmes présentant une frustration topologique, et leur grande sensibilité à toute perturbation (ici le désordre de l’hydrogène) qui puisse les aider à choisir l’état fondamental parmi le grand nombre de configurations quasi-dégénérées.

## 5.4 Conclusions

Nous avons étudié par diffraction de neutrons l’influence de la substitution Mn/Fe sur la structure cristalline et magnétique des hydrures  $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{H}_{4.3}$ . Ceci nous a permis de caractériser avec précision le diagramme de phases de ce système. Pour  $x<0.1$ , nous avons observé le même ordre antiferromagnétique à longue portée que pour  $\text{YMn}_2\text{D}_4$ , ordre induit par la mise en ordre de l’hydrogène. Dans l’autre extrémité

du diagramme, pour  $x > 0.85$ , les structures cristalline et magnétique sont voisines de celles pour le composé  $\text{YFe}_2\text{H}_{4.2}$  [PB01]. La région intermédiaire ( $0.1 < x < 0.85$ ) est particulièrement intéressante. Ici, le désordre de l'hydrogène induit un ordre magnétique à courte portée, qui évolue graduellement d'un ordre antiferromagnétique vers un ordre ferromagnétique par le biais d'un ordre incommensurable. Ce comportement a été modélisé par des simulations où des ions de Fe sont introduits de façon aléatoire dans les sites du sous-réseau Mn, la structure magnétique étant déterminée par la compétition entre interactions Mn-Mn, Mn-Fe et Fe-Fe, dans un système avec des corrélations à courte portée.

## Chapitre 6

# Etude sous pression : vers l'instabilité magnétique du Mn

La pression, seul moyen *direct* de varier les distances interatomiques, peut avoir des effets énormes sur les propriétés magnétiques des composés  $\text{RMn}_2$  et leurs hydrures. En effet, les deux types de magnétisme présents dans ces systèmes ont des dépendances très différentes par rapport aux distances interatomiques : les moments intrinsèques Mn disparaissent en dessous d'une certaine distance critique, tandis que les moments de la terre rare restent stables pour les mêmes variations de paramètre de maille. En conséquence, sous pression, l'équilibre énergétique entre le magnétisme topologiquement frustré du manganèse et celui non frustré de la terre rare peut être fortement modifié.

Dans les études présentées dans ce chapitre, nous avons ainsi utilisé la pression pour déstabiliser le magnétisme du manganèse et visualiser les rôles respectifs de ces deux sous-réseaux magnétiques. Nous nous sommes intéressés à deux types de systèmes :  $\text{GdMn}_2$  et les hydrures  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ . Dans le premier, la distance interatomique Mn-Mn est juste au-dessus de la distance critique  $d_c$ , tandis que dans les hydrures, l'introduction d'atomes H dilate le réseau et éloigne ainsi le système du seuil d'instabilité magnétique (Fig. 6.1).

Dans  $\text{GdMn}_2$ , les études précédentes montraient un comportement très complexe, caractérisé par deux anomalies magnétiques à des températures différentes, dont la nature n'avait pas été clarifiée jusqu'à présent. En ce qui concerne  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , les résultats à pression ambiante prouvent que l'ordre magnétique est fortement influencé par le dopage en hydrogène. En découplant les deux réseaux magnétiques R et Mn par la pression, on peut espérer obtenir des informations supplémentaires permettant, dans  $\text{GdMn}_2$ , de comprendre les types d'ordre magnétique associés aux températures caractéristiques de ce composé et, dans les hydrures, de mieux cerner l'origine du couplage magnéto-structural H-ordre magnétique dans les hydrures.

Nous nous proposons d'étudier le comportement sous pression de ces composés par diffraction de neutrons : cette technique constitue le meilleur moyen d'observer au niveau microscopique les changements induits par la pression sur l'ordre magnétique.

Cette étude sera complétée par des mesures de diffraction rayons X haute résolution, qui permettront d'obtenir des informations détaillées sur l'évolution de la structure cristalline sous pression.

Les expériences de diffraction de neutrons ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), en utilisant le spectromètre de poudre G6-1 dans sa configuration spéciale pression, tandis que les mesures de diffraction de rayons X sous pression ont été effectuées sur la ligne ID30, à l'ESRF (voir chapitre 2).

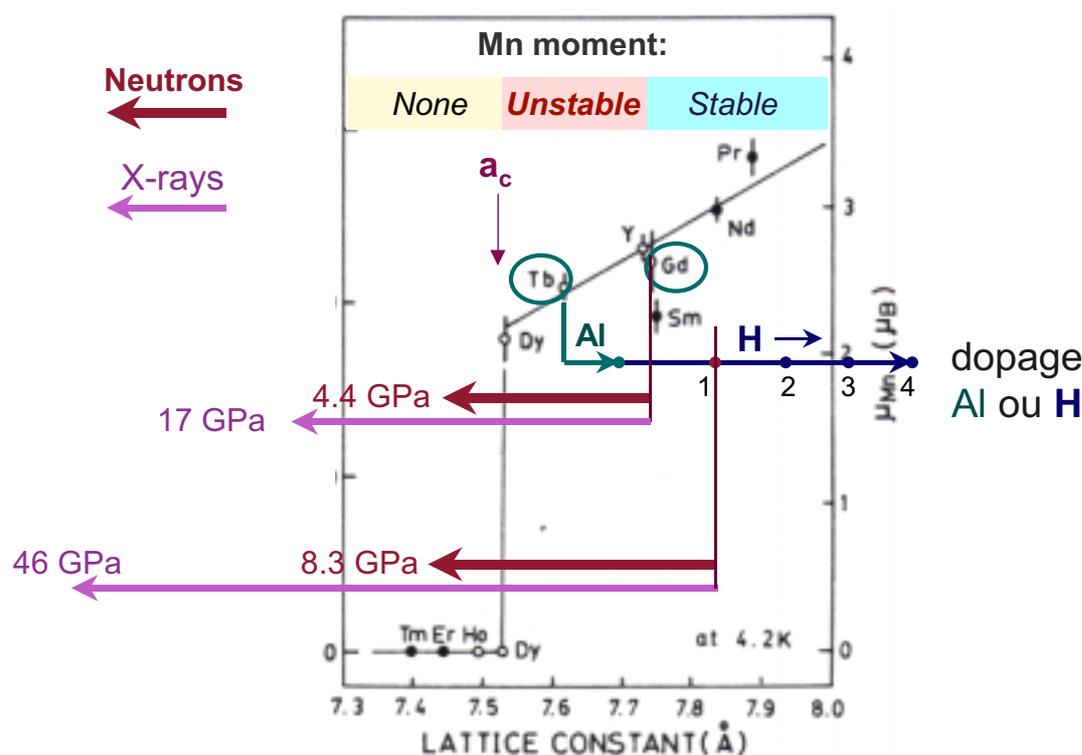


FIG. 6.1 – Schéma représentant l'instabilité du magnétisme Mn : le moment magnétique du manganèse est montré en fonction du paramètre de maille [Shiga88a], qui dépend du rayon ionique de la terre rare R dans  $R\text{Mn}_2$ . Lorsque le paramètre de maille est inférieur à  $a_c$ , les moments Mn sont supprimés. Juste au-dessus de cette valeur, les moments Mn restent instables, comme le montrent les propriétés très inhabituelles des composés  $R\text{Mn}_2$ . On peut voir que la pression chimique négative (dopage en hydrogène dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{Dy}$ ) et la pression hydrostatique appliquée (expériences de diffraction neutrons / rayons X présentées dans ce chapitre) permettent d'explorer les phénomènes physiques dans les différentes régions de ce diagramme.

## 6.1 GdMn<sub>2</sub> : un composé non-hydrogéné

Le composé GdMn<sub>2</sub> est un cas particulièrement intéressant de phases de Laves frustrées. Dans le diagramme d'instabilité du manganèse (Fig. 6.1), ce composé est situé juste à côté de YMn<sub>2</sub>, composé archétype de ces systèmes où seul le réseau Mn est magnétique. La comparaison entre l'état magnétique de GdMn<sub>2</sub> et celui de YMn<sub>2</sub> peut donc fournir des informations sur le rôle de la terre rare dans ces systèmes. L'application de la pression permet ensuite d'explorer toute la zone d'instabilité jusqu'à la zone où on n'attend plus de moments magnétiques Mn, en passant par la zone seuil où des structures magnétiques inhabituelles telles que celle de DyMn<sub>2</sub> sont observées. L'étude sous pression dans ce composé peut ainsi élucider comment jouent les deux réseaux magnétiques, et en particulier le réseau frustré du manganèse, dans l'ordre magnétique de cette classe de systèmes.

Les nombreuses études effectuées sur le composé GdMn<sub>2</sub> semblent s'accorder sur l'existence de deux températures caractéristiques  $T_N \sim 105$  K et  $T_C \sim 40$  K. Récemment, une étude par diffraction de neutrons ( $\lambda = 0.5$  Å) [Ouladdiaf00] a montré que les moments Gd et Mn s'ordonnent simultanément à  $T_N$  dans une structure hélicoïdale de vecteur de propagation  $(\frac{2}{3}\frac{2}{3}0)$ . Mais, contrairement aux autres types de mesures, cette étude aux neutrons n'a pas permis d'observer la deuxième transition à  $T_C$  (pas de composante ferro sur les pics de Bragg et pas de changements visibles de la structure magnétique).

Sous pression, des mesures obtenues par différentes techniques autres que les neutrons (section 1.2.5) semblent montrer une forte augmentation de  $T_C$  et une diminution rapide de  $T_N$  lorsqu'on applique la pression.

Afin de mieux comprendre comment jouent les deux types de magnétismes, Mn frustré et R non frustré, dans l'état magnétique de ce composé, nous avons effectué des mesures de diffraction de neutrons à pression ambiante et des mesures sous pression : de diffraction de neutrons (jusqu'à 4.4 GPa) et de diffraction de rayons X (jusqu'à 17 GPa).

Nous avons utilisé un échantillon GdMn<sub>2</sub> avec <sup>160</sup>Gd isotopique, afin d'éviter la section efficace très élevée d'absorption aux neutrons du Gd naturel.

### 6.1.1 Ordre magnétique à pression ambiante

Les spectres de diffraction de neutrons à pression ambiante ont été obtenus dans le diffractomètre G6-1. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 4.743$  Å ce qui permet d'avoir une très bonne résolution. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de températures entre 8 K et 300 K.

Des spectres à haute et basse température sont montrés dans la Fig. 6.2.

On observe à toute température des pics nucléaires étroits. A partir de la position de ces pics, on a obtenu le paramètre de maille en fonction de la température (Fig. 6.3). Ces résultats montrent un effet de dilatation volumique en dessous de  $T_N$  de l'ordre de  $\Delta V/V \sim 0.3\%$ , valeur en accord avec les mesures précédentes (voir la Fig. 1.4).

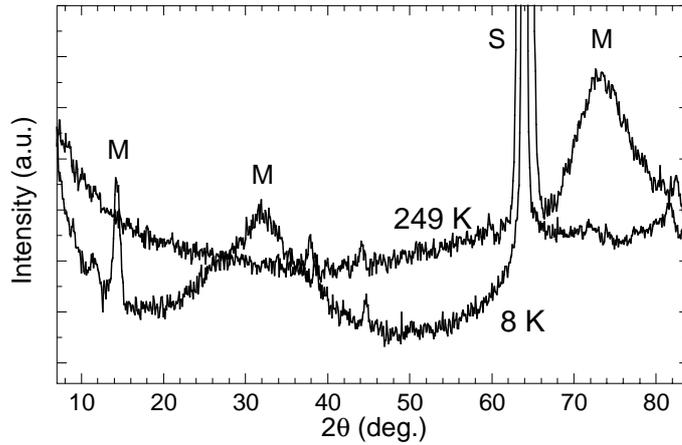


FIG. 6.2 – Spectres de diffraction de neutrons dans  $\text{GdMn}_2$  obtenus sur G6-1 à pression ambiante (échantillon avec  $^{60}\text{Gd}$  isotopique, longueur d'onde  $4.743 \text{ \AA}$ ). **M** et **S** désignent les pics d'origine magnétique et structurale, respectivement.

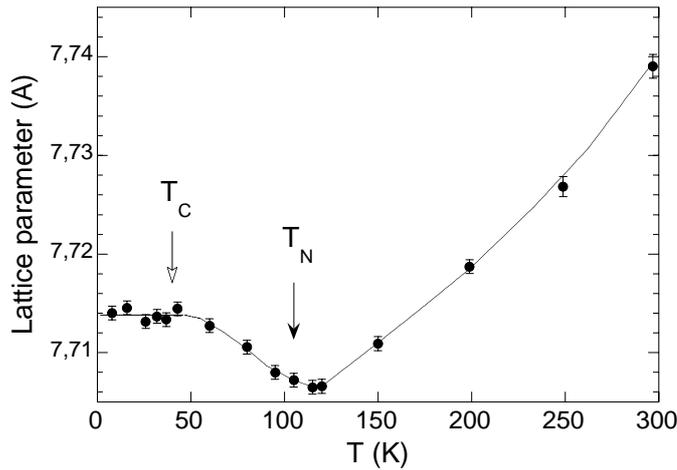


FIG. 6.3 – Paramètre de maille dans  $\text{GdMn}_2$  en fonction de la température. Les températures caractéristiques  $T_N$  et  $T_C$  sont aussi montrées.

On observe à basse température des contributions magnétiques (Fig. 6.2) qui n'ont pas été observées lors des mesures précédentes [Ouladdiaf00] : des pics magnétiques très larges indiquant un ordre à courte portée, et un pic étroit à petits angles ( $2\theta \sim 15^\circ$ ). De plus, l'analyse de l'intensité des pics nucléaires prouve l'existence de la deuxième température caractéristique  $T_C$  (Fig. 6.5).

La contribution diffuse et le pic étroit (notés par **M** dans la Fig. 6.2) montrent la même évolution en température et disparaissent à la même température  $T_N$  (Fig. 6.4). On remarque qu'aucune anomalie n'est observée à  $T_C$ .

Quant à l'intensité des pics nucléaires, on observe, tant pour le pic 111 que pour

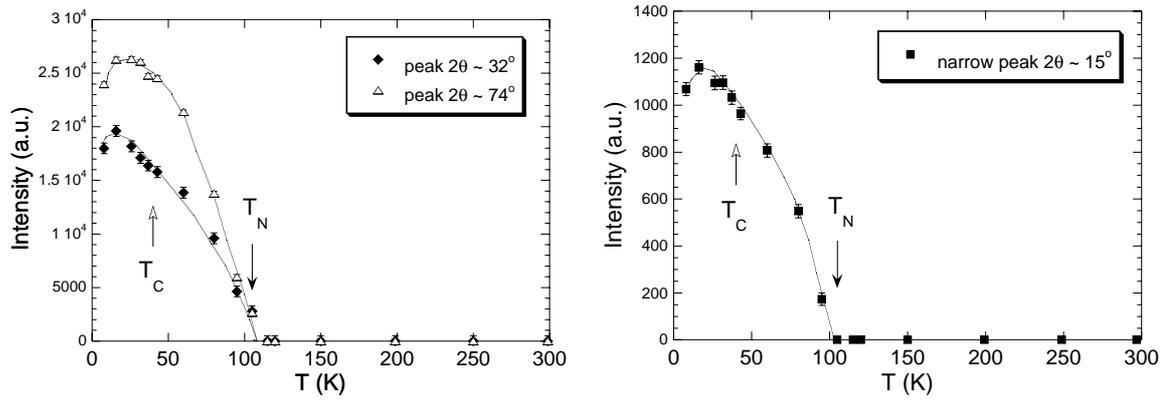


FIG. 6.4 – Intensités intégrées en fonction de la température : des pics diffus les plus intenses (gauche) et du pic incommensurable observé à  $2\theta \sim 15^\circ$  (droite).

le pic 220, une augmentation de l'intensité en dessous de  $T_C$  (Fig. 6.5). Une anomalie à la même température est observée dans l'évolution de  $\eta$ , paramètre traduisant la forme, gaussienne ou lorentzienne, des pics observés (Fig. 6.6). Ces résultats mettent en évidence l'apparition à  $T_C$  de corrélations ferromagnétiques sous forme d'un signal lorentzien de faible amplitude s'ajoutant à l'intensité d'origine nucléaire.

Un ajustement de l'intensité du pic 111 à 8 K nous a permis de séparer ce signal lorentzien magnétique de l'intensité totale, la contribution nucléaire étant contrainte à être égale à celle à 40 K. A partir de la largeur du signal lorentzien et en tenant compte de la résolution expérimentale, on obtient des domaines ferromagnétiques corrélés de diamètre de l'ordre de 300 Å. On est donc en présence d'un ordre à moyenne portée.

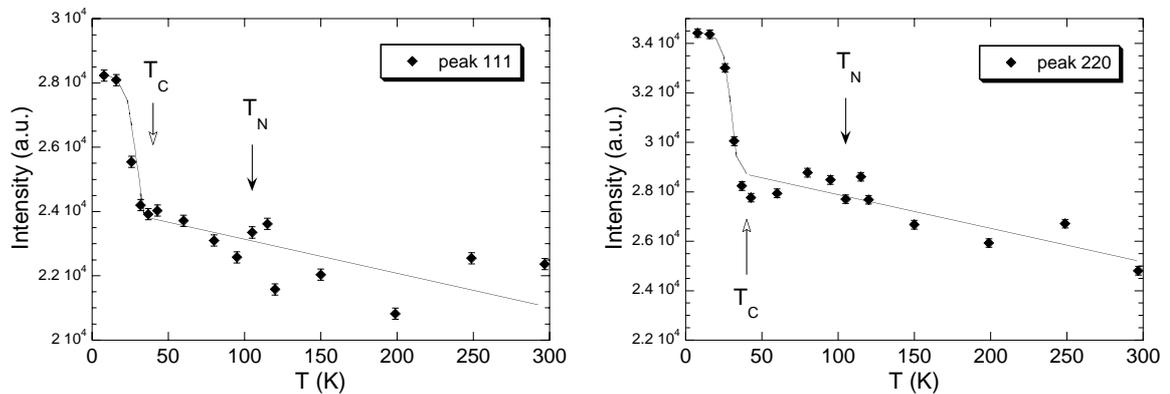


FIG. 6.5 – Intensités intégrées des pics structuraux 111 et 220 en fonction de la température. Ces intensités ont été obtenues en faisant un ajustement des raies expérimentales avec une loi pseudo-Voigt  $pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x)$ , où  $x=2\theta$  et  $L(x)$  et  $G(x)$  sont des fonctions lorentzienne et gaussienne respectivement, avec la même largeur à mi-hauteur (FWHM). Pour chacun des pics, FWHM est contraint à la même valeur à toute température. Le paramètre  $\eta$  est ajusté - résultats montrés dans la Fig. 6.6.

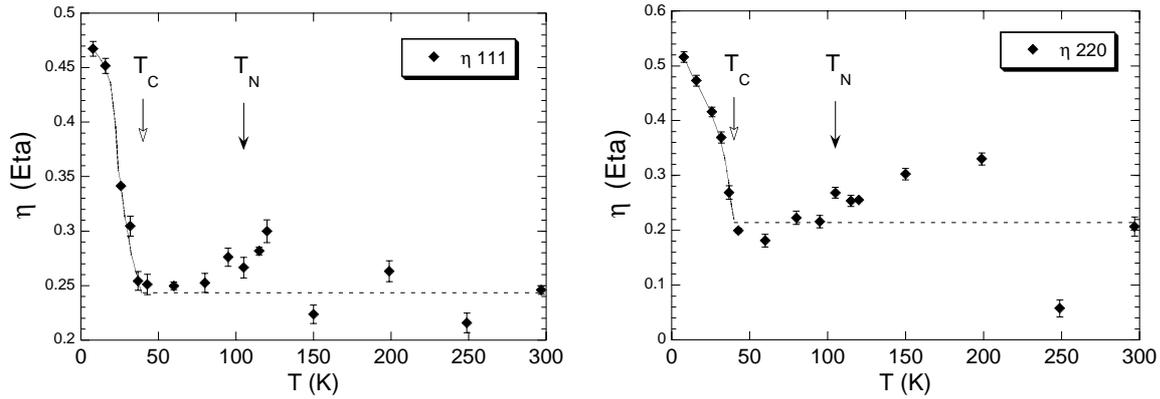


FIG. 6.6 – Paramètre  $\eta$  en fonction de la température, pour les pics 111 et 220. Ce paramètre est obtenu lors de l’ajustement de l’intensité expérimentale de ces pics avec une loi pseudo-Voigt. Ce paramètre traduit la forme des pics :  $\eta=0$  si la forme est gaussienne,  $\eta=1$  si elle est lorentzienne (voir légende de la Fig. 6.5).

On peut donc attribuer à chacune des températures caractéristiques de ce composé un type d’ordre magnétique.

- $T_C$  correspond à l’apparition de corrélations ferromagnétiques aux endroits des pics structuraux.

- $T_N$  correspond à la température d’ordre de la contribution diffuse et du pic à petits angles (contributions notées par **M** dans la Fig. 6.2). L’augmentation du paramètre de maille en dessous de  $T_N$  montre que la mise en ordre à  $T_N$  est associée à la stabilisation des moments Mn.

Analysons plus en détail les types d’ordre magnétique associés à  $T_N$ . Le fait que deux signaux aussi différents s’établissent à la même température suggère qu’ils sont en quelque sorte liés : il pourrait s’agir de deux composantes du même type d’ordre, une ordonnée à longue portée (pic étroit) et l’autre à courte portée.

*Pic à petits angles* : Il n’est pas possible de déterminer sans ambiguïté le vecteur de propagation associé à ce signal puisqu’on n’observe pas d’autres pics correspondant à la même modulation. Dans l’hypothèse d’un vecteur de propagation  $(\mu, \mu, \mu)$ , la position de ce pic donne  $\mu \sim 0.23$ , tandis que dans l’hypothèse d’une modulation  $(\mu, \mu, 0)$ , on obtient  $\mu \sim 0.28$ . En tout cas, il semble s’agir d’un ordre incommensurable.

*Diffusion diffuse* : On a appliqué à cette modulation le modèle de structure magnétique avec vecteur de propagation  $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  proposé par [Ouladdiaf00], et introduit un élargissement des raies qui correspond à un diamètre corrélé de 26 Å. Notons que le travail précédent ne mentionne pas d’ordre à courte portée. On voit dans la Fig. 6.7 que l’on obtient un mauvais accord entre ce modèle et les données expérimentales, ce qui suggère que la structure magnétique de notre composé est différente de celle obtenue précédemment.

Néanmoins, des positions données par ce vecteur de propagation semblent coïncider avec les maxima des intensités expérimentales. Nous avons donc imposé la même modulation magnétique  $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ , ce qui permet de fixer les positions des réflexions magné-

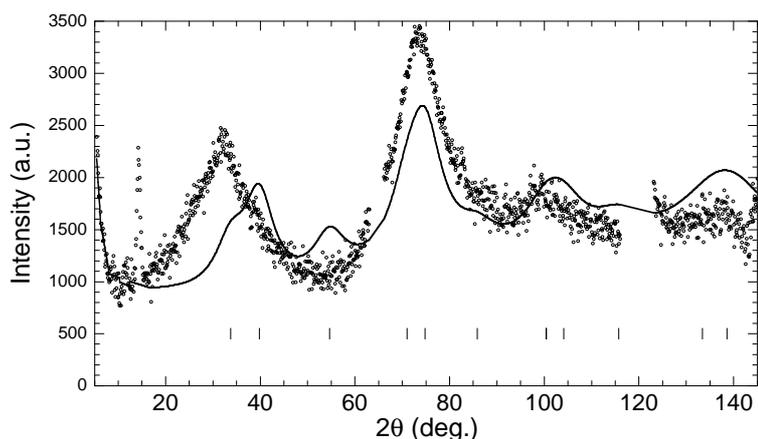


FIG. 6.7 – Ajustement du diagramme de diffraction à 8 K (soustrait du fichier haute température à 120 K) en utilisant le modèle donné par [Ouladidiaf00] : vecteur de propagation  $(\frac{2}{3}\frac{2}{3}0)$  référé à la maille cubique et structure magnétique montrée dans la Fig. 1.9. Les symboles (o) correspondent aux données expérimentales et la ligne continue à l’ajustement donné par Fullprof. Les symboles (|) donnent les positions des réflexions correspondant à cette structure magnétique.

tiques. Nous n’avons donc pas introduit des contraintes en ce qui concerne la direction exacte des moments magnétiques dans la cellule unitaire, l’intensité de chaque raie a donc été ajustée indépendamment. Le caractère à courte portée de cette contribution magnétique et le faible nombre de pics rend difficile une analyse plus détaillée. On obtient un bon accord sauf pour le pic diffus à plus bas angles (Fig. 6.8). Un bon accord pour l’ensemble du diagramme de diffraction peut être obtenu en ajoutant une phase avec vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  (Fig. 6.9). On remarque que cette dernière phase ne pourrait pas à elle seule rendre compte des intensités observées, en particulier du maximum à  $2\theta \sim 74^\circ$ . La structure magnétique associée à la modulation diffuse semble donc être très complexe et associée à différents types de modulations magnétiques.

Les expériences sous pression peuvent aider à répondre aux questions suivantes : Quelles interactions magnétiques sont dominantes dans chaque type d’ordre ? Où intervient le magnétisme du manganèse ? Pourquoi une des contributions magnétiques a un caractère à courte portée ? Est-ce lié à l’instabilité, ou à la frustration du réseau du manganèse ?

### 6.1.2 Ordre magnétique sous pression - diffraction neutronique

Comme on l’a vu précédemment, les spectres à pression ambiante dans GdMn<sub>2</sub> montrent une contribution diffuse magnétique (ordre magnétique à courte portée) et un pic incommensurable étroit, ces deux contributions apparaissant à la même température d’ordre ( $T_N \sim 105$  K). De plus, nous avons observé l’apparition de corrélations ferromagnétiques à une température beaucoup plus faible ( $T_C \sim 40$  K). Ces résultats

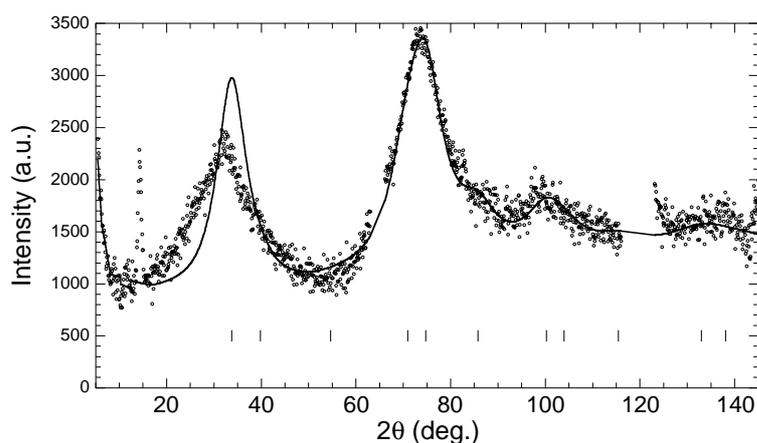


FIG. 6.8 – Ajustement du diagramme de diffraction à 8 K (soustrait du fichier haute température) en imposant le vecteur de propagation  $(\frac{2}{3}\frac{2}{3}0)$ . On impose que toute la structure magnétique puisse se déduire de celle de la cellule rhomboédrique primitive, comme dans la structure donnée par [Ouladdiaf00]. Ces hypothèses fixent les positions des réflexions ( $(\ )$ ), le programme ajuste ensuite l'intensité de chaque raie indépendamment (ligne continue). Ce type d'ajustement est habituellement appelé *matching-mode*.

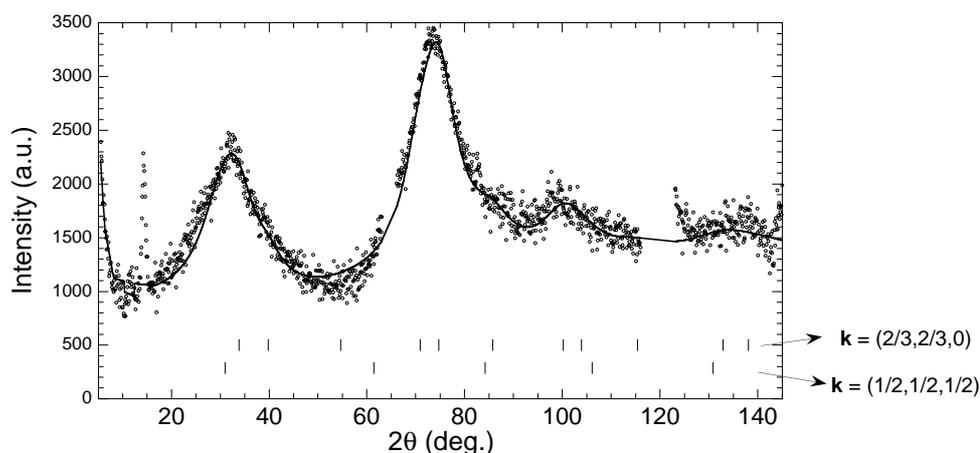


FIG. 6.9 – Ajustement du diagramme de diffraction à 8 K (soustrait du fichier haute température) avec une phase de vecteur de propagation  $(\frac{2}{3}\frac{2}{3}0)$ , telle qu'elle est décrite dans la Fig. 6.8, et une deuxième phase de vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  afin de mieux rendre compte de l'intensité à bas angle. Les symboles ( $(\ )$ ) donnent les positions des réflexions correspondant à chacune des phases. Il s'agit comme précédemment d'un ajustement *matching-mode* (ligne continue).

confirment donc l'existence de deux températures caractéristiques distinctes, comme il avait été suggéré par d'autres études (chapitre 1).

Nous avons étudié l'évolution de l'ordre magnétique sous pression dans ce composé

par diffraction de neutrons. Les expériences ont été effectuées sur G6-1 (LLB), en utilisant  $\lambda=4.741$  Å.

## Résultats

Déjà à très faible pression (1.2 GPa), on observe des changements dans l'ordre magnétique. A basse température, de l'intensité magnétique s'ajoute aux pics structuraux 111 et 220, ce qui indique clairement l'apparition d'un ordre ferromagnétique (Fig. 6.10). Cette contribution magnétique étant étroite, il s'agit donc d'un ordre à longue portée, la température de mise en ordre  $T_C$  étant de l'ordre de 110 K. Le pic incommensurable et l'ordre à courte portée sont aussi observés, mais  $T_N$  décroît par rapport à la pression ambiante.

A plus haute pression (2.3 GPa), l'ordre à courte portée et le pic incommensurable ne sont plus observés, tandis que la température d'ordre ferromagnétique  $T_C$  augmente de façon significative (Fig 6.11a). Nous avons analysé l'intensité ferromagnétique aux endroits des pics structuraux 111 et 220, à l'aide d'un modèle simple. On suppose que sur tous les sites Gd les moments magnétiques sont égaux et ont la même orientation, de même que pour tous les sites Mn. Les deux types de moments Gd et Mn sont contraints à être le long de la même direction. Le rapport entre l'intensité magnétique et l'intensité d'origine nucléaire pour chacune des raies 111 et 220 permet alors de déterminer les valeurs des moments Gd et Mn. A 1.5 K, on obtient  $\mu_{Gd}=4.5(5) \mu_B$  et un moment Mn antiparallèle  $\mu_{Mn}=-0.3(1) \mu_B$ . Il semble donc qu'il y ait encore un moment, bien que très faible, sur les sites Mn.

En vu des résultats précédents, nous avons décidé d'appliquer une pression plus élevée (4.4 GPa). La température de Curie  $T_C$  augmente légèrement par rapport à celle observée à 2.3 GPa (Fig 6.11a). La même analyse que précédemment des intensités ferromagnétiques donne maintenant un moment Gd de  $\mu_{Gd}\sim 6.6$  (6)  $\mu_B$  et un moment magnétique nul sur les sites Mn.

## Discussion

Les résultats obtenus prouvent que pour une pression suffisamment élevée, le moment Mn est supprimé. A 4.4 GPa, on retrouve un ordre ferromagnétique à longue portée où seuls les moments Gd sont impliqués,  $\mu_{Gd}$  étant très proche de la valeur de l'ion libre (7  $\mu_B$ ).

Le diagramme de phases magnétique est montré dans la Fig. 6.11a).

Nos résultats montrent que, en affaiblissant le magnétisme Mn par l'application de la pression, on supprime à terme l'ordre à courte portée ainsi que le pic incommensurable observés à pression ambiante (température d'ordre  $T_N$ ). Ceci prouve que c'est le réseau topologiquement frustré du manganèse qui est responsable de cet ordre complexe à pression ambiante. On remarque que cette frustration topologique induit un ordre magnétique à courte portée dans un composé qui ne présente pas de désordre chimique.

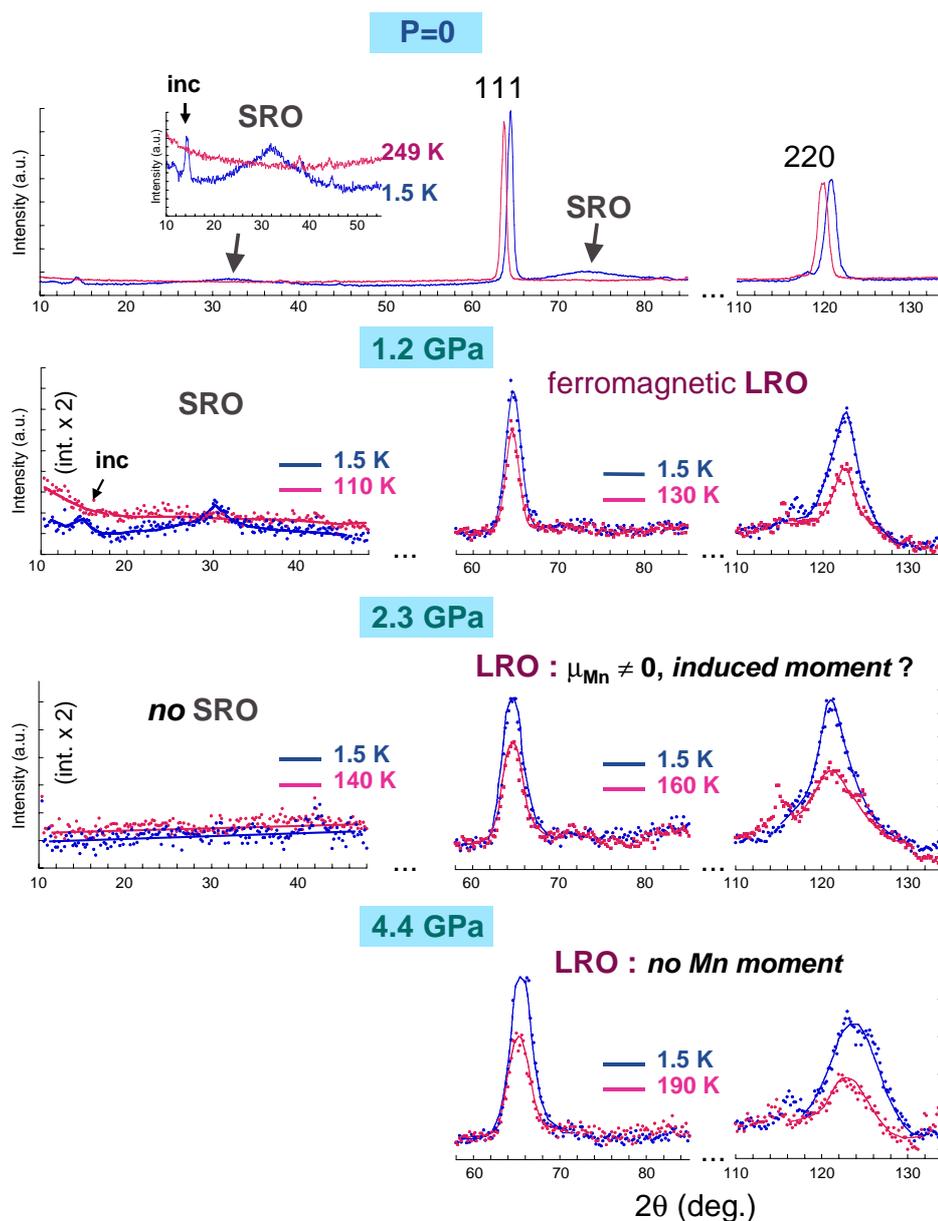


FIG. 6.10 – Spectres de diffraction de neutrons dans  $\text{GdMn}_2$ , à haute et basse température, pour la pression ambiante et des pressions appliquées de 1.2, 2.3 et 4.4 GPa. Ces diagrammes de diffraction ont été obtenus sur G6-1 (LLB) avec  $\lambda=4.741 \text{ \AA}$ . SRO correspond à *short range order*, LRO à *long range order*, et inc à la contribution incommensurable. Voir texte pour plus de détails.

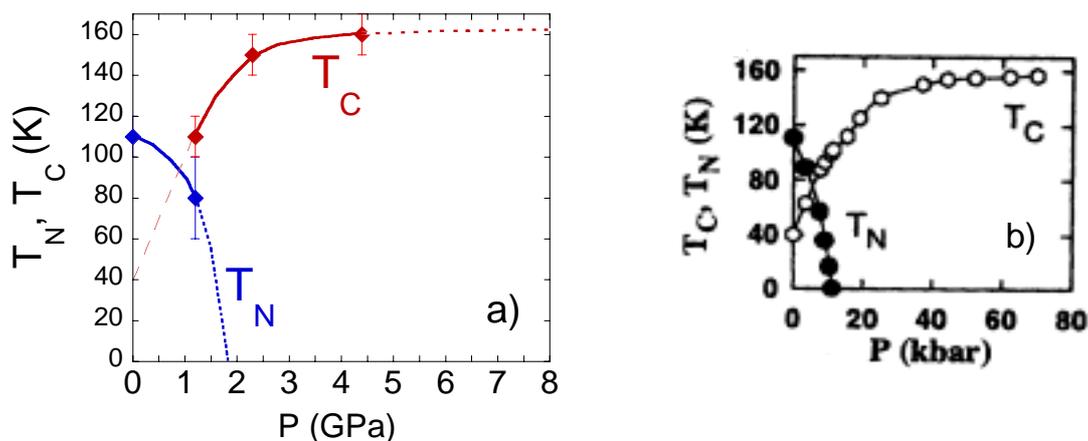


FIG. 6.11 – Diagramme de phases magnétique température-pression dans GdMn<sub>2</sub> obtenu : (a) à partir des mesures de diffraction de neutrons dans ce travail et (b) à partir de mesures antérieures de résistivité électrique [Hauser96].

En ce qui concerne le comportement magnétique associé à la température d'ordre  $T_C$ , il faut d'abord distinguer l'ordre induit sous pression de celui observé à pression ambiante. A  $P=0$ ,  $T_C$  se manifeste par l'apparition de corrélations ferromagnétiques à moyenne portée, le signal magnétique aux pieds des pics étant très difficile à séparer de la contribution nucléaire. En revanche, sous pression, on voit apparaître un ordre ferromagnétique à longue portée 'classique'. Il se peut que le comportement observé à pression ambiante représente un état précurseur de l'ordre ferromagnétique stabilisé sous pression.

Nos résultats montrent que la valeur de  $T_C$  augmente tout d'abord rapidement avec la pression pour ensuite se stabiliser au-dessus de  $\sim 4$  GPa. A  $P=0$  et aux faibles pressions les moments Mn semblent être impliqués dans cet ordre ferromagnétique : l'accroissement initial de  $T_C$  pourrait donc être lié à l'affaiblissement du magnétisme Mn. La saturation de  $T_C$  à plus haute pression serait une conséquence de la disparition des moments Mn : l'ordre ferromagnétique devient alors contrôlé seulement par le magnétisme R qui n'est pas sensible à ces variations de paramètre de maille. Le moment Mn impliqué dans cet ordre à 2.3 GPa est très faible. Ceci et le fait que l'ordre soit à longue portée suggère qu'il s'agit d'un moment Mn induit par le magnétisme Gd par le biais des interactions Gd-Mn.

On montre aussi un diagramme de phases obtenu précédemment dans GdMn<sub>2</sub> (Fig. 6.11b), construit en suivant sous pression les anomalies en température observées dans la résistivité électrique de ce composé. On voit que ce diagramme est proche de celui obtenu par diffraction de neutrons, mais reste imprécis en ce qui concerne l'ordre à  $T_C$  pour les plus faibles pressions, puisqu'il ne distingue pas le comportement à  $P=0$  de celui sous pression.

### 6.1.3 Paramètres structuraux sous pression obtenus par diffraction de rayons x

Les expériences de diffraction de rayons X sous pression (jusqu'à 17 GPa) ont été effectuées sur la ligne ID30 (ESRF) avec  $\lambda=0.3738 \text{ \AA}$ . Les mesures ont été faites à température ambiante, donc dans la phase paramagnétique. Les spectres ont été analysés avec Fullprof.

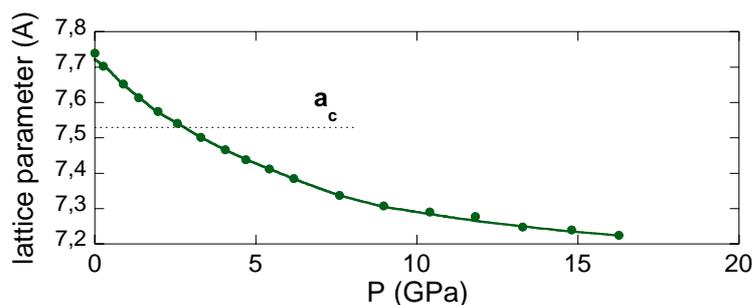


FIG. 6.12 – Paramètre de maille à température ambiante en fonction de la pression dans le système  $\text{GdMn}_2$ . Ces résultats ont été obtenus à partir de mesures de rayons X haute résolution sur ID30 (ESRF). Le paramètre de maille critique ( $a_c$ ), en dessous de laquelle il n'y a plus de moments localisés Mn, est atteint pour la pression de 2.8 GPa. Ceci est en accord avec les résultats de diffraction de neutrons, qui montrent que un faible moment Mn à 2.3 GPa, et disparition de ce moment à 4.4 GPa. La ligne continue est un guide pour l'œil.

Cette analyse a permis de confirmer que, sous pression, la structure cristalline reste celle de  $\text{GdMn}_2$  et de déterminer l'évolution du paramètre de maille dans ce composé en fonction de la pression (Fig. 6.12). On observe une diminution monotone du volume en fonction de la pression et, en particulier, on n'observe pas d'anomalies lorsqu'on traverse le seuil d'instabilité magnétique du manganèse. Notons que, si ces mesures étaient réalisées à basse température, on devrait observer une diminution abrupte du paramètre de maille à  $a \sim a_c$ . On rappelle que lorsque  $a < a_c$  la localisation des moments magnétiques Mn en dessous de  $T_N$  est responsable d'une dilatation du paramètre de maille.

Nous avons comparé nos résultats dans  $\text{GdMn}_2$  avec ceux obtenus avec le même type d'expérience dans le composé  $\text{YMn}_2$  [Lindbaum99] (Fig. 6.13). La variation sous pression du volume unitaire dans  $\text{GdMn}_2$  a été ajustée avec l'équation d'état Murnaghan ce qui permet d'obtenir la valeur de la compressibilité (donnée par  $1/K_0$ , où  $K_0$  est le *bulk modulus*). Les valeurs des paramètres ajustés sont donnés dans la légende de la Fig. 6.13. La valeur de  $K_0$  obtenue dans  $\text{GdMn}_2$  (22.9 GPa) est proche de celle dans  $\text{YMn}_2$  (19.0 GPa). Ces valeurs très faibles de  $K_0$  indiquent une compressibilité anormalement élevée dans ces composés par rapport à d'autres intermétalliques (les valeurs usuelles de  $K_0$  se situent entre 50 GPa et 300 GPa, et les valeurs de  $K_1$  entre 4 et 8 [Benedict93]). Cette large compressibilité est probablement due au fait que ces

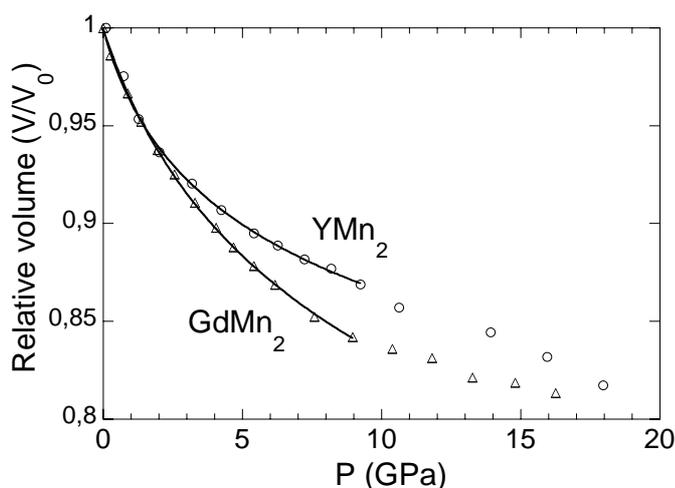


FIG. 6.13 – Volume normalisé de la cellule unitaire en fonction de la pression dans  $\text{GdMn}_2$  (ce travail) et  $\text{YMn}_2$  [Lindbaum99], obtenus par des mesures de rayons X à température ambiante. Les lignes continues représentent l’ajustement avec l’équation d’état Murnaghan  $\frac{V}{V_0} = (1 + \frac{K_1}{K_0}P)^{-\frac{1}{K_1}}$ . On obtient, pour  $\text{GdMn}_2$ ,  $K_0=22.9$  GPa et  $K_1=8.5$  et  $K_0=19.0$  GPa et  $K_1=15.2$ , pour  $\text{YMn}_2$  [Lindbaum99].

composés sont extrêmement proches du seuil d’instabilité magnétique du manganèse.

## 6.2 Hydrures $\text{Tb}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_y$

Dans ces composés, les atomes d’hydrogène occupent les sites interstitiels, gonflent le réseau et stabilisent les moments magnétiques sur les sites Mn. Par ailleurs, le réseau H influe sur l’ordre magnétique en changeant l’environnement local des atomes Mn. Dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , le désordre chimique de l’hydrogène, induit par le dopage en aluminium, influe sur le magnétisme d’une façon très inhabituelle, en induisant un état magnétique ordonné à courte portée (voir chapitre 3). Grâce au désordre de l’hydrogène, la symétrie cristalline dans ces composés reste cubique à toute température.

Afin de mieux comprendre la nature de cet état magnétique, nous avons effectué des mesures sous pression de diffraction de neutrons dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  et aussi de diffraction de rayons X dans toute la série  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ .

### 6.2.1 Structure cristalline et magnétique sous pression dans $\text{Tb}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_1$ - diffraction neutronique

Les mesures de diffraction de neutrons sous pression (jusqu’à 8.3 GPa) dans le composé  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  ont été effectuées sur G6-1 (LLB), avec  $\lambda=4.741$  Å.

### Rappel : Ordre magnétique à pression ambiante

Les spectres de diffraction de neutrons à pression ambiante ( $P=0$ ) dans le composé  $\text{Tb}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_1$  sont montrés dans la Fig. 3.14. Les raies magnétiques sont très élargies, ce qui traduit le caractère à courte portée de l'ordre magnétique. La diffusion magnétique est principalement attribuée à l'ordre antiferromagnétique AF2, caractérisé par le vecteur de propagation  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , et à la contribution additionnelle observée proche du pic (200).

### Résultats sous pression

A 2.9 GPa, on observe le même type d'ordre qu'à  $P=0$  (Fig. 6.14), mais la température de transition décroît de 200 K à 130 K (Fig. 6.15a) ce qui traduit l'affaiblissement du magnétisme Mn. La maille unitaire reste cubique.

A 5.9 GPa, les diagrammes de diffraction neutronique montrent des changements considérables. Les spectres originaux (cadre de la Fig. 6.14) montrent un dédoublement du pic structural (111). Dans le spectre soustrait à basse température (Fig. 6.14), en plus du pic antiferromagnétique diffus à  $2\theta=31^\circ$ , on voit apparaître une contribution ferromagnétique étroite à  $2\theta=67^\circ$ . La position du pic diffus correspond à la réflexion  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  indexée par rapport à la position bas-angle du pic structural (111) tandis que la contribution étroite coïncide avec la position grand-angle du pic structural (111). On en conclut que le diagramme de diffraction de neutrons est la superposition de deux phases différentes : la première avec le même type d'ordre antiferromagnétique à courte portée que celui à 2.9 GPa, et la deuxième présentant un ordre ferromagnétique à longue portée. La valeur du paramètre de maille de la première phase (7.73 Å) n'est que légèrement inférieure à la valeur obtenue à 2.9 GPa (7.79 Å) à 1.5 K, tandis que le paramètre de maille de la deuxième phase est considérablement plus petit (7.49 Å). Dans ce qui suit on notera ces deux phases structurales LP (*low pressure*) et HP (*high pressure*), respectivement. Les structures magnétiques respectives s'ordonnent autour de 70–90 K (Fig. 6.15a).

A 8.3 GPa, la fraction bas-angle de la réflexion structurale (phase LP) diminue de façon considérable, ce qui indique qu'à cette pression-ci, une fraction importante de l'échantillon s'est transformé dans la phase HP. Les contributions antiferromagnétiques disparaissent presque totalement. A partir de l'intensité magnétique s'ajoutant au pic 111, nous avons estimé un moment ordonné dans les sites Tb de 7.2(7)  $\mu_B$ . La température de mise en ordre ferromagnétique ne varie pratiquement pas avec la pression ( $T_C=90$  K pour  $5.9 < P < 8.3$  GPa).

Le diagramme de phases magnétique et la variation du paramètre de maille en fonction de la pression sont montrés dans la Fig. 6.15.

### Discussion

Dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  on observe une transition structurale à 5.9 GPa qui se traduit par un très important effet volumique ( $\Delta V/V \sim 7\%$ ) - voir la Fig. 6.15b). Cette

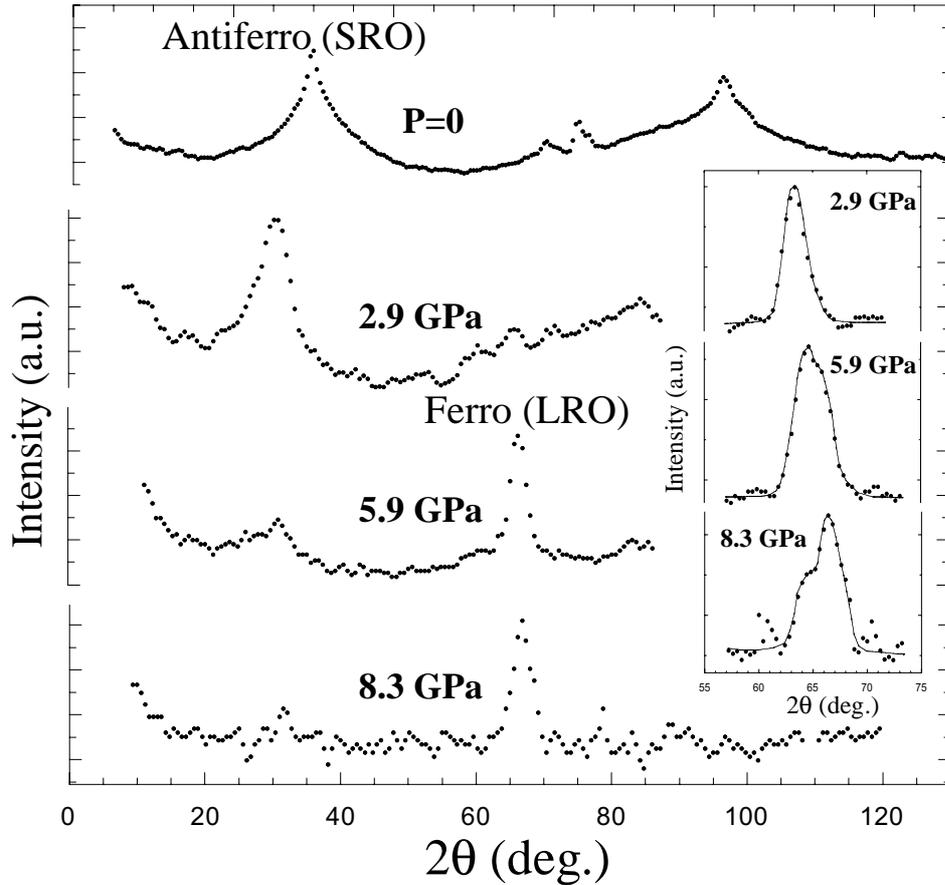


FIG. 6.14 – Spectres de diffraction de neutrons à 1.5 K dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$ , pour la pression ambiante ( $P=0$ ) et pour des pressions appliquées de 2.9, 5.9 et 8.3 GPa. Ces spectres ont été soustraits des spectres à haute température, afin de séparer les contributions magnétiques. Ces mesures ont été effectuées sur G6-1 (LLB) en utilisant  $\lambda=4.741$  Å. Dans le cadre à l'intérieur : pic structural (111) mesuré dans la phase paramagnétique pour les différentes pressions appliquées (données non soustraites). LRO correspond à *long range order* et SRO à *short range order*.

transition se produit lorsque le paramètre de maille est proche de la valeur critique, en dessous de laquelle les moments localisés Mn sont supprimés. Cette transition induit des modifications considérables des propriétés magnétiques avec apparition d'un ordre ferromagnétique à longue portée contrôlé par le réseau de la terre rare.

Le diagramme de phases magnétique de  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  est montré dans la Fig. 6.15a). La température d'ordre magnétique correspondant à l'ordre à courte portée décroît quand la pression augmente, ce qui indique que les moments Mn perdent partiellement leur caractère localisé, lorsque le paramètre de maille diminue. En revanche, la température de Curie de la phase ferromagnétique ne varie pratiquement pas avec

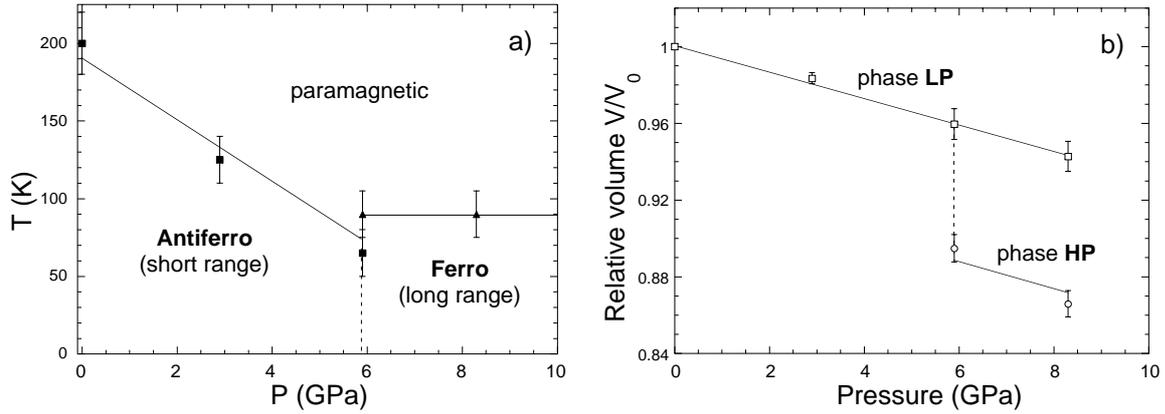


FIG. 6.15 – (a) Diagramme de phases magnétique température-pression et (b) volume en fonction de la pression dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$ .

la pression montrant ainsi la stabilité du magnétisme Tb. Notons que le moment magnétique ordonné dans le réseau Tb ( $7.2(7) \mu_B$  à  $P=8.3$  GPa) est proche de la valeur de l'ion libre ( $9 \mu_B$ ).

Les résultats sous pression permettent d'estimer directement la force des interactions Tb-Tb 'cachées' à pression ambiante par les interactions dominantes Mn-Mn. Dans un modèle de champ moyen les températures d'ordre magnétique dans les phases antiferromagnétique et ferromagnétique peuvent s'écrire  $T_N = \frac{2}{3} J_{av.}^{Mn-Mn} S^{Mn} (S^{Mn} + 1)$  et  $T_C = \frac{2}{3} (gJ - 1)^2 J_{av.}^{Tb-Tb} J^{Tb} (J^{Tb} + 1)$  respectivement. Ici,  $J_{av.}^{Mn-Mn} = \sum J_i^{Mn-Mn}$  et  $J_{av.}^{Tb-Tb} = \sum J_i^{Tb-Tb}$  sont les constantes d'échange sommées sur tout le cristal. A partir des températures d'ordre magnétique, on déduit les énergies magnétiques à  $T=0$  en sommant les interactions d'échange dans la cellule unitaire :  $E = \sum J_{ij} S_j S_i$ . On obtient  $E^{Mn-Mn} \sim 400$  K à  $P=0$ , et  $E^{Tb-Tb} \sim 100$  K à  $5.9 < P < 8.3$  GPa, valeurs normalisées à une formule chimique. On remarque que  $T_C$  et, en conséquence,  $E^{Tb-Tb}$  sont pratiquement indépendantes de la pression. On s'attend donc à que les interactions magnétiques Tb-Tb ( $J_i^{Tb-Tb}$ ) aient à  $P=0$  à peu près la même valeur que à plus haute pression. Ces estimations montrent que dans ces hydrures et à  $P=0$ , les interactions R-R peuvent être négligées par rapport aux interactions Mn-Mn. Cette conclusion est très différente de celle obtenue pour les composés non-hydrogénés  $\text{RMn}_2$ .

Le résultat le plus important reste néanmoins le changement de caractère de l'ordre magnétique sous pression. A  $P=0$ , les deux réseaux Tb et Mn présentent des corrélations magnétiques à courte portée. Lorsque les moments Mn disparaissent, le sous-réseau magnétique de la terre rare récupère immédiatement un ordre magnétique à longue portée. Premièrement, ceci prouve que les interactions R-R ne sont pas affectées par l'état d'ordre du réseau chimique H. Deuxièmement, ces résultats montrent que la nature à courte portée de l'ordre magnétique à  $P=0$  est liée au caractère frustré du réseau Mn, ce 'désordre' étant imposé au sous-réseau non frustré Tb par le biais des interactions d'échange Mn-Tb.

Nos résultats confirment l'idée d'une relation très étroite entre le réseau chimique

(hydrogène) et le réseau magnétique dans les hydrures de phases de Laves frustrées  $\text{RMn}_2$ . A pression ambiante, l'ordre magnétique est fortement affecté par l'ordre ou le désordre de l'hydrogène, car il est contrôlé par le réseau topologiquement frustré du manganèse, tandis que sous haute pression, lorsque les moments Mn perdent leur caractère localisé, le magnétisme devient non frustré et insensible à l'ordre de l'hydrogène.

### 6.2.2 Etude structurale détaillée sous pression - diffraction de rayons X

Nous avons étudié par diffraction de rayons X sous pression (jusqu'à 46 GPa) les échantillons  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , avec  $y=1, 2$  et  $3$  (compositions exactes dans le tableau 3.5), et aussi le composé non-hydrogéné  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2$  ( $y=0$ ). Les mesures ont été effectuées sur ID30 (ESRF) avec une longueur d'onde  $\lambda=0.3738$  Å et à température ambiante. Les spectres obtenus ont été analysés avec le programme Fullprof.

#### Résultats

L'affinement des spectres obtenus montre que, pour toutes les phases cristallines observées, la structure phase de Laves  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2$  avec symétrie cubique est conservée sous pression. On rappelle que les rayons X ne sont pas sensibles aux atomes H, à cause de leur faible numéro atomique.

Cette analyse a permis d'obtenir l'évolution du paramètre de maille en fonction de la pression pour chaque composé (Fig. 6.16).

Pour  $y=0$ , comme pour le composé non hydrogéné  $\text{GdMn}_2$ , on observe une décroissance monotone du paramètre de maille avec la pression. Pour le composé  $y=1$ , on observe la formation de deux phases HP et LP au-dessus de 4 GPa, en accord avec les mesures de diffraction de neutrons. Les deux phases coexistent jusqu'à la pression maximale. Pour le composé  $y=2$ , cette transition est aussi observée mais à une pression plus élevée de l'ordre de 14 GPa. En revanche, on n'observe pas de transition pour le composé  $y=3$  dans la gamme de pression explorée.

On remarque que, pour tous les composés, les phases HP et les phases LP semblent converger vers des points uniques. Pour des pressions appliquées de l'ordre de  $\sim 45$  GPa, on obtient  $a_{LP}$  se situant entre 7.2 et 7.4 Å et  $a_{HP}$  entre 6.8 et 7.0 Å. On observe aussi que les lignes HP pour les concentrations  $y=1$  et  $y=2$ , tombent sur la ligne correspondant au composé non-hydrogéné.

Les transitions structurales observées sont réversibles : en diminuant la pression, les phases HP et LP se retransforment dans une phase unique avec le même paramètre de maille qu'au départ.

L'affinement par Fullprof permet aussi de déterminer la proportion relative des phases LP et HP à partir des facteurs d'échelle respectifs. Ce paramètre est proportionnel au nombre de mailles unitaires dans une phase donnée. Les résultats obtenus pour les composés  $y=1$  et  $y=2$  sont montrés dans la Fig. 6.17. On voit qu'au-delà de la pression critique, la fraction HP augmente tout d'abord rapidement pour ensuite

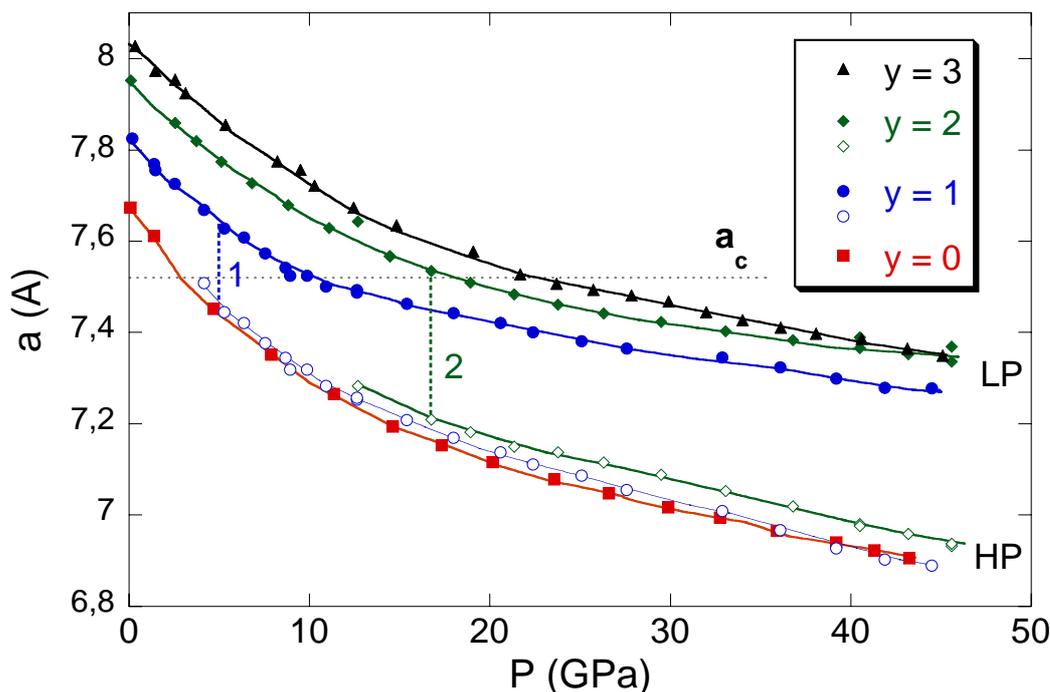


FIG. 6.16 – Paramètres de maille sous pression dans le système  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , obtenus à partir de mesures de rayons X haute résolution sur ID30 (ESRF). Pour les composés hydrogénés, les symboles fermés dénotent les phases LP et les symboles ouverts les phases HP. Le paramètre de maille critique ( $a_c$ ) correspond à la distance interatomique critique  $d_c$ , en dessous de laquelle les moments localisés Mn sont supprimés. Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

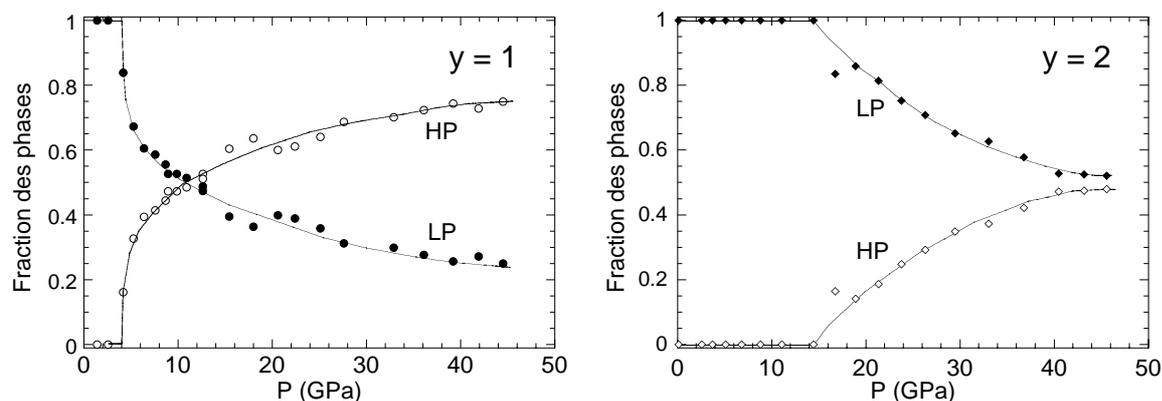
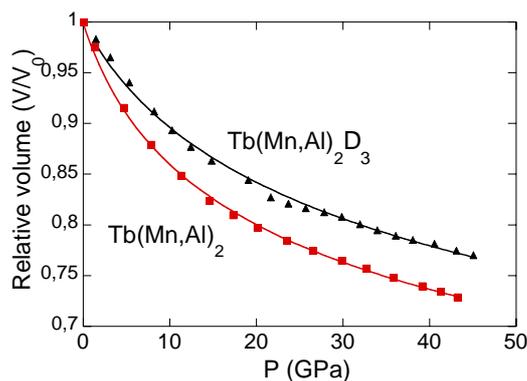


FIG. 6.17 – Proportion des deux phases LP et HP en fonction de la pression dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  et  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_2$ . La quantité de chaque phase, donnée par le facteur d'échelle obtenu lors des affinements Fullprof, a été normalisée à la quantité totale.

saturer aux pressions plus élevées. La proportion de la phase HP pour la pression maximale de  $\sim 46$  GPa, est très différente pour les composés  $y=1$  et  $y=2$  (75% contre 48%,

respectivement).

Nous avons ajusté la variation sous pression du volume unitaire des composés  $y=0$  et  $y=3$  (qui ne présentent pas de transitions structurales) avec l'équation d'état Murnaghan (Fig. 6.18). Cette ajustement permet d'obtenir la compressibilité donnée par  $1/K_0$  (voir légende de la Fig. 6.13). Pour  $y=0$ , on trouve une compressibilité élevée, mais plus faible que celle de  $\text{YMn}_2$  et  $\text{GdMn}_2$ . Pour le composé  $y=3$ , la compressibilité diminue de façon considérable et atteint une valeur normale (voir section 6.1.3).



composé	$K_0$ (GPa)	$K_1$
$\text{YMn}_2$	$19.0 \pm 1.0$	$15.2 \pm 1.5$
$\text{GdMn}_2$	$22.9 \pm 0.4$	$8.5 \pm 0.3$
$\text{Tb}(\text{Mn,Al})_2$	$37.3 \pm 1.2$	$7.0 \pm 0.2$
$\text{Tb}(\text{Mn,Al})_2\text{D}_3$	$61.6 \pm 2.6$	$6.8 \pm 0.4$

FIG. 6.18 – A gauche, volume normalisé de la cellule unitaire cubique en fonction de la pression dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2$  et  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_3$ . La ligne représente l'ajustement des données expérimentales avec l'équation d'état Murnaghan (légende de la Fig. 6.13). A droite, tableau avec les paramètres obtenus lors de ces ajustements : dans  $\text{YMn}_2$  [Lindbaum99], dans  $\text{GdMn}_2$  (Fig. 6.13) et dans les hydrures (ajustement montré à gauche).

## Discussion

Nos résultats mettent en évidence des transitions structurales dans les hydrures avec faibles concentrations d'hydrogène ( $y=1$  et  $y=2$ ). Au-delà d'une certaine pression critique, la phase unique se sépare dans deux phases qui gardent la même symétrie cubique mais qui ont des paramètres de maille très différents. La valeur de la pression critique augmente avec la concentration d'hydrogène. Le fait qu'elle ne soit pas observée dans le composé avec  $y=3$  pourrait s'expliquer par une pression critique supérieure à la valeur maximale de la pression appliquée (46 GPa).

L'évolution sous pression des proportions des deux phases montre qu'il s'agit d'une transition qui se prolonge sous pression, la quantité de la phase HP augmentant continûment par rapport à celle de la phase LP. Aux pressions les plus élevées, cette transformation semble se ralentir et la fraction de chacune des phases atteindre la saturation. Par ailleurs, la fraction de ces phases semble dépendre de façon importante de la concentration initiale d'hydrogène.

On souligne, premièrement, que l'analyse par Fullprof montre que les deux phases LP et HP gardent la même structure cristalline de base, c'est à dire la structure cubique de  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2$ . Deuxièmement, la formation de ces deux phases est une caractéristique spécifique des hydrures, qui n'est pas observée dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2$ ,

GdMn<sub>2</sub> ou dans d'autres composés non-hydrogénés (voir 1.2.5 et section précédente sur GdMn<sub>2</sub>). Cette transition serait-elle liée à un changement dans le réseau chimique de l'hydrogène? Pour répondre à cette question, nous avons effectué de nouvelles mesures de diffraction de neutrons (section suivante), pour déterminer la concentration d'hydrogène dans les phases qui se forment après la transition.

Enfin, nos résultats montrent aussi que la compressibilité de ces composés diminue lorsqu'on s'éloigne du seuil d'instabilité magnétique, ce qui prouve que les valeurs anormalement élevés de compressibilité dans YMn<sub>2</sub> et GdMn<sub>2</sub> sont liées à l'instabilité du magnétisme Mn.

### 6.2.3 Origine de la transition structurale observée dans les hydrures

Nous avons effectué des mesures de diffraction de neutrons dans Tb(Mn<sub>0.91</sub>Al<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>D<sub>1</sub> à P=7.2 GPa, donc au-delà de la pression critique correspondant à la transition structurale.

La gamme d'angles de diffraction choisie sera ici différente de celle choisie lorsqu'on s'intéressait à l'ordre magnétique. Le but maintenant est de mesurer les raies structurales 111 et 220, puisque le rapport entre les intensités de ces deux pics est très sensible au taux d'hydrogénation (Tab. 6.1). On veut donc estimer la concentration d'hydrogène dans chacune des phases LP et HP, à partir d'une mesure dans la phase paramagnétique (de façon à ne mesurer que l'intensité d'origine structurale).

concentration H	I <sub>111</sub> /I <sub>220</sub>
0	~1.2
1	~2.2
2	~5.7

TAB. 6.1 – Valeurs du rapport entre les intensités des raies structurales 111 et 220, dans les hydrures Tb(Mn<sub>0.91</sub>Al<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>D<sub>y</sub> pour différents taux d'hydrogénation (valeurs calculées avec Fullprof).

### Résultats

Le spectre obtenu à 7.2 GPa et 120 K dans Tb(Mn<sub>0.91</sub>Al<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>D<sub>1</sub> est montré dans la Fig. 6.19. Les raies structurales sont dédoublées du fait de l'existence des phases LP et HP à cette pression. Chacun des pics 111 et 220 a été ajusté avec une superposition de deux gaussiennes de même largeur. Nous nous sommes servis des deux positions trouvées pour la raie 111 pour contraindre les positions des deux contributions dans la raie 200. Les intensités intégrées ainsi obtenues révèlent que la phase HP, avec le paramètre de maille le plus petit, est pratiquement dépourvue d'hydrogène ( $y_{HP}=0.1(3)$ ), les atomes H se concentrant dans la phase LP ( $y_{LP}=1.6(6)$ ). Les quantités de phases sont de l'ordre de 40% pour LP et 60% pour HP, ce qui permet de

trouver une quantité totale d'hydrogène proche de la quantité à  $P=0$  ( $y_{\text{exacte}}=1.04$ ), à condition de prendre les valeurs supérieures de  $y_{LP}$  et  $y_{HP}$ .

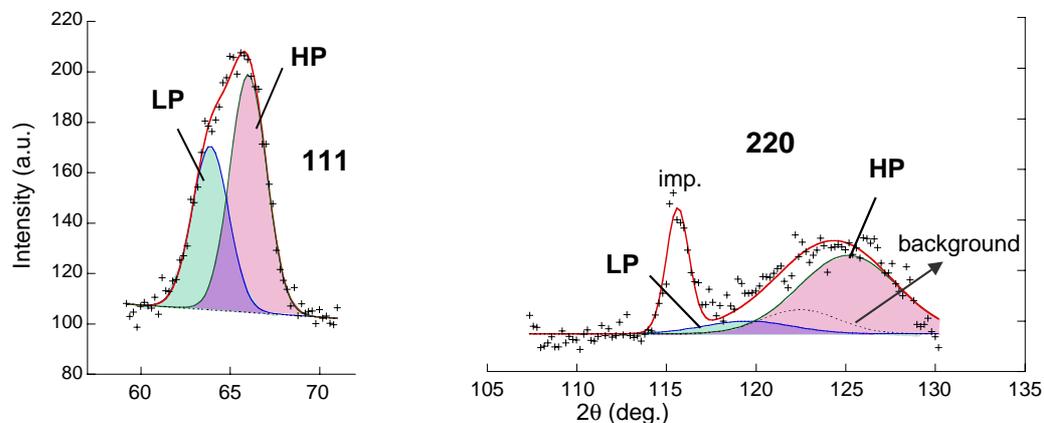


FIG. 6.19 – Spectre de diffraction de neutrons dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  mesuré à 7.2 GPa dans la phase paramagnétique. Cette mesure a été effectuée sur G6-1 (LLB) avec  $\lambda=4.741$  Å. La ligne en pointillés représente le bruit de fond. Les lignes continues correspondent aux ajustements de l'intensité expérimentale. Pour chacune des raies structurales 111 et 220, la contribution à plus petits angles correspond à la phase LP - riche en hydrogène et celle à plus grands angles à la phase HP - pauvre en hydrogène.

## Discussion

Nos résultats montrent que les deux phases LP et HP présentent des concentrations d'hydrogène très différentes. La phase HP a une quantité d'hydrogène très faible tandis que la phase LP présente une concentration d'hydrogène supérieure à la quantité initiale. La présence de deux dopages H différents explique donc l'écart entre les paramètres de maille des deux phases. On observe ainsi dans ces composés un phénomène très original de ségrégation chimique, l'hydrogène se concentrant sur une partie de l'échantillon, laissant l'autre partie pratiquement dépourvue d'hydrogène.

On réanalyse maintenant les résultats obtenus par diffraction de rayons X (section précédente) à la lumière de ce nouveau résultat.

Le fait que l'évolution du paramètre de maille des phases HP coïncide aussi bien avec celle du composé non hydrogéné (Fig. 6.16) s'explique alors simplement par le fait que ces phases sont en fait très similaires, les phases HP présentant une très faible concentration d'hydrogène.

Les mesures de diffraction de neutrons montrent que l'on retrouve à peu près la même quantité totale d'hydrogène après le phénomène de ségrégation chimique. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par rayons X mettant en évidence la réversibilité de cette transition. En supposant donc que la quantité totale d'hydrogène se conserve et qu'il n'y a pas d'hydrogène dans la phase HP, on peut estimer la concentration

d'hydrogène dans la phase LP à partir de sa fraction (Fig. 6.17). A la pression maximale, la phase LP représente une fraction de 25% pour le composé  $y=1$ , et de 52% pour le composé  $y=2$ . On obtient alors  $y_{LP} \sim 4.2$  pour le composé  $y=1$  ( $y_{exacte}=1.04$ ), et  $y_{LP} \sim 3.8$  pour le composé  $y=2$ . Ces résultats sont cohérents avec ce que l'on sait de ces hydrures : le dopage maximal d'hydrogène par formule chimique correspond à  $y \sim 4$ . Cette limite explique donc l'effet de saturation observé aux pressions plus élevées, la quantité de la phase LP ne pouvant donc pas diminuer en dessous d'un certain seuil. Notons que pour  $y=3$ , la proportion de la phase HP serait nécessairement très réduite, la fraction de la phase LP ne pouvant être inférieure à  $\sim 75\%$ . Il reste à savoir pourquoi cette transition n'est pas observée dans ce composé : soit on a pas appliqué une pression suffisamment élevée comme suggéré précédemment, soit la ségrégation n'est pas énergétiquement favorable pour les composés plus richement hydrogénés.

Si on compare les proportions de phases obtenues par diffraction de neutrons à 7.2 GPa dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$  avec celles obtenues par diffraction de rayons X à la même pression (Fig. 6.16), on remarque qu'elles sont différentes, la quantité de phase HP rayons-X étant 40%, contre la valeur de 60% obtenue aux neutrons. Cette différence pourrait être due à l'existence d'une cinétique de ségrégation à l'échelle du temps de mesure 1s–12h, l'intervalle de temps entre l'application de la pression et la mesure étant beaucoup plus courte lors des expériences de Rayons X. Toutefois, on n'a pas suffisamment d'éléments permettant d'estimer le temps caractéristique de ce phénomène de ségrégation.

### 6.3 Discussion, comparaison composés hydrogénés / non-hydrogénés

Dans tous les composés, à suffisamment haute pression, les moments Mn sont supprimés et de nouvelles phases ordonnées à longue portée et à caractère ferromagnétique apparaissent, dont la stabilité est contrôlée par le magnétisme de la terre rare. Ceci prouve que les corrélations à courte portée observées à pression ambiante dans  $\text{GdMn}_2$  et dans les hydrures sont contrôlées par les interactions frustrées Mn-Mn. Rappelons que le composé  $\text{GdMn}_2$  est chimiquement ordonné. La transition d'un ordre magnétique à courte portée vers un ordre à longue portée, observé dans ce composé, résulte donc uniquement des effets combinés de la frustration topologique et de l'instabilité du réseau Mn.

Suivant le système, différents comportements sont observés sous pression, lorsque le bilan énergétique délicat entre les magnétismes R et Mn est affecté, et avant d'arriver à l'ordre ferromagnétique de la terre rare.

Dans  $\text{GdMn}_2$ , on observe aux pressions intermédiaires un ordre à longue portée, où semblent être impliqués aussi bien les moments R que les moments Mn. Le moment Mn étant très faible, il s'agirait de moments induits par le magnétisme R. Un phénomène similaire est observé dans  $\text{Ho}(\text{Mn},\text{Al})_2$  sous pression (section 1.2.5). Dans ce composé, une structure cantée antiferromagnétique à longue portée, où certains des sites Mn

présentent un moment magnétique induit, est stabilisée à une pression intermédiaire (3–7 GPa).

Comment expliquer l'existence de ces phases 'induites'? Lorsque le paramètre de maille diminue, il n'est plus énergétiquement favorable d'avoir des moments Mn intrinsèques, mais on reste suffisamment proche du seuil d'instabilité magnétique pour qu'il puisse exister des moments induits sur les sites Mn. De telles phases avec des moments induits ont été observées dans les composés  $\text{DyMn}_2$  et  $\text{HoMn}_2$  (section 1.2.4), dont les paramètres de maille sont extrêmement proches de la valeur critique  $a_c$ . Lorsque les distances interatomiques diminuent, le moment Mn finit par disparaître et ces phases se transforment dans la phase ferromagnétique finale. Tous ces phénomènes se produisent sans anomalie structurale.

En revanche, dans  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$ , la transition isostructurale induite par la ségrégation de l'hydrogène affecte de façon considérable l'évolution de l'ordre magnétique sous pression. Lors de cette transition, deux phases se forment avec des paramètres de maille très différents. La phase LP, avec le paramètre de maille plus grand, présente un ordre antiferromagnétique à courte portée aux faibles pressions, qui finit par disparaître et donner lieu à l'ordre ferromagnétique à 8.3 GPa. L'autre phase structurale (HP), en revanche, présente déjà à 5.9 GPa un paramètre de maille inférieur à  $a_c$ . Dès cette pression, l'ordre ferromagnétique s'établit donc dans cette phase. L'ordre ferromagnétique dans les hydrures apparaît ainsi par le biais d'une transition du premier ordre.

Les variations distinctes de  $T_C$  sous pression, dans  $\text{GdMn}_2$  et dans les hydrures, traduisent aussi les différences dans l'évolution de l'ordre magnétique sous pression. Dans les hydrures,  $T_C$  correspond à un ordre ferromagnétique 'pur' où seuls les moments R participent, elle est donc constante sous pression. En revanche, la variation de  $T_C$  sous pression dans  $\text{GdMn}_2$  traduit l'implication des moments Mn dans l'ordre ferromagnétique. Curieusement, la valeur de  $T_C$  augmente avec la pression, lorsque le magnétisme Mn est éliminé. On s'attendrait plutôt à une décroissance de la température d'ordre car la disparition des moments Mn implique une diminution de l'énergie magnétique totale du système. En tout cas, à suffisamment haute pression, la disparition des moments Mn se manifeste par la saturation de la valeur de  $T_C$ .

Tant pour  $\text{GdMn}_2$  que pour  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_1$ , les valeurs de  $T_C$  aux pressions maximales sont très proches de celles dans les composés  $\text{RAl}_2$  où seulement l'ion R est magnétique. La valeur connue de  $T_C$  pour les composés  $\text{GdAl}_2$  et  $\text{TbAl}_2$  est 170 K et 114 K respectivement [Taylor72], ces températures étant en gros proportionnelles aux facteurs de de Gennes  $G=(g-1)^2J(J+1)$ . Ceci prouve qu'à suffisamment haute pression on récupère un ordre contrôlé uniquement par les ions de la terre rare. Dans ce cas la valeur de  $T_C$  dépend des nombres quantiques de l'ion R ce qui explique la différence entre les températures d'ordre des composés avec Gd et de ceux avec Tb.

Quel est, dans les hydrures avec faible dopage H, le mécanisme à l'origine de la transition structurale? Une hypothèse serait celle d'une transition structurale induite par l'instabilité du moment Mn. En effet cette transition se produit, tant pour  $y=1$  que pour  $y=2$ , lorsque le paramètre de maille est proche de  $a_c$ . On pourrait imaginer que

l'hydrogène ségrégerait afin qu'une phase avec  $a < a_c$ , sans moments Mn intrinsèques, puisse se former. L'avantage énergétique pour le système serait lié à la diminution du volume que ce processus entraînerait, car on sait que le rayon des ions est plus petit lorsqu'ils ne sont pas magnétiques. Toutefois, des expériences en cours semblent montrer le même phénomène de ségrégation d'hydrogène dans des hydrures de phases de Laves à base de Fe, où il n'y pas d'instabilité magnétique associée au métal de transition. On doit donc écarter l'hypothèse d'une transition structurale induite par le magnétisme. La ségrégation de l'hydrogène semble donc être un phénomène spécifique au réseau chimique de l'hydrogène. Pour les hydrures avec des concentrations d'hydrogène relativement faibles, il semble donc plus favorable de ségréger au-delà d'une certaine pression. D'autres expériences sont nécessaires afin de pouvoir mieux cerner les mécanismes à la base de ce phénomène.

## 6.4 Conclusions

Les propriétés très inhabituelles des systèmes étudiés (instabilité magnétique et frustration topologique du sous-réseau Mn) résultent dans des comportements très originaux sous pression. Dans les deux types de systèmes  $\text{GdMn}_2$  et  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , l'application d'une pression supprime le désordre magnétique observé à pression ambiante et fait émerger de nouvelles phases ordonnées à longue distance. Cet effet traduit le changement dans le bilan énergétique entre le magnétisme du manganèse et celui de la terre rare. Ces résultats permettent donc de conclure que l'état à pression ambiante est imposé par le réseau frustré du manganèse.

Par ailleurs, dans les hydrures, l'application d'une pression induit des effets spécifiques liés à la présence du réseau très mobile de l'hydrogène. On observe un phénomène de ségrégation de l'hydrogène, qui est à l'origine de transitions isostructurales et d'effets volumiques géants. Le passage du désordre magnétique vers l'ordre ferromagnétique à longue portée se fait dans les hydrures par le biais d'une transition du premier ordre. Dans les composés non-hydrogénés, ce passage se fait par l'intermédiaire de phases magnétiques avec des moments magnétiques Mn induits.

Les résultats obtenus démontrent en outre que la diffraction de neutrons sous pression est un outil puissant dans la compréhension de structures magnétiques complexes et dans la mise en évidence de nouvelles phases induites sous pression.

## Chapitre 7

# Perspectives : Influence de la pression sur le magnétisme d'autres systèmes topologiquement frustrés, le liquide de spin $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les résultats du chapitre précédent montrent que dans les hydrures de phases de Laves, la pression induit une transition d'un ordre magnétique à courte portée vers un ordre à longue portée. Ici, nous nous intéressons à l'effet de la pression sur un autre type de système topologiquement frustré  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . La frustration est due à des interactions Tb-Tb premiers voisins antiferromagnétiques dans un réseau pyrochlore, comme celui du Mn dans les phases de Laves. Dans ce composé, la frustration induit un ordre magnétique à courte portée, mais de type fluctuant et non pas 'statique' comme celui des hydrures (voir chapitre 4). Ce comportement est qualifié de 'liquide de spin'.

Le comportement de  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est particulièrement intéressant : bien qu'il soit caractérisé par une température de Curie-Weiss relativement élevée de -19 K, il reste dans un état liquide de spin jusqu'au moins 70 mK [Gardner99a], avec un éventuel gel type verre de spin en dessous de cette température [Luo01]. Des expériences de relaxation de muons [Gardner99a] et de diffusion de neutrons [Gardner99a, Gingras00, Yasui02] montrent que l'état liquide de spin se caractérise par des corrélations antiferromagnétiques de nature dynamique qui se développent en dessous de 50–100 K. L'état fondamental de l'ion libre dans  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est un doublet de champ cristallin, l'interaction avec les voisins se faisant par un couplage de superéchange et dipolaire. Avec ces interactions, le fait que ce composé ne s'ordonne pas jusqu'à très basse température reste très surprenant [Gardner99a, Gingras00, dH00].

Nous avons utilisé la pression pour étudier la stabilité de l'état liquide de spin dans  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . On s'attend à ce que la pression modifie le bilan entre les interactions magnétiques, les interactions d'échange, dipolaires, et de champ cristallin car ayant des dépendances différentes par rapport aux distances interatomiques. Cette étude sous pression a été faite par diffraction de neutrons.

## Détails expérimentaux

Les expériences de diffraction de neutrons sous pression ont été effectuées sur le spectromètre G6-1 (LLB), dans une large gamme de pressions (1.5–8.6 GPa), et jusqu'à très basse température (de 100 K à 1.4 K). La plus haute pression appliquée (8.6 GPa) provoque une diminution du paramètre de maille de  $\Delta a/a=1\%$  ( $a=10.149 \text{ \AA}$  à pression ambiante). L'échantillon sous forme de poudre a été placé dans une cellule de pression à enclumes de saphir. La poudre de NaCl a été utilisée comme milieu transmetteur de la pression, ce qui permet de garder une pression quasi-hydrostatique. Les détails concernant cette technique expérimentale sont présentés dans le chapitre 2. L'affinement de la structure magnétique a été fait avec la méthode Rietveld en utilisant le programme Fullprof [RC93].

## Résultats

La symétrie cristalline reste cubique  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  dans toute la région pression-température explorée lors de ces expériences, dans la limite de notre résolution expérimentale.

La Fig. 7.1 montre les spectres de diffraction de neutrons obtenus à 1.4 K pour trois valeurs de pression appliquée et en particulier l'intensité diffuse dans la région de la réflexion nucléaire 111. Les échelles de l'intensité ont été choisies afin de montrer le signal magnétique dans des unités relatives à l'intensité du pic 111, ce qui permet de comparer directement les spectres. A pression ambiante, l'intensité diffuse due aux corrélations magnétiques type liquide de spin ne montre aucune indication de l'existence d'un ordre magnétique à longue portée. A 1.5 GPa, des pics de Bragg magnétiques de faible intensité émergent du bruit de fond diffus. A 8.6 GPa, les pics magnétiques ont maintenant une intensité beaucoup plus importante par rapport à l'intensité du pic nucléaire ( $\sim 30\%$ ). L'apparition de pics de Bragg étroits (à une température que nous noterons  $T_N$ ) met en évidence le développement d'un ordre magnétique à longue portée, ou la cristallisation de l'état liquide de spin sous pression. La valeur de  $T_N$  est pratiquement indépendante de la pression pour la gamme de pression explorée (insert de la Fig. 7.1).

Nous avons étudié de façon détaillée le comportement magnétique en fonction de la température à 7.1 GPa. La Fig. 7.2a) montre les spectres de diffraction de neutrons obtenus à cette pression pour trois valeurs de température. Les pics de Bragg magnétiques apparaissent à  $T_N=2.1 \text{ K}$  (insert de la Fig. 7.1). La largeur des raies magnétiques est limitée par la résolution expérimentale ( $\Delta d/d=1.1\%$ ), ce qui correspond à une longueur de corrélation magnétique de  $450 \text{ \AA}$  au moins. Les corrélations magnétiques type liquide de spin apparaissent à 50 K, et continuent à être observées en dessous de  $T_N$  ce qui montre que les états ordonné et liquide coexistent dans cette gamme de températures.

On n'observe pas de contribution magnétique additionnelle sur les pics d'origine structurale, ce qui indique que l'ordre à longue portée est de type antiferromagnétique. Les pics magnétiques observés se subdivisent dans deux types de familles. La première peut s'indexer à partir des raies fondamentales du réseau c.f.c. avec un vecteur de

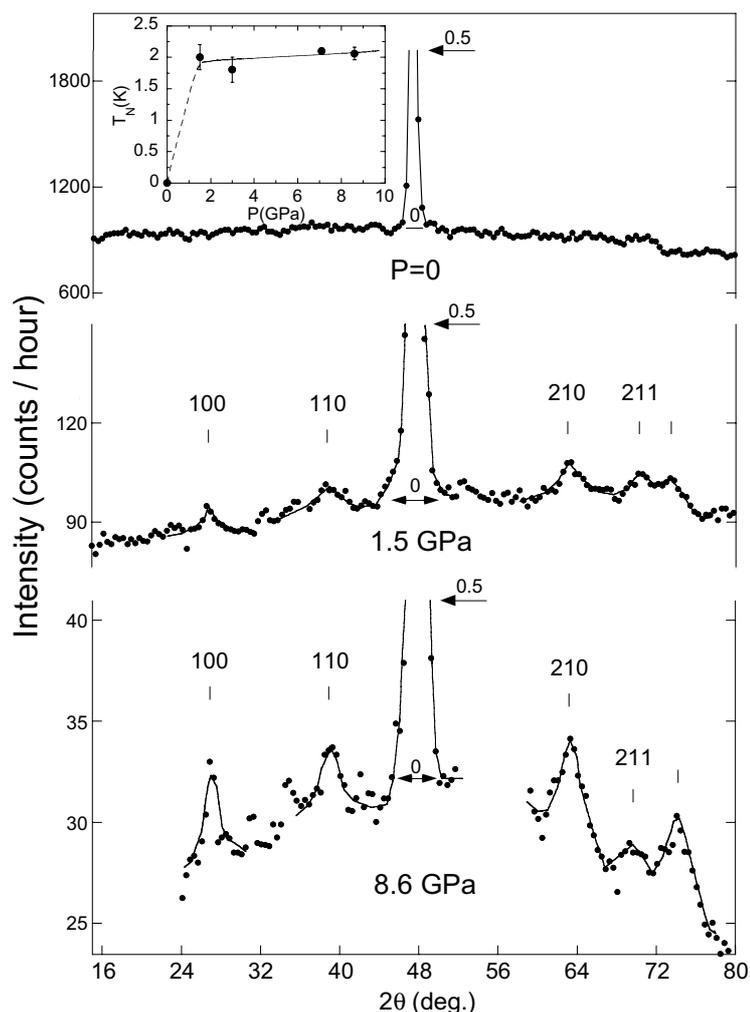


FIG. 7.1 – Spectres de diffraction de neutrons dans  $Tb_2Ti_2O_7$  à 1.4 K pour trois valeurs de pression appliquée. Les mesures ont été effectuées sur G6-1 (LLB) avec longueur d'onde incidente de 4.741 Å. L'intensité est exprimée en *counts* par heure. La mi-hauteur des pics de Bragg 111 est indiquée par les flèches à côté des pics. Dans l'insert, on montre la température de Néel en fonction de la pression. Sous pression, le volume de l'échantillon est très petit ( $1 \text{ mm}^3$  à 1.5 GPa et seulement  $0.2 \text{ mm}^3$  à 8.6 GPa), ce qui explique la diminution de l'intensité mesurée moyenne lorsque la pression augmente.

propagation  $\mathbf{k}=100$  ou  $110$ . Elle correspond à un ordre antiferromagnétique à l'intérieur de la maille cubique. Notons que nos mesures (sur poudre) ne permettent pas de distinguer entre ces deux vecteurs. La deuxième famille, constituée par les raies à  $47^\circ$  et  $75^\circ$ , ne peut être indexée qu'avec une maille magnétique beaucoup plus grande (par exemple  $4a$ ). Ces pics magnétiques supplémentaires gardent, dans toute la gamme de pressions, la même intensité relative par rapport aux pics de la famille  $\mathbf{k}$ . On peut

donc exclure qu'ils soient dus à une phase intermédiaire induite par un gradient de pression, en revanche, ils pourraient correspondre à une modulation de longue période de la structure principale.

On s'intéresse maintenant à la structure magnétique principale décrite par le vecteur de propagation antiferromagnétique  $\mathbf{k}=100$  ou  $110$ . La maille magnétique est égale à la maille chimique, donc formée par quatre tétraèdres ( $16$  ions  $\text{Tb}^{3+}$ ). Chimiquement, les quatre tétraèdres se déduisent d'un tétraèdre unique par des translations c.f.c.. En ce qui concerne le magnétisme, le vecteur de propagation  $\mathbf{k}=100$  ou  $110$  impose que les quatre tétraèdres soient identiques deux à deux, une paire ayant des orientations de spin opposées par rapport à l'autre (Fig. 7.3a). En effet, la phase magnétique associée au déplacement  $\mathbf{x}_t$  des translations c.f.c. est simplement donnée par  $2\pi\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_t$ . Le problème se réduit donc à trouver l'arrangement des spins pour le tétraèdre de base. Ce point a été abordé par deux méthodes différentes, détaillées ci-dessous.

La première méthode consiste en essayer un grand nombre de configurations avec les

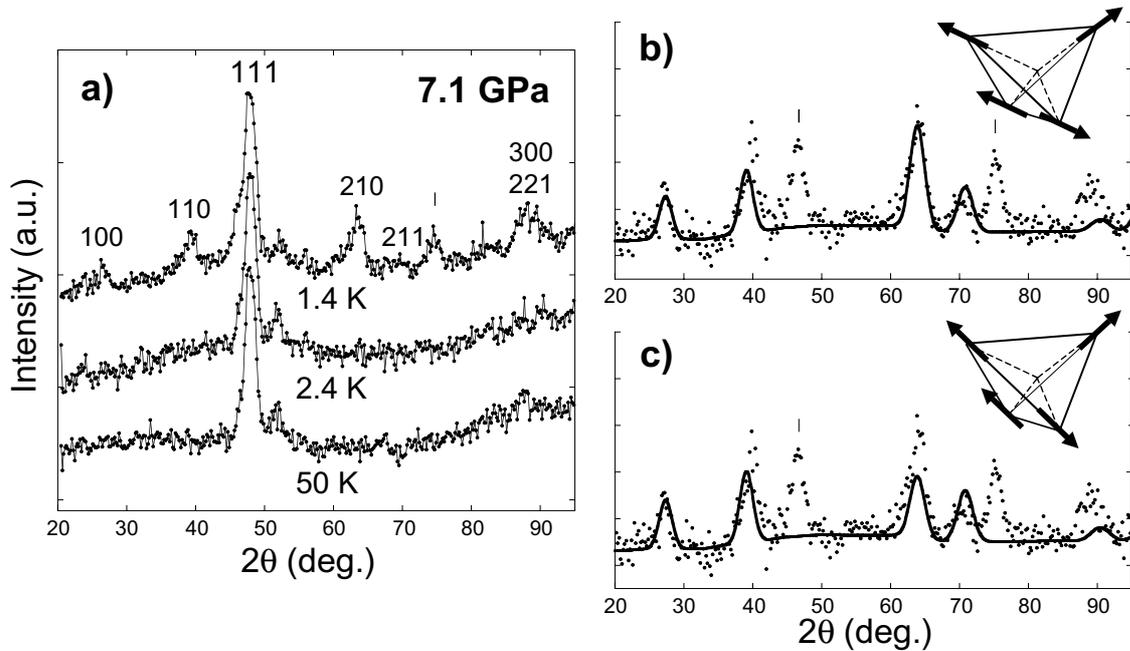


FIG. 7.2 – a) Spectres de diffraction de neutrons dans  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pour  $P=7.1$  GPa et à 1.4 K, 2.4 K et 50 K (spectres bruts). b) Spectre magnétique de diffraction de neutrons pour  $P=7.1$  GPa et à 1.4 K, obtenu à partir du spectre brut en soustrayant un spectre moyenné sur toutes les températures de la phase paramagnétique ( $T>2.1$  K). La ligne continue correspond à l'affinement avec l'arrangement S1 (montré dans l'insert) avec les spins le long des axes de type 111 c) Même que précédemment, mais l'affinement correspond à l'arrangement S2 dans l'insert avec les spins le long des axes de type 110. Les pics à  $47^\circ$  et  $75^\circ$  correspondent à l'ordre magnétique dans une maille magnétique plus grande.

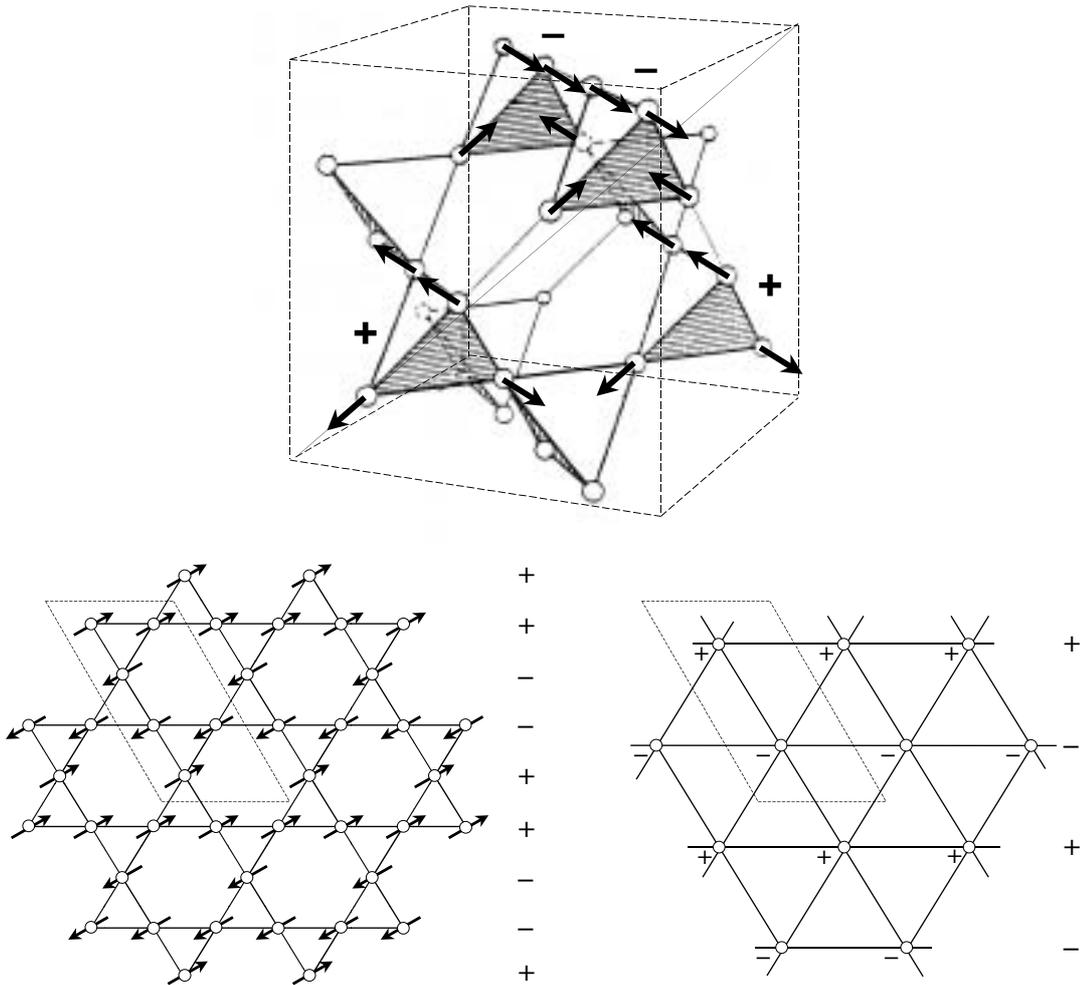


FIG. 7.3 – Haut : Structure magnétique dans  $Tb_2Ti_2O_7$  avec l'arrangement S1 (Fig. 7.2b), où les spins sont le long des axes de type 111. Bas : Projection des moments magnétiques dans les plans Kagomé et hexagonaux perpendiculaires à la direction 111 montrée en haut par une ligne continue. Dans les plans hexagonaux, les spins ont une orientation perpendiculaire au plan.

quatre moments magnétiques du tétraèdre égaux, et en prenant pour les orientations des moments une famille de directions cubiques (111, 110 ou 100) à la fois. Nous avons essayé un très grand nombre de configurations, le meilleur accord ayant été trouvé pour l'arrangement des spins montré dans la Fig. 7.2b), solution notée S1. Dans chaque tétraèdre, les quatre spins sont alignés le long de directions du type 111 : un des spins est le long de l'axe local qui relie le sommet au centre du tétraèdre, tandis que les trois autres spins sont colinéaires et le long d'un axe local 111 différent. En pratique, seuls deux des spins sont suivant les axes d'anisotropie locale  $\langle 111 \rangle$  qui relient les sommets au centre du tétraèdre.

La deuxième méthode, explorée au sein du groupe, utilise la théorie des groupes

(programme BasiReps développé par J. Rodríguez-Carvajal), ce qui permet d'obtenir la décomposition en représentation irréductibles des éléments de symétrie qui laissent le vecteur de propagation 100 ou 110 invariant, pour des sites magnétiques avec le groupe ponctuel  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Pour chaque représentation, une recherche systématique a été faite pour des moments magnétiques le long des axes cubiques et en imposant que ces moments soient égaux pour tous les ions du tétraèdre. On ne trouve pas de solution satisfaisante avec  $\mathbf{k}=110$ . Par contre, on trouve une solution (notée S2) pour  $\mathbf{k}=100$  et les moments suivant des axes locaux 110 (Fig. 7.2c). Notons que la solution S2 est voisine de S1, mais que cette dernière ne peut pas être obtenue par cette deuxième méthode.

Pour les deux structures magnétiques, basées soit sur l'arrangement S1 soit sur l'arrangement S2 (voisines l'une de l'autre), on obtient qu'une des directions de type  $\langle 111 \rangle$  se distingue des trois autres. Dans chacun des plans perpendiculaires à cette direction particulière, tous les spins sont le long d'une direction commune, avec une orientation parallèle ou anti-parallèle. On peut définir dans ces plans des lignes 110 ferromagnétiques avec un empilement entre les lignes de type  $++--+-$  pour les plans Kagomé, et de type  $+--+$  pour les plans hexagonaux (voir la Fig. 7.3).

Notons que ces structures correspondent à des arrangements ayant un bas degré de symétrie, et qu'en particulier l'aimantation est non-nulle à l'intérieur de chaque tétraèdre pour les deux types d'arrangement. On pouvait déjà s'y attendre puisqu'on observe tous les pics correspondant au vecteur de propagation, et que les solutions avec une haute symétrie induisent en général des extinctions de raies. En particulier, dans notre cas, les solutions avec une aimantation nulle dans le tétraèdre se traduiraient par l'extinction de la raie 100, ce qui n'est pas observé expérimentalement. De plus, les arrangements proposés ne permettent qu'un accord relativement correct avec l'expérience puisqu'ils ne rendent compte que de la famille principale des pics.

On peut remarquer que cette structure magnétique n'est pas prédite par des modèles théoriques [Palmer00, Champion01b] et est différente des quelques structures ordonnées connues dans des composés pyrochlore, qui présentent les vecteurs de propagation  $\mathbf{k}=0$  ou  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  [Champion01a, Ferey86, Champion01b].

Nous avons analysé l'ordre magnétique à basse température pour les différentes valeurs de pression. On n'observe pas d'évolution du type de structure magnétique sous pression (dans la limite de précision de nos mesures). La valeur du moment magnétique obtenue est relativement indépendant du modèle de structure magnétique choisi, étant pratiquement la même pour les solutions S1 ou S2. On obtient que la valeur du moment magnétique ordonné de l'ion  $\text{Tb}^{+3}$  augmente avec la pression, sa valeur maximale étant de  $2.4 \mu_B$  à 7.1 GPa et 1.4 K (Fig. 7.4). Ce moment magnétique semble saturer à plus haute pression. Notons que ce moment reste en dessous de la valeur de l'ion libre de  $9 \mu_B$ , et de la valeur de  $5 \mu_B$  calculée pour  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [Gingras00]. Cette faible valeur du moment ordonné Tb est liée à la coexistence des états magnétiques ordonné et liquide.

La coexistence de ces deux états magnétiques et le fait que  $T_N$  soit indépendant de la pression suggèrent une transition du premier ordre. En revanche, l'étude préliminaire du comportement critique, faite à partir de la variation en température de l'intensité

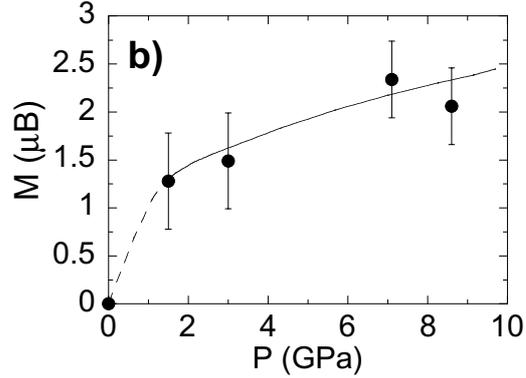


FIG. 7.4 – Moment magnétique ordonné du Tb à 1.4 K (droite) en fonction de la pression.

intégrée des pics de Bragg magnétiques, est plutôt en accord avec une transition du second ordre classique : en ajustant l'intensité avec la loi  $I(T) \propto (T_N - T)^{2\beta}$ , on trouve un exposant  $\beta$  dans l'intervalle 0.3-0.5 (insert de la Fig. 7.5). Ceci est compatible avec la valeur  $\beta = 1/3$ , exposant critique typique pour le magnétisme 3D conventionnel. Notons que cette valeur ainsi que celle trouvée récemment pour  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\beta = 0.33$ ) [Champion01a] sont nettement supérieures à celle trouvée dans le pyrochlore  $\text{FeF}_3$  ( $\beta = 0.18$ ), qui suggérerait une nouvelle classe d'universalité propre aux pyrochlores frustrés [Reimers92a]. Les mesures actuelles sur poudre, et dans un très petit domaine de température, ne permettent pas d'obtenir une meilleure précision pour la valeur de  $\beta$ . Ce point nécessite d'être clarifié avec des nouvelles mesures sous pression sur un monocristal et dans un cryostat à dilution.

Afin d'étudier la coexistence des états magnétiques liquide et ordonné plus en détail, nous avons obtenu l'amplitude de la modulation diffuse  $A(T)$  en fonction de la température. Cette amplitude correspond expérimentalement à  $I_{\text{max}} - I_{\text{min}}$  (Fig. 7.5), et on s'attend à qu'elle soit proportionnelle à la moyenne thermique sur les corrélations entre spins premiers voisins [Gardner99a, Greedan91]. L'amplitude de modulation devient plus importante lorsque la pression augmente. A pression ambiante,  $A(T)$  augmente lorsque la température décroît. Sous pression, le même comportement est observé au-dessus de  $T_N$ , un maximum dans  $A(T)$  étant observé à cette température de mise en ordre magnétique. En dessous de  $T_N$ , la décroissance de  $A(T)$  traduit l'augmentation de l'intensité des raies magnétiques. L'état magnétique en dessous de  $T_N$  rappelle donc celui d'une phase mixte solide-liquide avec un caractère à la fois statique et dynamique, et se caractérise par un transfert graduel de l'intensité de l'état liquide vers l'état solide lorsque la température diminue. Nos résultats montrent que les phases liquide et ordonnée coexistent au moins jusqu'à 1.4 K ( $0.7 T_N$ ). On n'observe pas de saturation de l'intensité de Bragg lorsque la température diminue (insert de la Fig. 7.5), la question de savoir si les deux états coexistent à  $T=0$  reste donc ouverte. Sous pression, la variation de  $A(T)$  avec la température au-dessus de  $T_N$  est bien décrite par la loi  $-\ln(T/T_{\text{up}})$ , où  $T_{\text{up}}$  correspond à l'apparition des corrélations de spin à courte

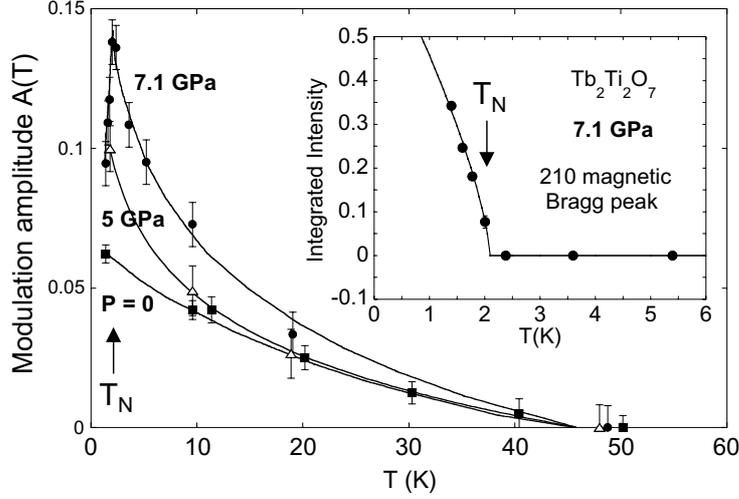


FIG. 7.5 – Amplitude de modulation  $A(T)$  dans  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pour les pressions  $P=0$ , 5 et 7.1 GPa.  $A(T)$  est définie  $A(T)=I_{\max}-I_{\min}$ , où  $I_{\min}$  et  $I_{\max}$  sont les extrêmes de l'intensité accessibles dans nos diagrammes de diffraction.  $A(T)$  est obtenue à partir des spectres de diffraction corrigés du spectre à 50 K, et a été divisée par l'intensité intégrée du pic de Bragg structural 111. Pour  $P=5$  et 7.1 GPa, les lignes continues sont des ajustements des points expérimentaux dans la zone paramagnétique avec la loi  $-\ln(T/T_{\text{up}})$ ,  $T_{\text{up}}=46$  K, tandis que pour  $P=0$  la ligne continue est un guide pour l'œil. A 5 GPa seule la zone paramagnétique a été étudiée. Dans l'insert, on montre l'intensité intégrée de la raie magnétique 210 (divisée par l'intensité du pic 111) en fonction de la température pour la pression de 7.1 GPa. La ligne continue correspond à l'ajustement par la loi  $(T_N-T)^{2\beta}$  avec  $T_N=2.1$  K et  $\beta=0.36$ .

portée [Gaulin92]. Notons que la modulation diffuse à pression ambiante ne peut pas être ajustée par la loi précédente de façon satisfaisante.

L'état liquide de spin montre d'autres particularités importantes. Dans la Fig. 7.6, l'intensité magnétique diffuse est montrée en fonction des unités réduites  $qa$ . Le choix de ces unités permet de distinguer l'effet de la pression de l'effet trivial de réduction du paramètre de maille. Ceci permet de comparer quantitativement les données à différentes pressions et températures. Les données pour différentes pressions appliquées et à différentes températures se superposent, mais montrent une différence par rapport aux résultats obtenus à pression ambiante. En effet, à  $P=0$  le pic diffus est centré à la position de la réflexion 111 de la structure cristalline ( $qa=10.9\pm 0.1$ ), tandis que sous pression on observe une déviation de la position centrale de la modulation vers une valeur supérieure ( $qa=12.6\pm 0.3$ ).

Nous avons analysé cet effet plus en détail, en ajustant la modulation diffuse avec la fonction  $I(q) = -B(T) f^2(q) \sin(qR_1)/(qR_1) + c(T)$ , où  $B$  et  $c$  sont les paramètres à ajuster.  $B$  est proportionnel à l'amplitude de modulation  $A(T)$ , tandis que  $c(T)$  est l'intensité de bruit de fond due à la contribution des phonons.  $f^2$  est le facteur de forme magnétique au carré de l'ion  $\text{Tb}^{+3}$  et  $R_1=a/\sqrt{7}$  est la distance entre les ions  $\text{Tb}^{+3}$

premiers voisins. Notons que dans cette loi, la position du maximum de l'intensité est fixée par la valeur de  $R_1$ , et donc par la valeur du paramètre de maille. On obtient des bons ajustements des données obtenues sous pression, en revanche, on obtient une déviation systématique pour les résultats à pression ambiante.

Nous avons également comparé nos résultats à ceux de calculs effectués pour un réseau pyrochlore avec des interactions antiferromagnétiques premiers voisins et des spins Heisenberg. La première de ces sections efficaces a été calculée analytiquement dans un modèle de composantes infinies [Canals01], tandis que la deuxième a été obtenue par un code Monte Carlo [Reimers92b]. Ces deux sections efficaces sont très proches l'une de l'autre, et leur maximum est très voisin de celui de la fonction  $\sin(qR_1)/(qR_1)$ . Nous avons ajusté les données avec la loi  $I'(q) = -B'(T)f^2(q) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} - 1\right) + c'(T)$ , où  $B'$  et  $c'$  sont les paramètres ajustables, et  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est une des sections efficaces données précédemment. Notons que la forme et la position du maximum des sections efficaces ne sont pas des paramètres de l'ajustement. L'accord avec les données expérimentales est un peu moins bon qu'avec la fonction  $\sin(qR_1)/(qR_1)$ , mais reste meilleur pour les données sous pression (Fig. 7.7). Pour comparaison, on montre les ajustements avec  $I(q)$  dans la même figure.

Ces résultats montrent que dans l'état liquide de spin sous pression, la longueur de corrélation reste contrainte aux paires premiers voisins, même à des températures très proches de  $T_N$ . Ceci ne semble pas être le cas à pression ambiante.

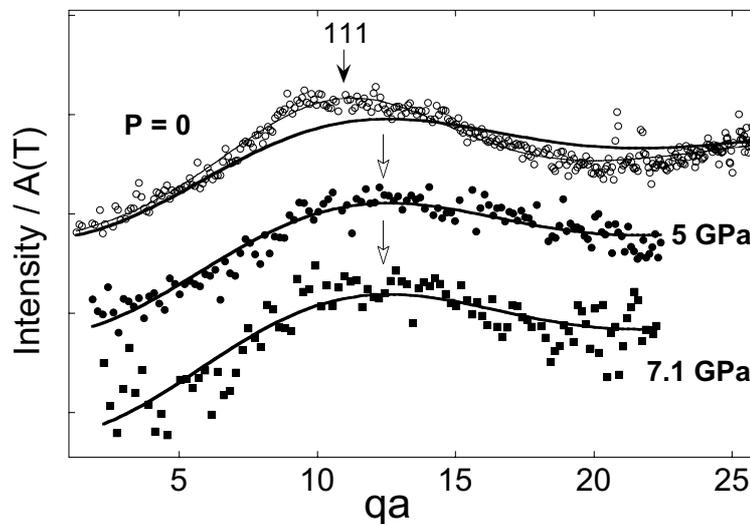


FIG. 7.6 – Intensité magnétique diffuse dans  $Tb_2Ti_2O_7$  correspondant à l'état liquide de spin pour  $P=0$ , 5 et 7.1 GPa en fonction des unités réduites  $qa$ . Les spectres de diffraction de neutrons sont corrigés du spectre mesuré à 50 K et divisés par l'amplitude de modulation  $A(T)$ . Les lignes continues correspondent à l'ajustement avec la fonction  $I(q)$  décrite dans le texte. La ligne étroite pour  $P=0$  est un guide pour l'œil. Les flèches fermée et ouvertes montrent respectivement la position du pic 111 et le maximum de la loi d'ajustement  $I(q)$ .

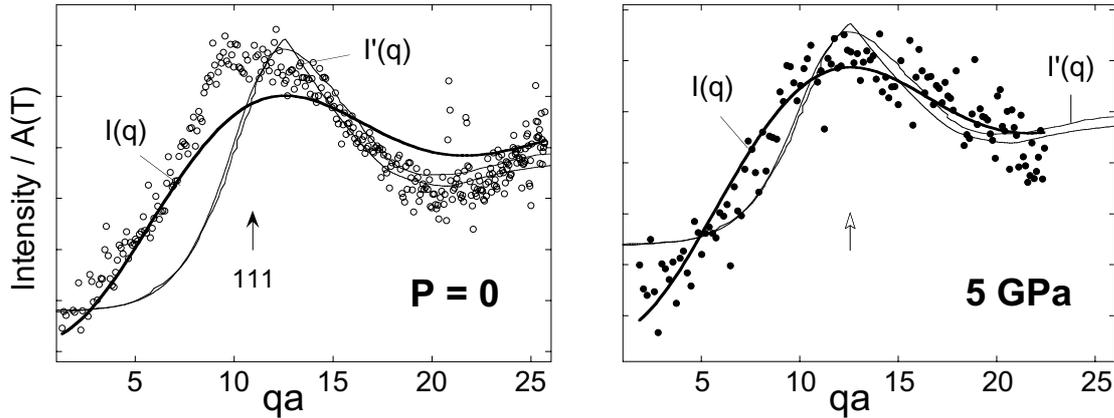


FIG. 7.7 – Intensité magnétique diffuse dans  $Tb_2Ti_2O_7$  à  $P=0$  et 5 GPa en fonction des unités réduites  $qa$ . Les lignes continues étroites correspondent à l'ajustement avec la fonction  $I'(q)$ , qui s'écrit à partir de sections efficaces calculées (voir texte), tandis que les lignes continues épaisses correspondent à l'ajustement avec la fonction  $I(q)$  (Fig 7.6). Les flèches fermée et ouverte montrent respectivement la position du pic 111 et le maximum des lois d'ajustement  $I(q)$  et  $I'(q)$ .

## Discussion

Nos mesures montrent un résultat très original et inattendu dans  $Tb_2Ti_2O_7$  : l'application d'une pression induit un ordre antiferromagnétique à longue portée, qui coexiste avec l'état liquide de spin observé à pression ambiante. La coexistence des états liquide de spin et ordonné, et le fait que  $T_N$  est indépendant de la pression, suggèrent que cette transition induite par la pression est du premier ordre.

La structure magnétique ordonnée observée sous pression dans  $Tb_2Ti_2O_7$  n'est pas encore bien élucidée. L'arrangement trouvé ne rend compte que d'une famille de pics magnétiques et, curieusement, il présente un bas degré de symétrie. Des expériences de diffraction de neutrons sous pression sur monocristal sont prévues, ce type d'expérience pouvant fournir des données plus précises sur la structure cristalline et magnétique induite sous pression.

Pourquoi un ordre à longue portée apparaît-il sous pression ? L'état liquide de spin pourrait être très sensible à une distorsion structurale induite sous pression, mais on ne l'a pas observée dans la limite de notre précision expérimentale  $\Delta a/a \sim 10^{-3}$ . Un éventuel scénario serait celui d'un état liquide de spin résultant d'une combinaison particulière de différents types d'interactions magnétiques, et correspondant à une fenêtre étroite de paramètres thermodynamiques dans laquelle les fluctuations quantiques seraient importantes. L'effet de la pression pourrait donc être celui de détruire l'équilibre énergétique délicat dans ce système, les interactions magnétiques en jeu ayant des dépendances différentes par rapport aux distances interatomiques. Ceci permettrait au système de sortir de la fenêtre étroite de paramètres, ce qui rendrait possible l'apparition d'un ordre à longue portée 'conventionnel'.

La pression induit une augmentation de l'amplitude des fluctuations caractéris-

---

tiques de l'état liquide de spin, et un changement subtil dans leur dépendance par rapport à la température et au vecteur de diffusion  $q$ . Sous pression, la position du maximum de l'intensité diffuse montre un meilleur accord avec les fonctions de type liquide, et avec les prédictions théoriques pour le réseau pyrochlore avec des interactions antiferromagnétiques [Canals01, Reimers92b]. L'analyse des fluctuations magnétiques comme  $S(q,T)=g(T)F(q)$  met aussi en évidence le découplage entre les dimensions spatiale et thermique, comme prédit par la théorie [Canals01, Reimers92b].

Le mécanisme à l'origine de ces modifications concernant l'intensité diffuse, induites par la pression, n'est pas encore bien compris. D'une façon générale, une modification de la position du maximum du pic diffus est corrélée à une modification de la pseudo-périodicité (voir par exemple l'évolution des corrélations diffuses dans les phases incommensurables courte portée, chapitre 5). Dans le cas présent, où les corrélations sont à peu près limitées aux premiers voisins, on peut aussi développer une image d'objet diffusant. Des études expérimentales récentes ont permis de mieux étudier l'état liquide de spin à pression ambiante [Gardner01, Kao02]. En particulier, [Yasui02] a avancé l'idée d'un objet diffusant anisotrope impliquant deux tétraèdres. Il se pourrait qu'une certaine isotropie soit restaurée sous pression.

On remarque l'étude dans le système topologiquement frustré GGG ('Gadolinium Gallium Garnet') où à pression ambiante, des régions liquide de spin semblent coexister avec des zones verre de spin ou ordonnées à moyenne portée [Schiffer94, Petrenko98]. Dans ce composé, une transition vers un ordre antiferromagnétique à longue portée est induite par l'application d'un champ magnétique élevé ( $H \sim 1$  T) et pour des températures en dessous de 0.38 K [Schiffer94]. Ces études et nos résultats montrent la grande richesse de comportements magnétiques dans les composés avec une frustration géométrique et confirment la grande sensibilité à toute perturbation pouvant aider le système à choisir son état fondamental.

Il est prévu d'étudier sous pression un autre composé de la même famille d'oxydes,  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Dans ce composé, bien que les interactions Ho-Ho premiers voisins soient ferromagnétiques, le réseau pyrochlore est topologiquement frustré car les spins possèdent une très forte anisotropie Ising locale [Bramwell01]. Ces composés sont appelés *glaces de spin*, puisque la configuration de spins dans l'état fondamental rappelle celle du réseau cristallin de la glace. L'étude de ce composé pourrait aider à comprendre l'influence de la pression sur les interactions magnétiques de ce type de systèmes.

## Conclusion

Nous avons étudié par diffraction de neutrons sous pression les propriétés magnétiques du composé  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Les résultats obtenus montrent que la pression induit un ordre antiferromagnétique à longue portée, observé en dessous de  $\sim 2$  K. Cet état magnétique ordonné coexiste avec l'état liquide de spin observé à pression ambiante.

Cette étude, ainsi que celle présentée dans le chapitre précédent, révèlent la pression hydrostatique comme un outil nouveau et essentiel dans l'étude des états magnétiques non conventionnels observés dans les systèmes présentant une forte frustration

topologique.

# Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des hydrures de phases de Laves  $AMn_2H_y$  ( $A = Y$  ou terre rare magnétique). Le but était de comprendre l'interaction entre le réseau chimique de l'hydrogène et les différents réseaux magnétiques, en particulier celui topologiquement frustré du manganèse. Pour mieux cerner les paramètres pertinents à ce problème, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales, choisies pour leur complémentarité, ainsi que différentes substitutions chimiques et concentrations d'hydrogène.

Cette étude a montré la forte influence de l'hydrogène sur le magnétisme de ces composés, mettant en évidence le double effet du dopage H sur l'ordre magnétique : l'influence de l'hydrogène se fait sur les interactions d'échange isotropes, ainsi que sur les termes de champ cristallin responsables de l'anisotropie magnétique du système. Ce dernier point a pu être démontré par des calculs de champ cristallin dans les composés ordonnés. Ce travail a révélé de nouvelles phases magnétiques ordonnées à courte portée, induites par le désordre chimique de l'hydrogène. L'étude fine des propriétés statiques et dynamiques a mis en évidence **l'originalité de cet état, qui combine un haut degré de désordre à des températures d'ordre élevées**. Ces phases à courte portée se distinguent clairement des phases type verre de spin usuelles, étant en revanche relativement voisines des phases ordonnées, où un ordre magnétique à longue portée est induit par la surstructure de l'hydrogène. Ceci s'explique probablement par le fait que, dans ce type de systèmes topologiquement frustrés, le dopage en hydrogène a essentiellement le même type d'effet autant lorsque le réseau H est ordonné que lorsqu'il est désordonné : celui de relâcher (partiellement ou totalement) la frustration topologique, permettant au système de trouver un état fondamental stable. La spécificité de nos systèmes se manifeste aussi dans le diagramme de phases du système substitué Mn/Fe, où l'évolution d'un ordre antiferromagnétique vers un ordre ferromagnétique se fait de façon progressive par le biais d'un ordre incommensurable à courte portée. Cette évolution a pu être générée par un modèle simple dont l'ingrédient principal est le caractère à courte portée de l'ordre magnétique. En outre, des mesures de diffraction de neutrons et rayons X ont mis en évidence dans nos composés des **effets spectaculaires induits par la pression** : ségrégation chimique de l'hydrogène à l'origine d'une transition isostructurale, et apparition d'un ordre ferromagnétique à longue portée conséquence de la suppression des moments Mn. Les systèmes que nous avons étudié se sont donc révélés riches de comportements nouveaux, résultant des

effets combinés de la frustration topologique et du dopage en hydrogène.

En plus du sujet principal de la thèse, nous avons étudié le système chimiquement ordonné  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , où les moments magnétiques Tb montrent un désordre fluctuant type liquide de spin jusqu'à très basse température. Cette anomalie est due à la présence d'un réseau pyrochlore géométriquement frustré, analogue au réseau Mn dans les hydrures de phases de Laves. Dans ce composé, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois la **'cristallisation' d'un état liquide de spin** sous pression. Cette étude confirme l'apport essentiel de la diffraction de neutrons sous haute pression pour la compréhension des propriétés magnétiques complexes des systèmes géométriquement frustrés. Elle ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude d'autres composés topologiquement frustrés, qui suscitent actuellement un énorme intérêt.

# Annexe A

## Calcul du champ cristallin

L'Hamiltonien décrivant les propriétés magnétiques du sous-réseau de la terre rare dans les hydrures  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  s'écrit, pour un axe de quantification  $\mathbf{n}$  le long l'une des directions cubiques [111] – voir expressions (3.2), (3.3) et (3.4) :

$$\begin{aligned} H_{cc} = & 2(g_J - 1)\mathbf{H}_e\mathbf{J}\cdot\mathbf{n} + A_4 \langle r^4 \rangle \theta_4(O_4^0 - 20\sqrt{2}O_4^3) + \\ & + A_6 \langle r^6 \rangle \theta_6(O_6^0 + (35\sqrt{2}/4)O_6^3 + (77/8)O_6^6) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Dans ce qui suit, J, L et S sont les nombres quantiques et  $g_J$  le facteur de Landé caractérisant la terre rare R.

Dans cette expression :

-  $\mathbf{n}$  est un vecteur unitaire associé à la direction des moments Mn.

-  $\mathbf{H}_e$  est le champ d'échange des moments Mn agissant sur le site de la terre rare.  $\mathbf{H}_e$  est égal à  $J_{R-Mn}\mu_{Mn}$ . Il peut être évalué à partir de la dépendance en température du moment ordonné dans le sous réseau R [Goncharenko99]. La valeur de la constante d'échange  $J_{R-Mn}$  est pratiquement la même pour les trois ions Tb, Dy, et Ho ( $J_{R-Mn} \sim 21 \pm 2 \text{ K}\mu_B^{-2}$ ) et le moment ordonné Mn ne varie pratiquement pas avec la température en dessous de 200 K, sa valeur à basse température étant  $3.5 \pm 0.3 \mu_B$ . On a donc utilisé dans tous les calculs la valeur moyenne  $\mathbf{H}_e = 73 \text{ K}\mu_B^{-1}$ .

- Les opérateurs de Stevens  $O_l^m$  [Stevens52] sont des combinaisons linéaires des opérateurs  $J_z$ ,  $J_+$ ,  $J_-$  et  $J(J+1)$ . Ils peuvent être représentés par des matrices de dimension  $(2J+1) \times (2J+1)$ . Les éléments des matrices  $O_l^m$  les plus importantes sont donnés dans [Hutchings64] pour tous les ions R.

- les facteurs de Stevens  $\theta_l$  [Stevens52] sont des constantes qui dépendent des nombres quantiques J, L et S de l'ion R en question. Elles sont tabulées dans [Hutchings64].

- les moyennes radiales des fonctions d'onde  $\langle r^l \rangle$  ont été calculées pour certaines terres rares [Freeman62]. Pour Dy, la valeur est donnée, tandis que pour Tb et Ho, on a interpolé entre les valeurs correspondant aux éléments voisins.

- Les paramètres de champ cristallin  $A_l$  contiennent l'information sur l'environnement cristallin autour du site R. C'est ce qu'on cherche à déterminer. Dans nos

calculs, nous considérerons le cas le plus général de valeurs indépendantes de  $A_l$  pour Tb, Dy, et Ho.

Le terme d'échange se réécrit :

$$H_{ech} = 2(g_J - 1)H_e(J_x \sin\theta \cos\phi + J_y \sin\theta \sin\phi + J_z \cos\theta) \quad (\text{A.2})$$

où  $\theta$  et  $\phi$  sont les angles polaire et azimutal par rapport à l'axe de quantification [111].  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$  sont des matrices de dimension  $(2J+1) \times (2J+1)$ .

L'Hamiltonien total (A.1) peut donc se réduire à une seule matrice  $(2J+1) \times (2J+1)$ , la valeur des éléments de cette matrice dépendant des paramètres de champ cristallin et de l'orientation particulière des moments Mn par rapport à l'axe [111].

Pour des paramètres de champ cristallin  $A_l$  donnés, et à une certaine température T, l'orientation des moments R est celle qui minimise l'énergie libre du système, calculée à partir des valeurs propres  $E_i$  obtenues après diagonalisation de la matrice correspondant à l'Hamiltonien (A.1) :

$$F(T, \theta, \phi) = -kT \ln Z(T, \theta, \phi) \quad (\text{A.3})$$

où  $Z(T, \theta, \phi)$  est la fonction de partition

$$Z(T, \theta, \phi) = \sum_{i=1}^{2J+1} e^{-E_i/kT} \quad (\text{A.4})$$

Pour le cas d'un système mixte ( $R_x^1, R_{1-x}^2$ ), l'expression de l'énergie libre à minimiser est :

$$F_{mixte}(T, \theta, \phi) = xF^1(T, \theta, \phi) + (1-x)F^2(T, \theta, \phi) \quad (\text{A.5})$$

Si un seul type de terre rare est présent, l'énergie libre (A.3) est minimisée pour une des directions de facile aimantation : [111], [100] or [-111]. Dans le cas des composés mixtes (A.5), des orientations le long de directions intermédiaires peuvent aussi être favorisées [Atzmony76].

Un exemple de ces calculs est montré ci-dessous (programme Fortran **programme.f**). Pour des paramètres de champ cristallin imposés par l'utilisateur, ce programme trouve l'orientation des moments qui minimise l'énergie libre d'un système mixte général en fonction de la température. A une température donnée, le programme principal fait un balayage fin de l'orientation des moments dans l'espace réel. Pour chaque couple de valeurs  $(\theta, \phi)$ , il fait appel à trois sous-programmes, un pour chacune des terres rares Tb, Dy ou Ho (on montre ci-dessous, à titre d'exemple, le sous-programme pour l'ion Tb **calcul\_Tb.f**). Pour chacun des trois sous-programmes, l'énergie libre (A.3) est calculée à l'aide d'une fonction mathématique qui diagonalise la matrice correspondant à l'Hamiltonien total pour cet ion (A.1). Le programme principale calcule ensuite l'énergie libre totale (A.5). A la fin du balayage de l'orientation des moments, il donne comme résultat le couple de valeurs  $(\theta_{min}, \phi_{min})$  pour lesquels l'énergie libre totale est minimale. Cette opération est répétée pour une autre valeur de température.

---

Les valeurs de  $\theta_{min}$  ainsi calculés peuvent être comparées avec les valeurs de  $\theta$  trouvées expérimentalement. D'autres versions du programme principal ont été développées, suivant les conditions de concentration ou température à étudier, mais la base des calculs est toujours effectuée par les trois sous-programmes qui calculent l'énergie libre pour chacune des terres rares.

```

PROGRAM programme
double precision theta,phi
double precision He,A4_Tb,A6_Tb,energie_Tb
double precision He,A4_Ho,A6_Ho,energie_Ho
double precision He,A4_Dy,A6_Dy,energie_Dy
double precision Pi,a111,a110,a100,a211,energie_theta,energie_phi,
& energie_T,chi2f
open(30,file='fichier_sortie.out')

c Définition de Pi et des angles correspondant aux directions de facile aimantation
Pi=4*atan(1.)
a111=0.
a110=acos(sqrt(2./3.))
a100=acos(sqrt(1./3.))
a211=asin(1.)

c Demande à l'utilisateur la valeur de He et pour chaque terre rare : la
c concentration (X) c et les paramètres de champ cristallin (A2, A4 et A6)
c respectifs
write(*,*) 'He='
read(*,*) He
write(*,*) 'Tb ?'
read(*,*) X_Tb
write(*,*) 'xe='
read(*,*) X_Tb
write(*,*) 'A4='
read(*,*) A4_Tb
write(*,*) 'A6='
read(*,*) A6_Tb

write(*,*) 'Ho ?'
read(*,*) X_Ho
write(*,*) 'xe='
read(*,*) X_Ho
write(*,*) 'A4='
read(*,*) A4_Ho
write(*,*) 'A6='
read(*,*) A6_Ho

write(*,*) 'Dy ?'
read(*,*) X_Dy
write(*,*) 'xe='
read(*,*) X_Dy
write(*,*) 'A4='
read(*,*) A4_Dy
write(*,*) 'A6='
read(*,*) A6_Dy

stheta=(PI/2.)/900.
Nphi=2
Ntheta=900
T=10.
chi2f=0.

c Cycle correspondant à l'incrément de la température
do nT=1,8

c Cycle qui balaye toutes les directions des moments magnétiques afin de
c trouver la direction qui minimise l'énergie libre du système energie_ref
c à une température donnée

```

```

Programme.f
theta=0.
do l=1,Ntheta
phi=0.
do m=1,Nphi+1
theta_deg=(theta*180.)/PI
phi_deg=(phi*180.)/PI
CALL calcul_Tb (T,He,A4_Tb,A6_Tb,theta,phi,
& energie_Tb)
CALL calcul_Ho (T,He,A4_Ho,A6_Ho,theta,phi,
& energie_Ho)
CALL calcul_Dy (T,He,A4_Dy,A6_Dy,theta,phi,
& energie_Dy)
c Calcul de l'énergie libre pour le cas général d'un système mixte pour une
c température et direction des moments magnétiques donnés
energie_ref=x_Dy*energie_Dy+x_Tb*energie_Tb+x_Ho*energie_Ho
if(1.eq.1.and.m.eq.1) then
energie=energie_ref
energie_theta=energie_ref
theta_fin=theta_deg
phi_fin=phi_deg
nconteur=1
nconteur_theta=1
endif
if(m.eq.1) then
energie_phi=energie_ref
energie_theta=energie_ref
endif
if(energie_ref.gt.energie_phi) then
if (nconteur.gt.0) then
energie_theta=energie_phi
endif
nconteur=0
endif
if(energie_ref.lt.energie_phi) then
energie_phi=energie_ref
phi_fin=phi_deg
nconteur=nconteur+1
endif
phi=phi+(2.*PI/3.)/Real(Nphi)
enddo
if(energie_theta.ge.energie) then
if (nconteur_theta.gt.0) then
theta_finfin=theta_fin
phi_finfin=phi_fin
theta_finfin=theta_fin
endif
nconteur_theta=0
endif
if(energie_theta.lt.energie) then
energie=energie_theta
theta_fin=theta_deg
nconteur_theta=nconteur_theta+1
endif

```



```

SUBROUTINE calcul_Tb (T,He,A4,A6,theta,phi,energie)
  double precision O40(-6:6,-6:6),O43(-6:6,-6:6),O4(-6:6,-6:6),O4(-6:6,-6:6)
  double precision O60(-6:6,-6:6),O63(-6:6,-6:6),O66(-6:6,-6:6),
    & O6(-6:6,-6:6)
  double precision CR(-6:6,-6:6),FN_R(-6:6,-6:6),FN_I(-6:6,-6:6)
  double precision ZR(-6:6,-6:6),ZI(-6:6,-6:6),W(-6:6),FV1(-6:6),
    & FV2(-6:6),FV3(-6:6)
  double precision Exchange_X(-6:6,-6:6),Exchange_Y(-6:6,-6:6),
    & Exchange_Z(-6:6,-6:6)
  double precision theta,phi,He,He_X,He_Y,He_Z,A4,A6,r4,r6,t4,t6,g,a
  double precision expn(-6:6),E(-6:6),T
  double precision energie

  C Valeurs tabulées des facteurs de Stevens (t1), des moyennes radiales des
  C fonctions d'onde (r1) ainsi que du facteur de Landé (g) caractérisant Tb
  r4=1.418
  t4=2./((11.*1485.))
  r6=5.692
  t6=-1./((13.*33.*2079.))
  g=1.5

  C Mettre à zéro toutes les matrices dont on aura besoin
  do i=-6,6
    do j=-6,6
      O40(i,j)=0.
      O43(i,j)=0.
      O60(i,j)=0.
      O63(i,j)=0.
      O66(i,j)=0.
      Exchange_X(i,j)=0.
      Exchange_Y(i,j)=0.
      Exchange_Z(i,j)=0.
      CF(i,j)=0.
      FN_R(i,j)=0.
      FN_I(i,j)=0.
    enddo
  enddo

  C Remplissage de toutes les matrices de champ cristallin
  O40(-6,-6)=99.
  O40(-5,-5)=-66.
  O40(-4,-4)=-96.
  O40(-3,-3)=-54.
  O40(-2,-2)=11.
  O40(-1,-1)=64.
  O40(0,0)=84.
  O40(1,1)=64.
  O40(2,2)=11.
  O40(3,3)=-54.
  O40(4,4)=-96.
  O40(5,5)=-66.
  O40(6,6)=99.

  O43(2,-1)=7.*sqrt(10.)
  O43(-1,2)=7.*sqrt(10.)
  O43(3,0)=6.*sqrt(105.)
  O43(0,3)=6.*sqrt(105.)
  O43(4,1)=50.*sqrt(3.)
  O43(1,4)=50.*sqrt(3.)
  O43(5,2)=7.*sqrt(165.)
  O43(2,5)=7.*sqrt(165.)

  O60(0,0)=84.
  O60(1,1)=64.
  O60(2,2)=11.
  O60(3,3)=-54.
  O60(4,4)=-96.
  O60(5,5)=-66.
  O60(6,6)=99.

  O63(2,-1)=-63.*sqrt(10.)
  O63(-1,2)=63.*sqrt(10.)
  O63(3,0)=-43.*sqrt(105.)
  O63(0,3)=43.*sqrt(105.)
  O63(4,1)=-175.*sqrt(3.)
  O63(1,4)=175.*sqrt(3.)
  O63(5,2)=14.*sqrt(165.)
  O63(2,5)=14.*sqrt(165.)
  O63(6,3)=84.*sqrt(55.)
  O63(3,6)=84.*sqrt(55.)

  O66(0,0)=2.*sqrt(231.)
  O66(1,-2)=2.*sqrt(231.)
  O66(5,-1)=7.*sqrt(66.)
  O66(-1,5)=7.*sqrt(66.)
  O66(4,-2)=14.*sqrt(30.)
  O66(-2,4)=14.*sqrt(30.)
  O66(3,-3)=84.
  O66(-3,3)=84.
  O66(2,4)=14.*sqrt(30.)
  O66(4,2)=14.*sqrt(30.)
  O66(1,-5)=7.*sqrt(66.)
  O66(-5,1)=7.*sqrt(66.)
  O66(0,-6)=2.*sqrt(231.)
  O66(-6,0)=2.*sqrt(231.)

```

```

E(i)=W(i)-W(-6)
expn(i)=exp(-E(i)/T)
z=z+expn(i)
enddo
energie=W(-6)-T*log(z)
RETURN
END

```

```

do i=-6,6
  do j=-6,6
    O40(i,j)=60.*O40(i,j)
    O43(i,j)=3.*O43(i,j)
    O4(i,j)=O40(i,j)-20.*sqrt(2.)*O43(i,j)
    O60(i,j)=7560.*O60(i,j)
    O63(i,j)=36.*O63(i,j)
    O66(i,j)=360.*O66(i,j)
    O6(i,j)=O60(i,j)+(135.*sqrt(2.)/4.)*O63(i,j)
    +(77./8.)*O66(i,j)
  enddo
enddo

```

c Matrice finale de champ cristallin (CF)

```

do i=-6,6
  do j=-6,6
    CF(i,j)=A4*r4*t4*O4(i,j)+A6*r6*t6*O6(i,j)
  enddo
enddo

```

c Remplissage des matrices correspondant au champ d'échange  
c (Exchange\_X, Exchange\_Y et Exchange\_Z)

```

He_X=2*(g-1)*He*sin(theta)*cos(phi)
He_Y=2*(g-1)*He*sin(theta)*sin(phi)
He_Z=2*(g-1)*He*cos(theta)

```

```

do i=-6,6
  Exchange_Z(i,i)=Real(i)
enddo

```

```

do i=-6,5
  a=real(i)
  Exchange_X(i,i+1)=-0.5*sqrt((a+7.)*(6.-a))
  Exchange_X(i+1,i)=Exchange_X(i,i+1)
  Exchange_Y(i,i+1)=0.5*sqrt((a+7.)*(6.-a))
  Exchange_Y(i+1,i)=-Exchange_Y(i,i+1)
enddo

```

c Matrice correspondant à l'Hamiltonien finale (echange + champ cristallin)  
c (EN\_R est la partie réelle et EN\_I la partie imaginaire)

```

do i=-6,6
  do j=-6,6
    EN_R(i,j)=CF(i,j)+He_Z*Exchange_Z(i,j)+He_X*Exchange_X(i,j)
    EN_I(i,j)=He_Y*Exchange_Y(i,j)
  enddo
enddo

```

```

NW=13
N=13
IERR=0

```

c Diagonalisation de la matrice finale, les valeurs propres sont obtenues  
c -> matrice W, W(-6) est la valeur propre plus petite

```

& CALL F02AXF(EN_R, N, EN_I, N, W, ZR, N, ZI, N, FV1, FV2, FV3,
IERR)

```

c Calcul de la fonction de partition (z), ensuite de l'énergie libre (energie)  
c La valeur de l'énergie libre est retournée au programme principal

```

z=0.
do i=-6,6

```



## Annexe B

# Calibration en absolu de la section efficace mesurée en diffusion inélastique

Dans cet annexe nous montrons comment l'on peut retrouver des sections efficaces (en barn) qui donnent directement accès à des grandeurs physiques, à partir des intensités expérimentales (en counts) dont la valeur absolue dépend des conditions expérimentales.

Dans notre cas particulier, nous voulons, à partir de l'intensité quasi-élastique obtenue par diffusion de temps de vol, obtenir la section efficace magnétique et calculer un moment magnétique effectif dans les phases paramagnétique des composés désordonnés (chapitre 4).

La calibration des intensités expérimentales repose sur une mesure d'un échantillon de vanadium, diffuseur pratiquement incohérent dont la section efficace est bien connue. Elle permet d'obtenir le rapport entre les intensités expérimentales et les sections efficaces. Pour cette calibration, il est nécessaire de connaître les masses de l'échantillon et du vanadium.

L'échantillon et le vanadium doivent être mesurés dans les mêmes conditions expérimentales, et leur masse doit être connue. Dans notre cas particulier, ils ont été mesurés dans la même géométrie plaque, l'échantillon de vanadium étant constitué par des plaques rectangulaires ayant au total une épaisseur comparable à celle des échantillons étudiés. Pour plus de détails sur les conditions expérimentales voir la section 2.5.2.

On regroupe les mêmes détecteurs et on fait la même correction des intensités intégrées brutes (bruit de fond et correction d'absorption), tant pour l'échantillon que pour le vanadium. Ceci revient à calculer l'intensité corrigée  $I^{corr2}$ , comme décrit dans la section 2.5.3.

L'intensité du vanadium est de nature essentiellement élastique. La constante de proportionnalité  $C$  (de dimension *count sterad/barn*) qui relie l'intensité élastique intégrée du vanadium  $I_v^{int}$  (constante avec  $2\theta$ ) et sa section efficace est donnée par :

$$I_v^{int} = C N_v \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \quad (B.1)$$

où  $\sigma_{inc}$  est la section efficace de l'élément vanadium ( $\sigma_{inc}=5.08$  barn) et  $N_v$  est le nombre d'atomes de vanadium dans la masse totale de l'échantillon.

L'intensité diffusée par l'échantillon s'écrit de la même manière. En connaissant la valeur de  $C$  à partir de (B.1), il est donc possible d'obtenir des sections efficaces à partir des intensités expérimentales.

Dans notre cas particulier, on obtient alors la section efficace magnétique  $\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(q)$  d'une formule chimique, à partir de l'intensité quasi-élastique intégrée  $I_e^{int}$  :

$$I_e^{int}(q) = C N_e \frac{d\sigma_M}{d\Omega}(q) \quad (B.2)$$

où  $N_e$  le nombre de formules chimiques dans l'échantillon. Pour l'ajustement du signal quasi-élastique avec deux fonctions spectrales lorentziennes de largeurs différentes,  $I_e^{int}(q) \sim kT(\chi_1(q) + \chi_2(q))$ , voir (4.4) et (4.5).

La section efficace magnétique s'écrit à son tour :

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(q) = 2r_o^2 \left(\frac{1}{2}gF(q)\right)^2 \frac{\chi'(q, T)}{g^2 \mu_B^2} kT \quad (B.3)$$

où  $F(q)$  et  $\chi'(q, T)$  sont le facteur de forme magnétique et la susceptibilité statique des ions magnétiques présents dans une formule chimique, et  $r_o^2=0.2905 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$ .

Dans la phase paramagnétique, en l'absence de corrélations magnétiques, la susceptibilité obéit à la loi de Curie :

$$\chi'(T) \equiv \chi'(q=0, T) = \frac{m_{eff}^2 \mu_B^2}{3kT} \quad (B.4)$$

où  $m_{eff}$  est le moment magnétique effectif ( $g\sqrt{S(S+1)}$  pour Mn ou  $g\sqrt{J(J+1)}$  pour la terre rare Tb). On obtient donc, à partir des équations (B.3) et (B.4) :

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(q=0) = (r_o)^2 \frac{m_{eff}^2}{6} \quad (B.5)$$

On retrouve que, dans la phase paramagnétique, l'intensité intégrée du signal quasi-élastique doit être constante en température. A partir des équations (B.2) et (B.5) on peut donc, à partir de l'intensité expérimentale  $I_e^{int}(q)$  extrapolée à  $q=0$ , calculer le moment magnétique effectif par formule chimique ( $\mu_{eff}$ ).

Pour le composé  $Y(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_4$ , on trouve un  $\mu_{eff}=4.0 \pm 0.6 \mu_B$ . Pour les composés avec terre rare  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_2\text{D}_y$ , on obtient  $\mu_{eff}=11.9 \pm 1.8 \mu_B$  pour  $y=4$  et  $11.6 \pm 1.7 \mu_B$  pour  $y=1$ .

# Annexe C

## Articles

Articles publiés (reproduits dans cet annexe) :

- **Competing magnetic anisotropies in the mixed rare-earth Laves hydrides**, P. Cadavez-Peres, I. N. Goncharenko, I. Mirebeau, *Phys. Rev. B* 64, 94419 (2001).

- **Pressure induced long-range magnetic order in the frustrated Laves hydride  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$** , I. N. Goncharenko, P. Cadavez-Peres, I. Mirebeau, O. L. Makarova, *Europhys. Lett.* 54, 807 (2001).

- **Pressure-induced crystallization of a spin liquid**, I. Mirebeau, I. N. Goncharenko, P. Cadavez-Peres, S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras, J. S. Gardner, *Nature* 420, 54 (2002).

Publications acceptées :

- **Competing ferromagnetic and antiferromagnetic interactions in Laves hydrides**, P. Cadavez-Peres, I. N. Goncharenko, I. Mirebeau, R. Gladkikh, O. L. Makarova, acceptée dans *Applied Physics A*, proceedings de *International Conference on Neutron Scattering (ICNS 2001)*, 9-13 septembre, Munich, Allemagne.

## Competing magnetic anisotropies in the mixed rare-earth Laves hydrides

P. Cadavez-Peres,<sup>1</sup> I. N. Goncharenko,<sup>1,2</sup> and I. Mirebeau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

<sup>2</sup>Russian Research Center "Kurchatov Institute," 123182, Moscow, Russia

(Received 30 January 2001; revised manuscript received 29 March 2001; published 13 August 2001)

We have studied the temperature evolution of magnetic structure in mixed Laves hydrides  $(R^1, R^2)\text{Mn}_2\text{H}_4$ , where  $R$  is a rare-earth ion, by powder neutron diffraction. The spin orientation results from a compromise between the competing anisotropies of  $R^1$ ,  $R^2$ , and Mn ions. The spin orientation at low temperature was analyzed using a single-ion cubic crystal-field model. We found quite an original behavior in the hydrides: the spin orientations differ from nonhydrogenated compounds, and cannot be explained by a unique set of crystal-field parameters. This suggests that the hydrogen superstructure strongly influences the anisotropy.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.094419

PACS number(s): 75.25.+z, 75.30.Gw, 61.12.Ld

### I. INTRODUCTION

In Laves phases  $\text{RMn}_2$ , Mn-Mn first-neighbor interactions are antiferromagnetic, yielding a topological frustration of the Mn pyrochlorelike sublattice.<sup>1</sup> Moreover, Mn magnetism is very sensitive to interatomic distances. The high hydrogenated compounds  $\text{RMn}_2\text{H}_4$  ( $R = \text{Y}$  or a magnetic rare-earth element such as Gd, Tb, Dy, Ho) were recently studied.<sup>2-4</sup> H atoms occupy interstitial sites, making an ordered superstructure which influences the magnetic order in several ways. They act as a "negative pressure" which expands the lattice and stabilizes localized Mn moments. H atoms close to Mn pairs also modify Mn-Mn first-neighbor interactions, suppressing the topological frustration.

In these compounds, neutron-diffraction studies showed that magnetic and H sublattices order at the same temperature ( $T_N \sim 300\text{--}340$  K). The unit cell undergoes a rhombohedral distortion, and a simple long-range collinear antiferromagnetic structure with propagation vector  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  sets in.

If  $R$  is magnetic,  $R$  and Mn moments are collinear and order simultaneously at  $T_N$ . The magnetic order and propagation vector seem to be determined by dominant Mn-Mn exchange interactions, while the temperature evolution of the spin orientation is controlled by the competition between  $R$  and Mn anisotropies, the rare-earth one dominating at low temperature. For the Dy compound, moments are along the [111] direction in the whole temperature range below  $T_N$ . For Tb and Ho, a reorientation transition is observed at  $T_R < T_N$ . For  $T_R < T < T_N$  the spins are perpendicular to  $\mathbf{k}$ , whereas below  $T_R$  they turn toward [110] and [100] directions, for Tb and Ho respectively. The axis notation is referred to the cubic cell. For simplicity, we will use Dy, Tb, and Ho directions for spin orientations observed in pure compounds at low temperature.

The purpose of this paper is to study in detail the anisotropy properties of the Laves hydrides  $\text{RMn}_2\text{D}_4$ . In the rare-earth hydrides  $\text{RH}_{2+x}$ , strong changes of the crystal-field (CF) symmetry of the  $R$  ion were observed depending on the H content.<sup>5-8</sup> They were partly attributed to a change in the type of interstitial sites (tetrahedral or octahedral) occupied by H atoms. Here we can study the influence of H on the

anisotropy behavior of a family of compounds, all having the same homogeneous crystal structure and type of H interstitial sites. The presence of a dominant Mn exchange interaction allows one to keep the same isotropic contribution to the free energy for all compounds. We will compare the hydride anisotropy properties with those of the reference systems, the nonhydrogenated  $\text{RT}_2$  compounds ( $T = \text{Fe, Co, Al}$ ), having close crystal structure and magnetic properties.

We have studied the mixed compounds  $(R^1, R^2)\text{Mn}_2\text{D}_4$ , namely, (Tb,Ho), (Ho,Dy), and (Tb,Dy) systems, by powder neutron diffraction. By varying the  $R^1/R^2$  ratios, we can obtain detailed information about the CF parameters by analyzing the experimental spin orientation phase diagram.<sup>9</sup> We found important differences in the anisotropy behavior when comparing them with the  $\text{RT}_2$  systems. We discuss the influence of H order on the crystalline anisotropy.

### II. EXPERIMENT

#### A. Experimental details

The starting intermetallics  $(R^1, R^2)\text{Mn}_2$  were prepared by arc melting from Mn of 99.99% purity, and rare-earth metals with a typical of purity of 99.9%. The deuterides were prepared by absorption of deuterium gas at 273 K, at a pressure of 0.1–0.4 bar. For the neutron study, we used the deuterium isotope to decrease the incoherent scattering. In the following we will speak of hydrogen or deuterium indifferently. The sample quality was checked by X-ray diffraction at ambient pressure.

We have studied the samples  $(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_4$ ,  $(\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_4$ , and  $(\text{Tb}_x\text{Ho}_{1-x})\text{Mn}_2\text{D}_4$ , with  $x = 0.2, 0.4, 0.6, \text{ and } 0.8$ . The exact D content varies between 4.3 and 4.5. As found before, this small variation affects neither the crystal structure nor the magnetic structure.

The powder neutron-diffraction study was carried out on the diffractometer G6-1 in LLB, with an incident neutron wavelength of 4.738 Å. For the samples containing Dy, we used a double-cylinder sample holder to reduce the neutron absorption.

Both crystal and magnetic structures were analyzed using the FULLPROF program.<sup>10</sup> We refined the cell parameter and the rhombohedral splitting as well as the value and direction

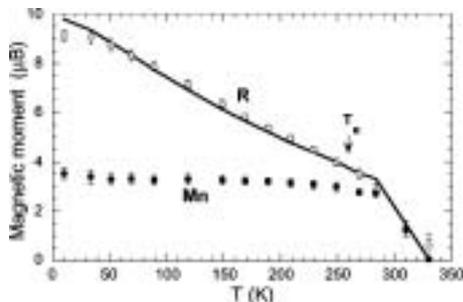


FIG. 1. Experimental variation of  $\mu_R$  and  $\mu_{Mn}$  with temperature in  $Tb_{0.2}Dy_{0.8}Mn_2D_4$ . Error bars are given by FULLPROF. The continuous line is a fit of  $\mu_R$  assuming a free  $R$  ion in the Mn molecular exchange field (Ref. 3 and 11). The fitted parameter is  $J_{R-Mn} = 19.1 \text{ K}\mu_B^{-2}$ .

of the  $R$  and Mn magnetic moments. In the rhombohedral cell there are two different sites for both  $R$  and Mn ions. Based on the results found in Ref. 3, we have considered averaged  $R$  and Mn ordered moments. A good agreement was reached between the calculated model and the experimental data ( $R_{magn} < 10\%$ ).

### B. Results

All compounds show a first-order transition accompanied by a rhombohedral distortion of the unit cell. Therefore, we expect the same crystal structure and H superstructure as in all pure compounds. That is, in the rhombohedral unit cell (containing two formula units), nine H atoms occupy some of the 24  $A_2B_2$  interstitial sites. Below the transition, hydrogen forms an ordered superstructure, with two kinds of  $3b$  positions fully occupied and  $6c$  positions halfly occupied. In the refinement, we imposed the crystal structure parameters obtained in Ref. 2.

As in  $RMn_2H_4$ , the mixed compounds show a long-range magnetic order with  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  and  $T_N$  around 300 K.  $R$  and Mn magnetic moments are collinear in the whole temperature range below  $T_N$ .

The ordered Mn magnetic moment  $\mu_{Mn}$  saturates quickly below  $T_N$ , while the  $R$  moment  $\mu_R$  increases continuously when cooling, approaching the free-ion value at low temperature. The temperature evolution of moments shows no anomalies at the spin reorientation transitions, which confirms the validity of the refinement. A typical result is shown in Fig. 1.

We show the temperature variation of the  $\theta$  angle in Fig. 2. All samples show a reorientation transition at  $T_R$ , above which the moments align perpendicular to the  $[111]$  direction. In the systems containing Dy,  $T_R$  draws closer to  $T_N$  when the Dy content increases. In the (Tb, Ho) system,  $T_R$  is practically independent of the concentration. Below  $T_R$ , the three systems behave in different ways. In (Tb, Ho), a concentration of 20% of Tb is enough to stabilize the Tb direction  $[110]$  below  $T_R$ . In contrast, in (Ho, Dy), we observe a

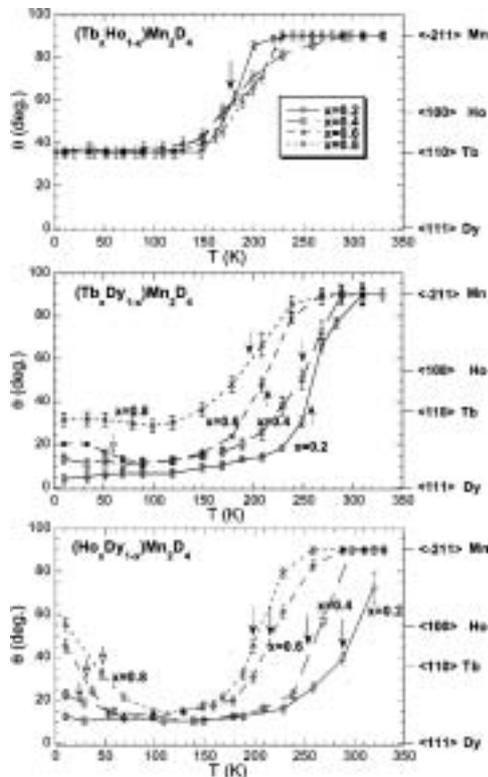


FIG. 2. Experimental variation of the spin orientation  $\theta$  with temperature for all mixed compounds. Arrows indicate the reorientation transitions; black ones correspond to  $T_R$ , and white ones to  $T_{R'}$ . We indicate the Ho, Tb, and Dy directions; the Mn direction corresponds to the on-plane direction  $[-211]$ , perpendicular to  $[111]$ .

second reorientation transition at  $T_{R'}$ . The spin orientation is close to the Dy one in the range  $T_{R'} < T < T_R$ , then rotates in a direction close to the Ho one below  $T_{R'}$ .  $T_{R'}$  increases with the Ho content. Finally, in (Tb, Dy), we observe an intermediate behavior. At a high Tb content ( $x=0.8$ ), the variation of  $\theta$  is similar to that in (Tb, Ho). When the Dy concentration increases, the moments draw closer to the Dy direction. The spin orientation is practically constant with temperature below  $T_R$ , except for  $x=0.6$ , for which we observe a second reorientation transition, above which the moments start to approach the  $[111]$  axis.

### C. Qualitative analysis

In these mixed compounds, we observe the same type of magnetic ordering and the same value of  $T_N$  as in  $YMn_2D_{4.3}$  (Y is nonmagnetic). This suggests that Mn-Mn exchange in-

interactions are dominant with respect to the  $R$ -Mn and  $R$ - $R$  ones. The temperature dependence of the magnetic order in the  $R$  sublattice is well described by assuming that  $R$  moments order in the molecular field of the Mn sublattice (Fig. 1 and Refs. 3 and 11). Therefore, we deduce that the  $R$ - $R$  interaction is negligible with respect to the  $R$ -Mn interaction.

Despite the random occupancy of the  $R$  site with either  $R^1$  or  $R^2$ , with different anisotropy directions, we always observe a long-range magnetic order with collinear  $R$  and Mn moments. This suggests that the anisotropy energy is much smaller than the exchange energy. The anisotropy energy which controls the spins orientation results from a compromise between the competing anisotropies of  $R^1$ ,  $R^2$ , and Mn.

The spin orientation perpendicular to [111], observed in all mixed compounds above  $T_R$ , is the same as in  $\text{YMn}_2\text{D}_{4,3}$  or  $\text{GdMn}_2\text{D}_{4,1}$  (Gd is an  $L=0$  ion). This suggests that the Mn anisotropy dominates above  $T_R$ . As shown in Fig. 1,  $\mu_R$  increases quickly with decreasing temperature, while  $\mu_{Mn}$  practically does not vary. This could explain why Mn anisotropy dominates at high temperature.

Below  $T_R$ , different behaviors are observed versus  $T$ , depending on the ratio of  $R^1$  to  $R^2$  contents and on the type of rare-earth ion (Fig. 2). These behaviors are analyzed within the single-ion anisotropy model described below.

### III. MAGNETOCRYSTALLINE MODEL

#### A. Description

We consider the rare-earth Hamiltonian as the sum of an isotropic exchange term and an anisotropic crystal-field one,<sup>9</sup>

$$H = 2(g_J - 1)H_e \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} + H_{CF}^R, \quad (1)$$

where  $\mathbf{n}$  is the unit vector along the quantification axis, and  $H_e$  is the molecular field created by Mn moments on  $R$  ions, with quantum number  $\mathbf{J}$  and Landé factor  $g_J$ . The second term in expression (1) is the crystal field acting on the  $R$  sites. We neglect the Mn anisotropy, since we are interested in the low-temperature regime.

We consider a cubic potential, neglecting the rhombohedral distortion in a first step. If the quantification axis is along the [111] directions we have<sup>12</sup>

$$H_{CF} = A_4 \langle r^4 \rangle \theta_4 (O_4^0 - 20\sqrt{2}O_4^3) + A_6 \langle r^6 \rangle \theta_6 [O_6^0 + (35\sqrt{2}/4)O_6^3 + (77/8)O_6^6], \quad (2)$$

where  $O_l^m$  are the Stevens operators,<sup>13</sup> and  $\theta_l$  are constants depending on the free ion quantum numbers.<sup>12,13</sup> The averaged radial wave functions  $\langle r^l \rangle$  were calculated for several rare-earth ions (Ref. 14). For Dy, the value is given, whereas for Tb and Ho we interpolated between values of neighboring elements. The CF parameters  $A_l$  contain information about the environmental charges. Here we average the two rare-earth sites of the rhombohedral cell, neglecting their different hydrogen environments.<sup>2,3</sup>

For a given set of CF parameters ( $A_4, A_6$ ) and at a given temperature  $T$ , the direction of moments is that which minimizes the system's free energy  $F(T, \mathbf{n})$  calculated as in Ref.

15 from the Hamiltonian in expression (1). For the mixed compounds ( $R_x^1, R_{1-x}^2$ ) the free energy is given by

$$F(T, \mathbf{n}) = xF^1(T, \mathbf{n}) + (1-x)F^2(T, \mathbf{n}) \quad (3)$$

For a rare-earth ion in a cubic potential,  $F(T, \mathbf{n})$  is minimized for one of the cubic easy-axis directions: [111], [110], or [100]. For the mixed compounds, spin directions along the nonmajor axis can be favored.<sup>16</sup>

The classical approach of this model provides an insight into the temperature dependence of the CF parameters. This consists of expanding expression (1) in spherical harmonics  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , where  $\theta$  and  $\phi$  are the polar and azimuthal angles referred to the quantification axis.<sup>17</sup> We can write

$$H_{CF} = d_4 Z_4(\theta, \phi) + d_6 Z_6(\theta, \phi), \quad (4)$$

where  $Z_l(\theta, \phi)$  are linear combinations of  $Y_l^m(\theta, \phi)$ . For a molecular field model, the parameters  $d_l$  vary with temperature as

$$\frac{d_l(T)}{d_l(0)} = m^{f(l)}, \quad (5)$$

where  $m = m(T)$  is the reduced  $R$  moment  $\mu_R(T)/\mu_R(0)$ , and  $f(l) = l(l+1)/2$  for  $m \sim 1$ , while at high temperatures  $f(l) = l$ . Therefore the  $l=6$  term decreases much faster with increasing temperature than the  $l=4$  term.

#### B. Analysis

For both pure and mixed systems, we compare the experimental results to calculations within the CF model. This allows us to deduce the possible values of the crystal-field parameters  $A_4$  and  $A_6$ .

The exchange field  $H_e = J_{R-Mn} \mu_{Mn}$  on the rare-earth site could be derived from the temperature dependence of the ordered magnetic moments in the rare-earth sublattice using a free-ion model. This model was applied to the  $\text{RMn}_2\text{D}_3$  compounds, and showed a good agreement with experiment.<sup>3</sup> Note that the  $J_{R-Mn}$  exchange constant is practically the same for the three  $R$  ions<sup>3</sup> ( $J_{R-Mn} \sim 21 \pm 2 \text{ K} \mu_B^{-2}$ ), and that the Mn ordered moment is almost temperature independent below 200 K and close to  $3.5 \pm 0.3 \mu_B$ . Therefore in all calculations we used an averaged value  $H_e = 73 \text{ K} \mu_B^{-1}$ .

At  $T=0$  and for each  $R$  ion, we have calculated the zones of stability for each cubic easy-direction versus  $A_4$  and  $A_6$  (Fig. 3). The gray zones correspond to the orientations observed experimentally in pure compounds. They do not superimpose for the three  $R$  ions, so we conclude that it is not possible to have a common set ( $A_4, A_6$ ) within the whole family of compounds.

For each  $R$  ion, the possible zones in the plane ( $A_4, A_6$ ) reduce even more when we take into account the variation of  $\theta$  with temperature in the pure compounds. This accentuates the differences between the three diagrams. In particular, the allowed region for Ho is quite different from that for Dy and Tb (Fig. 4). We have excluded the zones yielding some crossing of boundaries with temperature, namely, [111]  $\rightarrow$  [100] for Dy and [110] toward [111] or [100] for Tb, since

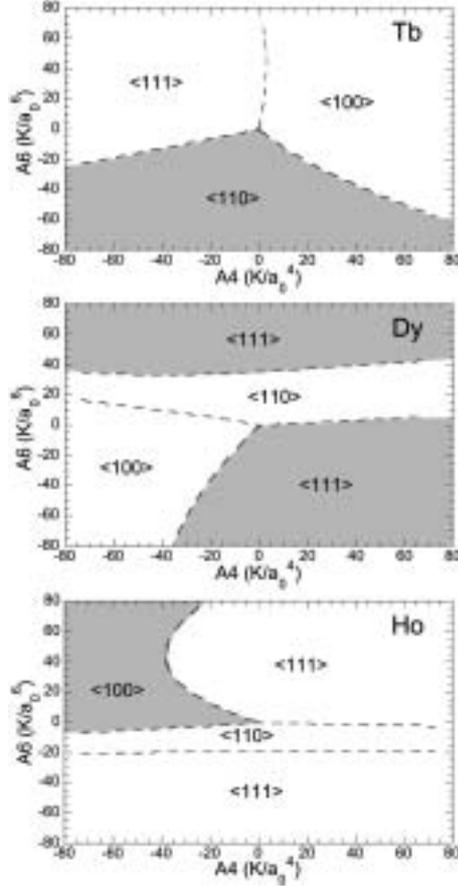


FIG. 3. Calculated stability diagrams for Tb, Dy, and Ho ( $H_e = 73 \text{ K}\mu_B^{-1}$ ), yielding the stable spin directions at  $T=0$  as function of the CF parameters. The gray zones correspond to the orientation observed at the lowest temperature ( $\sim 10 \text{ K}$ ) in  $\text{RMn}_2\text{D}_4$  (Ref. 3).

they were not observed experimentally. Such crossings were *a priori* possible, since, as shown above, the  $l=6$  term varies much faster with temperature than the  $l=4$  one.

The results for the mixed systems introduce additional constraints on the values of CF parameters. If we assume independent sets ( $A_4, A_6$ ) for the three  $R$  ions, it is possible to describe the variation of  $\theta$  with temperature in the mixed systems. We show an example in Fig. 5, where we compare the experimental and calculated spin-orientation diagrams. We obtain a good agreement. The only difference is that, for the (Tb,Dy) and (Ho,Dy) systems, regions with intermediate spin directions are more extended in experiments than in calculations (compare Figs. 2 and 5).

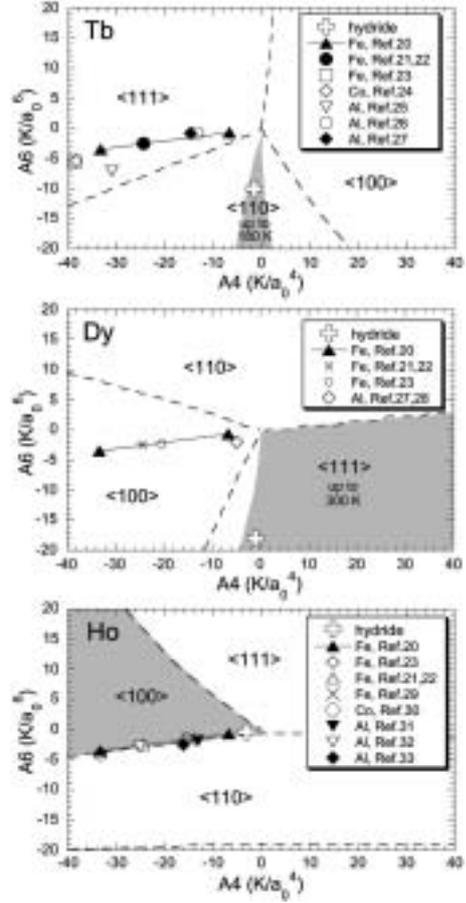


FIG. 4. Calculated stability diagrams for Tb, Dy, and Ho (note the different scales in Figs. 3 and 4). We show, in gray, the zones which correctly describe the  $\theta$  evolution with temperature in  $\text{RMn}_2\text{D}_4$ : the [111] direction up to  $T_N$  for Dy, and the [110] and [100] directions up to  $T_R$  for Tb and Ho, respectively. Dashed lines show limits of stability zones at  $T=0$  (Fig. 3). We have plotted the CF parameters derived in previous works for  $RT_2$  in comparison with the set of parameters for the hydrides given in Fig. 5.

#### IV. DISCUSSION

In the following, we compare our results with those found in the  $RT_2$  compounds ( $T=\text{Fe, Co, Al}$ ), which have the same crystal structure and spin directions controlled by the rare-earth ion. We have not considered the  $\text{RMn}_2$  Laves phases, since they present a quite different type of magnetism due to the topological frustration of the Mn sublattice and to the Mn moment instability.

As shown in Table I, for the same  $R$  ion, the easy axes

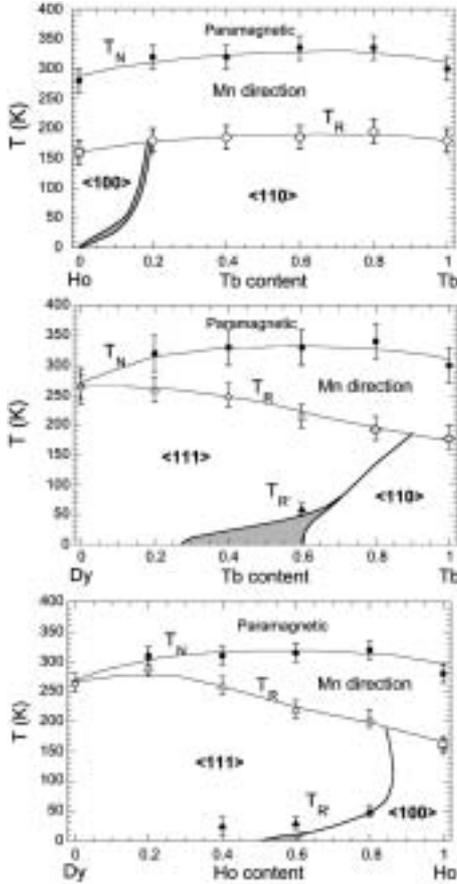


FIG. 5. Spin orientation diagrams for the (Tb,Ho), (Tb,Dy), and (Ho,Dy) systems. The experimental results are indicated with markers:  $T_N$  by filled circles,  $T_R$  by open markers, and  $T_H$  by black triangles. Hairlines are guides for the eye. Below  $T_R$ , the experimental spin orientations are close to  $[111]$  ( $\triangle$ ),  $[110]$  ( $\diamond$ ), or  $[100]$  ( $\square$ ) directions (see Fig. 1). The calculated spin orientations are either exactly along the cubic easy axis or along intermediate directions (dark gray zones). We took  $[A_4(Ka_0^{-4}), A_6(Ka_0^{-6})]$  equal to  $(-1.5, -10.)$ ,  $(-1.0, -18.0)$ , and  $(-3.0, -0.35)$  for Tb, Dy, and Ho, respectively. These points correspond to the closest sets which agree with experiment.

differ, in most cases, in the hydrides and nonhydrides. This proves that the crystal field on the rare earth is strongly modified by H doping. However, the most striking and interesting result is the absence of a unique set of CF parameters within the hydride family. In contrast, the CF parameters of the  $RT_2$  Laves phases do not vary significantly with  $R$  substitution, the ratio  $A_6/A_4$  always being of the same order of magnitude (Fig. 4).<sup>20–33</sup>

TABLE I. Observed easy directions in  $RT_2$  compounds at  $T \rightarrow 0$ . For  $\text{HoCo}_2$  and  $\text{HoAl}_2$ , a reorientation transition was observed at 14 K (Ref. 18) and 20 K (Ref. 19), respectively. Below, the direction of moments is along the  $[100]$  directions.

$R$ ion	$\text{RMn}_2\text{D}_4$	$\text{RFe}_2$	$\text{RCO}_2$	$\text{RAl}_2$
Tb	$[110]$	$[111]$	$[111]$	$[111]$
Dy	$[111]$	$[100]$	$[100]$	$[100]$
Ho	$[100]$	$[100]$	$[110]$	$[110]$

Below we analyze the possible reasons for the difference between the hydrides and the other compounds. First of all, we discuss some obvious limitations of our model.

In our calculations, we neglected the anisotropy of the transition metal. This anisotropy is obviously responsible for the reorientation transition at  $T_R$ . Nevertheless, we expect the Mn anisotropy to be negligible at  $T=0$ . As shown above, the anisotropy energy is a power law of the reduced moment, so the  $R$  anisotropy should increase very quickly when  $T \rightarrow 0$ , while the Mn anisotropy remains constant (see Fig. 1). If we assume that at  $T_R \sim 200$  K the Mn and  $R$  contributions to the anisotropy are about equal, at  $T=10$  K the Mn anisotropy should contribute only to 1% percent of the total anisotropy energy. Therefore, it could explain some deviations from the high-symmetry directions in (Tb,Dy) and (Ho,Dy), but not the absence of a unique set of crystal field parameters.

We neglected the rhombohedral distortion which exists below  $T_N$ . This distortion introduces an  $l=2$  term that would favor either the  $[111]$  direction or the perpendicular plane depending on its sign. Note that in this case the stable spin orientations would no longer be exactly  $[100]$  or  $[110]$ , but some intermediate directions closer to the  $[111]$  or  $[-211]$  orientations. However, in Ho, Tb, and (Ho,Tb), no noticeable deviation from the cubic  $[100]$  or  $[110]$  directions was observed experimentally up to  $T_R$ . This suggests that, in these compounds, the  $l=2$  contribution cannot be important. Moreover, the  $l=4$  and 6 terms vary with temperature much faster than the  $l=2$  term. Since the cubic terms are large enough to stabilize the  $[100]$  and  $[110]$  directions at  $T_R$ , they should be even more important at  $T=0$ .

Finally, none of the trivial limitations of our model could explain the observed difference between the hydrides and the pure  $RT_2$  compounds. In order to understand the original behavior of the hydrides, we have to consider more fundamental reasons.

(i) *General limitations of the standard single-ion model.* This model does not account for the hybridization between magnetic orbitals and orbitals of the neighboring atoms. This explains why it does not properly describe the behavior of many  $5f$  or transition-metal compounds with extended magnetic shells. In rare-earth compounds, the magnetic  $4f$  shells are well localized, so that the single-ion model usually works very well. In such compounds, H doping could strongly modify the magnetic order, the exchange interactions, and the magnetic ground state of the system.<sup>34</sup> Nevertheless, experimental data did not give any evidence of a full breakdown of the single-ion model. In particular, single-ion and

point-charge models were successfully used to describe crystal-field parameters and anisotropy properties in  $RH_{2+x}$  (Ref. 5).

(ii) *Influence of the hydrogen superstructure.* In addition to the rhombohedral distortion, hydrogen ordering results in nonequivalent surroundings of the rare-earth ions. Below the ordering temperature, the chemical unit cell contains two different rare-earth sites. Assuming that hydrogen might influence  $R$ -Mn exchange interactions and crystal-field parameters, each  $R$  site should be characterized by a separate set of the parameters  $H_e$ ,  $A_2$ ,  $A_4$ , and  $A_6$ . In principle, one could find a common set of the eight independent parameters (four for each rare-earth site) for all the three  $R$  ions which would describe the observed spin directions. However, the present experimental data would not be sufficient to determine all the parameters of the model unambiguously.

Finally, we found that H doping modifies the anisotropy properties of Laves compounds. This effect cannot be associated with a filling of two different interstitial sites (as it was suggested for  $PrH_{2+x}$ <sup>5,7,8</sup>) but should be attributed to the formation of an hydrogen superstructure. A similar effect of a strong influence of H superstructure on the magnetic properties (isotropic and anisotropic) has been found in ordered  $TbH_{2+x}$ .<sup>35</sup> Since H superstructures are very sensitive to several factors (like thermal treatment or substitution in the T metal host<sup>36</sup>), they could be used as a very delicate way to control spin orientations in magnetic materials.

Further experimental work on other Laves hydrides could enlighten on the pertinent parameters to this problem: the symmetry of the H distribution (by studying compounds with disordered H or with different H superstructures) and the number of doping atoms (by varying the H content). Other

techniques like inelastic scattering could provide more direct and complete information about the CF parameters. Finally, this study shows that upon hydrogenation we have completely modified the anisotropy in the Laves systems. Not only have we changed the spin orientations at low temperature, but we have modified the crystal field in a more subtle way, the mechanisms involved being so far unclear.

## V. CONCLUSIONS

We have performed neutron-diffraction experiments on the mixed rare-earth compounds ( $R^1, R^2$ ) $Mn_2D_4$ , namely, the systems (Ho,Dy), (Tb,Dy), and (Ho,Tb). The refinement of the spectra allowed us to obtain, for each compound, the temperature evolution of the spin orientation. The results were analyzed with the standard single-ion CF model. A comparison with the  $RT_2$  compounds show that hydrides present quite original and interesting anisotropy properties. In particular, our results suggest that the magnetic anisotropy and spin orientation could be strongly influenced by the hydrogen superstructure.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank O. L. Makarova for the sample preparation, and B. Hennion for his help in writing the simulating code. We also thank A. V. Irodova for help in x-ray experiments. This work was partly supported by the Russian Foundation for Basic Research, Grant No. 00-02-16839 and by the Russian State Program "Neutron Investigations of Condensed Matter." P. C.-P. was supported by Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal, through research Grant No. PRAXIS XXI/BD/20334/99.

- <sup>1</sup>M. Shiga, *Physica B* **149**, 293 (1988).
- <sup>2</sup>I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A.V. Irodova, and E. Suard, *Phys. Rev. B* **56**, 2580 (1997).
- <sup>3</sup>I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A.V. Irodova, and E. Suard, *Phys. Rev. B* **59**, 9324 (1999).
- <sup>4</sup>M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan, and F. Bourée-Vigneron, *J. Alloys Compd.* **274**, 59 (1998).
- <sup>5</sup>K. Knorr, B.E.F. Fender, and W. Drexel, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **30**, 265 (1978).
- <sup>6</sup>J.N. Daou, P. Vajda, and J.P. Burger, *Phys. Rev. B* **37**, 5236 (1988).
- <sup>7</sup>J.P. Burger, J.N. Daou, and P. Vajda, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **80**, 233 (1990).
- <sup>8</sup>M. Belhoul, R.J. Schoenberger, D.R. Torgeson, and R.G. Barnes, *J. Less-Common Met.* **172-174**, 366 (1991).
- <sup>9</sup>U. Atzmony, M.P. Dariel, E.R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik, and S. Ofer, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 244 (1972).
- <sup>10</sup>J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **199**, 55 (1993).
- <sup>11</sup>O.L. Makarova, I.N. Goncharenko, and I. Mirebeau, *Phys. Rev. B* **59**, 11 826 (1999).
- <sup>12</sup>M. T. Hutchings, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964), Vol. 16, p. 227.
- <sup>13</sup>K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **65**, 209 (1952).
- <sup>14</sup>A.J. Freeman and R.E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- <sup>15</sup>P. Morin, J. Pierre, and J. Chaussy, *Phys. Status Solidi A* **24**, 425 (1974).
- <sup>16</sup>U. Atzmony and M.P. Dariel, *Phys. Rev. B* **13**, 4006 (1976).
- <sup>17</sup>M.I. Darby and E.D. Isaac, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-10**, 259 (1974).
- <sup>18</sup>D. Gignoux, F. Givord, and R. Lemaire, *Phys. Rev. B* **12**, 3878 (1975).
- <sup>19</sup>B. Barbara, M.F. Rossignol, and J.X. Boucherle, *Phys. Lett.* **55A**, 321 (1975).
- <sup>20</sup>U. Atzmony, M.P. Dariel, E.R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik, and S. Ofer, *Phys. Rev. B* **7**, 4220 (1973).
- <sup>21</sup>N. C. Koon and C. M. Williams, *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems*, edited by J. E. Crow, R. P. Guertin, and T. W. Mihalisin (Plenum, New York, 1979), p. 75.
- <sup>22</sup>N.C. Koon and C.M. Williams, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **40**, C5-194 (1979).
- <sup>23</sup>D.J. Germano and R.A. Butera, *Phys. Rev. B* **24**, 3912 (1981).
- <sup>24</sup>D. Gignoux, F. Givord, R. Perrier de la Bathie, and F. Sayetat, *J. Phys. F: Met. Phys.* **9**, 763 (1979).
- <sup>25</sup>H.-G. Purwins, J.G. Houmann, P. Bak, and E. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1585 (1973).

COMPETING MAGNETIC ANISOTROPIES IN THE . . .

PHYSICAL REVIEW B **64** 094419

- <sup>26</sup>H.-G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M.F. Rossignol, and P. Bak, *J. Phys. C* **7**, 3573 (1974).
- <sup>27</sup>W. Schelp, W. Drewes, A. Leson, and H.-G. Purwins, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 855 (1986).
- <sup>28</sup>D. Kohake, A. Leson, H.-G. Purwins, and A. Furrer, *Solid State Commun.* **43**, 965 (1982).
- <sup>29</sup>J.J. Rhyne and N.C. Koon, *J. Appl. Phys.* **49**, 2133 (1978).
- <sup>30</sup>J.J. Rhyne, N.C. Koon, and B.N. Das, *J. Magn. Magn. Mater.* **14**, 273 (1979).
- <sup>31</sup>J.J. Rhyne and N.C. Koon, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 608 (1983).
- <sup>32</sup>S.G. Sankar, S.K. Malik, and V.U.S. Rao, *J. Solid State Chem.* **18**, 303 (1976).
- <sup>33</sup>W. Schelp, A. Leson, W. Drewes, H.-G. Purwins, and H. Grimm, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **51**, 41 (1983).
- <sup>34</sup>P. Vajda, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Elsevier, Amsterdam, 1995), Vol. 20, p. 207.
- <sup>35</sup>P. Vajda, J.N. Daou, and G. André, *Phys. Rev. B* **48**, 6116 (1993).
- <sup>36</sup>I. Mirebeau, I.N. Goncharenko, D. Andreani, and E. Suard, *Phys. Rev. B* **62**, 9493 (2000).

094419-7

## Pressure-induced long-range magnetic order in the frustrated Laves hydride $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$

I. N. GONCHARENKO<sup>1,2</sup>, P. CADAVEZ-PERES<sup>1</sup>, I. MIREBEAU<sup>1</sup> and O. L. MAKAROVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE Saclay - 91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>2</sup> *Russian Research Center Kurchatov Institute - 123182, Moscow, Russia*

(received 4 January 2001; accepted in final form 5 April 2001)

PACS. 75.25.+z – Spin arrangements in magnetically ordered materials (including neutron and spin-polarized electron studies, synchrotron-source X-ray scattering, etc.).

PACS. 75.50.Lk – Spin glasses and random magnets.

PACS. 61.12.Ld – Single crystal and powder diffraction.

**Abstract.** – We have performed a neutron diffraction study of the magnetic order in the frustrated Laves hydride  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$  under applied pressures up to 8.3 GPa. At 5.9 GPa we observed a first-order magnetic transition accompanied by a volume collapse. The pressure destroys the unusual hydrogen-induced spin-glass magnetic state by suppressing localized magnetic moments in the frustrated Mn sublattice.

*Introduction.* – The hydrides of the Laves phases  $\text{RMn}_2\text{H}_x$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) have been intensively studied in the recent years because of their unusual magnetic and structural properties [1–6]. In the compounds with the maximal hydrogen content ( $x = 4\text{--}4.5$ ), the magnetic moments on the R and Mn sites and the hydrogen atoms located in the interstitial sites of the metal host order at the same temperature through a first-order magneto-structural transition [1, 2]. The symmetries of the magnetic and hydrogen superstructures are closely related, indicating a strong coupling between the magnetic and chemical (hydrogen) orders. Another interesting phenomenon was found in studies of the doped samples  $\text{Y}(\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{H}_x$  [7]. Al and Mn atoms have very different chemical affinities to hydrogen. A small amount of Al atoms randomly distributed among the Mn sites suppresses the chemical order in the hydrogen sublattice. Breaking hydrogen order results in drastic consequences for magnetic order. Instead of the long-range antiferromagnetic structure found in non-doped samples, samples having practically the same hydrogen content but a disordered hydrogen sublattice show only short-range magnetic correlations and spin-glass-like properties. The spin-freezing temperatures are very high (150–250 K depending on Al content) compared to typical spin glasses. The strong sensitivity of the magnetic order to the tiny modifications in the very mobile hydrogen sublattice makes the Laves hydrides very promising objects to search for highly unusual magnetic phenomena.

The most intricate point arising from the studies of the magnetic Laves hydrides is the relation between the unusual magneto-structural phenomena and the specific topological properties of the Mn sublattice. In the non-hydrogenated Laves phases, the Mn sublattice is fully frustrated to first neighbor antiferromagnetic interactions. It means that no spin arrangement could minimize the free energy. It was argued [1, 2] that hydrogen order could release

the topological frustration by lowering the symmetry of the crystal structure and by making Mn-Mn first-neighbor interactions non-equivalent.

When R is a magnetic rare earth, not only Mn-Mn interactions but also R-Mn and R-R interactions contribute to the total magnetic free energy. As shown in [2, 3], in the hydrides Mn-Mn interactions dominate and impose the magnetic order in the rare-earth sublattice. We notice that it is not the case for the pure  $\text{RMn}_2$  compounds. Hydrogen absorption leads to an increase of the unit cell volume so that in the parent  $\text{RMn}_2$  compounds the lattice parameter is considerably smaller than in the hydrides. Studies of  $\text{RMn}_2$  compounds with different rare earths showed that, if the lattice parameter is smaller than some critical value  $a_C \sim 7.6 \text{ \AA}$ , Mn moments loose (at least partially) their localized character. Consequently, Mn-magnetism becomes unstable and could be strongly influenced by the rare-earth sublattice [8–11].

The different sensitivity of Mn and R magnetisms to interatomic distances renders a unique opportunity to vary the relative strengths of R-R and Mn-Mn interactions by varying the unit cell volume. In contrast with the Mn-sublattice, the R-sublattice is not topologically frustrated (the R atoms form a simple f.c.c. lattice). By varying the lattice parameter, one could separate the contributions from the two magnetic sublattices (one frustrated and another one non-frustrated) and, probably, could come to some important conclusions about the role of the different magnetic sublattices and their topological properties in this unusual magnetic behavior.

In the present paper we present a high-pressure neutron diffraction study of the magnetic Laves hydride  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$ . We used Al dilution in order to get hydrogen atoms randomly distributed on the interstitial sites and to study the influence of pressure on the unusual hydrogen-induced spin-glass magnetic state. According to [7], 10% of Al is sufficient to suppress chemical order in the hydrogen sublattice. An experiment under applied pressure is the only direct way to vary interatomic distances. We used a technique recently developed to study magnetic neutron diffraction under very high pressures. Neutron diffraction is the most informative way to study magnetic order. The wide pressure range (up to 8 GPa) allowed us to explore the regions  $a > a_C$  and  $a < a_C$ .

*Experimental technique.* – The hydride was prepared by a reaction of the intermetallic compound  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2$  with deuterium gas at 250 K. We used the deuterium isotope to decrease the incoherent scattering in the neutron diffraction measurements. The hydrogen content was determined by measuring the volume of the absorbed deuterium gas. After the synthesis, the sample was annealed at 450 K, in order to obtain a homogeneous deuterium distribution. The sample quality was checked by X-ray diffraction.

We used a compact sapphire anvil cell to generate pressures up to 8.3 GPa [12, 13]. The pressure was measured by the ruby fluorescent technique. NaCl powder was used as a pressure-transmitting medium. The quasi-spherical shape of the sample placed between two drilled sapphire anvils ensures a homogeneous pressure distribution (typically within 5% across the sample). The pressure cell was put inside a He-flow cryostat allowing to vary the temperature from 300 K to 1.5 K.

Neutron diffraction experiments have been carried out at the Laboratoire Léon Brillouin (LLB) using a special high-pressure version of the G6.1 diffractometer. We used neutron focusing devices [14, 15] to compress the neutron beam to the small sample in the pressure cell. For each pressure we performed neutron diffraction experiments at several temperatures below and above the magnetic ordering temperature. The magnetic scattering contribution was separated from the nuclear one by subtracting neutron diffraction patterns measured in the paramagnetic range. The typical counting time varied from 2 to 8 hours per spectrum. We used FULLPROF [16] program to refine the magnetic structures.

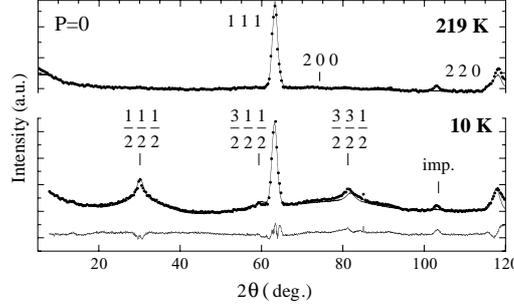


Fig. 1 – Neutron diffraction spectra of  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$  at  $P = 0$ , at temperatures above (top) and below (bottom) the ordering temperature (200 K). Solid lines are the FULLPROF fit to the data. At 10 K, we also show the difference between experimental data and the calculated profile.

*Experimental results.* – The neutron diffraction patterns measured at ambient pressure at 219 K and 10 K are shown in fig. 1. In contrast to  $\text{YMn}_2\text{D}_{1.2}$  [17], the Al-doped sample does not show any structural distortions or narrow superstructural peaks which could be associated with a long-range hydrogen order. Thus, we conclude that in our sample hydrogen remains disordered among all the  $\text{A}_2\text{B}_2$  sites down to the lowest temperature, as expected from our previous results obtained from  $\text{Y}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_4$  [7].

At the lowest temperature, the spectrum shows broad magnetic peaks (fig. 1). The diffuse-like character of the magnetic scattering reflects the short-range nature of the magnetic order, as previously found in  $\text{Y}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_4$ . As in  $\text{YMn}_2\text{D}_4$  or  $\text{TbMn}_2\text{D}_4$ , the main part of the magnetic scattering is centered around the points  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  and  $\frac{3}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}$ . These peaks could be described by a propagation vector  $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  and correspond to the stacking sequence  $\uparrow\downarrow\downarrow$  of the ferromagnetic (111) planes in each of the magnetic sublattices (Tb and Mn). Additional magnetic scattering was observed near the point of a forbidden structural reflection 200. This component was not observed in the  $\text{Y}(\text{Mn},\text{Al})_2\text{D}_x$  samples. It could be attributed to an additional antiferromagnetic modulation with propagation vector  $\mathbf{k}' = 000$  and stacking sequence  $\uparrow\downarrow\downarrow$  of the Tb (111) magnetic planes. The two magnetic modulations appear at the same Néel temperature of 200 K. It suggests that they correspond to different spin components of the same magnetic phase. The best refinement was obtained assuming collinear Tb and Mn spin components lying in the (111) plane for the first modulation ( $\mathbf{k}$ ), and Tb component directed along [111] axis for the second one ( $\mathbf{k}'$ ). At 10 K, we obtained spin components  $\mu_{\text{Tb}}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = 4.5(5)$  and  $\mu_{\text{Mn}} = 2.5(2)\mu_{\text{B}}$  for  $\mathbf{k}$  and  $\mu_{\text{Tb}}^{000} = 7.4(7)\mu_{\text{B}}$  for  $\mathbf{k}'$ . The full magnetic moment on the Tb sites ( $8.7(8)\mu_{\text{B}}$ ) is close to the free ion value of  $9.0\mu_{\text{B}}$ .

The cubic symmetry of the unit cell is retained under high pressure, therefore we expect the hydrogen sublattice to remain disordered in the whole pressure range. At 2.9 GPa, we observe the same type of magnetic order as at  $P = 0$  (fig. 2). The magnetic ordering temperature decreases from 200 to 130 K (fig. 3) reflecting a weakening of the Mn-magnetism as the unit cell volume decreases.

At 5.9 GPa, the neutron diffraction patterns undergo drastic changes. On the original spectra (see the insert in fig. 2) the structural peak (111) splits into two parts. On the subtracted spectra (fig. 2), at low temperatures, in addition to the broad antiferromagnetic peak at  $2\theta = 31^\circ$  a new narrow magnetic contribution appears at  $2\theta = 67^\circ$ . The position of the broad peak coincides with the position of the  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  antiferromagnetic harmonic from the low-angle part of the split structural peak (111), whereas the narrow magnetic contribution

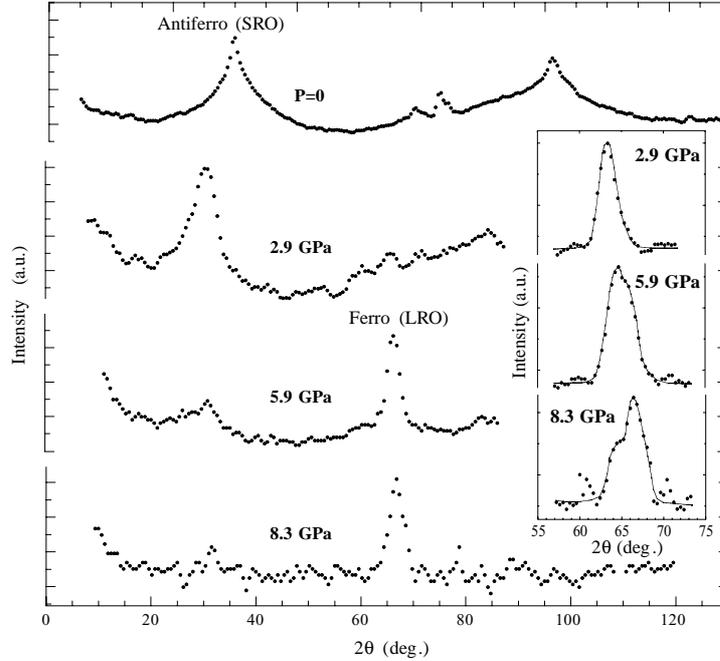


Fig. 2 – Magnetic neutron diffraction spectra at  $T = 1.5$  K at pressures 0, 2.9, 5.9 and 8.3 GPa. Spectra measured in the paramagnetic range were subtracted to separate the magnetic contribution. In the insert: structural reflection (111) measured in the paramagnetic range at 2.9, 5.9 and 8.3 GPa (non-subtracted data).

coincides with the position of the high-angle part of the (111) structural peak. We conclude that the observed neutron diffraction pattern is a superposition of diffraction patterns from two different phases: the first one with the same short-range antiferromagnetic order as observed at  $P = 2.9$  GPa and a new one with long-range ferromagnetic order. The value of the lattice parameter of the first phase (7.73 Å) is only slightly smaller than the value obtained at 2.9 GPa (7.79 Å) at 1.5 K, whereas the lattice parameter of the second phase is considerably smaller (7.49 Å). Below we will call these phases LP and HP from “low” and “high” pressure, respectively. The two phases order in the temperature range 70–90 K (fig. 3).

At 8.3 GPa, both antiferromagnetic contributions (with  $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  and  $\mathbf{k}' = 000$ ) disappear almost completely together with the low-angle part of the structural reflection. We conclude that at this pressure most of the sample is transformed into the HP phase. From the intensity of the magnetic scattering we estimate the ordered magnetic moment on the Tb sites to be  $7.2(7)\mu_B$ . The ordering temperature in the HP phase practically does not vary with pressure ( $T_C = 90$  K in the whole pressure range  $5.9 < P < 8.3$  GPa).

*Discussion.* – At 5.9 GPa, we observed a first-order transition accompanied by a huge volume effect ( $\Delta V/V \sim 7\%$ , see fig. 4) and drastic modifications of the magnetic properties. The decrease of the unit cell volume could be understood if we assume that the transition is associated with the suppression of localized magnetic moments on Mn sites. A loss of the localized character of the magnetic orbitals leads to a more compact electronic configuration

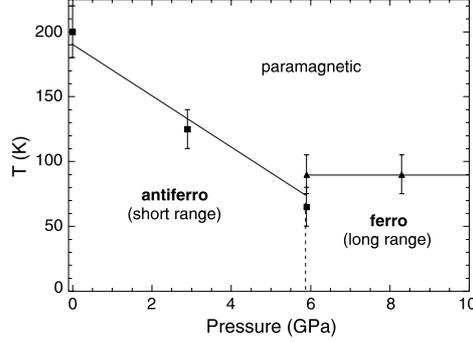


Fig. 3

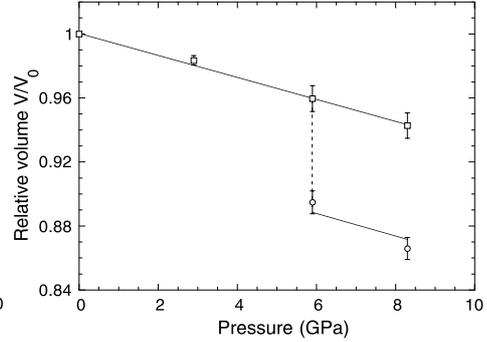


Fig. 4

Fig. 3 – Pressure-temperature magnetic phase diagram in  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$ .Fig. 4 – Pressure volume dependence in  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$ .

of the Mn ions and, consequently, to a volume anomaly on the  $V(P)$  curve. Similar effects have been found in other transition metal compounds [18]. The transition occurs as the lattice parameter approaches the value of 7.7 Å. As noticed in the introduction, in the parent  $\text{RMn}_2$  compounds the localized Mn moments vanish as the lattice parameter becomes smaller than  $7.6 \pm 0.1$  Å [8].

The magnetic phase diagram of  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$  is shown in fig. 3. The magnetic ordering temperature decreases with pressure in the LP phase, indicating a continuous weakening of the Mn-magnetism as the lattice parameter decreases and the Mn moments partially lose their localized character. In contrast, the Curie temperature in the HP phase practically does not vary with pressure (fig. 3), showing the stability of Tb magnetism. The ordered magnetic moment in the Tb sublattice ( $7.2(7)\mu_B$  at  $P = 8.3$  GPa) approaches the free ion value.

Our high-pressure results allow one to estimate directly the strength of the Tb-Tb magnetic interactions “hidden” at ambient pressure by the dominating Mn-Mn exchanges. In the mean-field model the ordering temperatures in the LP and HP phases could be written as  $T_N = \frac{2}{3} J_{\text{av}}^{\text{Mn-Mn}} S^{\text{Mn}}(S^{\text{Mn}} + 1)$  in the LP phase and  $T_C = \frac{2}{3} (2g_J - 1)^2 J_{\text{av}}^{\text{Tb-Tb}} J^{\text{Tb}}(J^{\text{Tb}} + 1)$  in the HP phase. Here  $J_{\text{av}}^{\text{Mn-Mn}} = \sum J_i^{\text{Mn-Mn}}$  and  $J_{\text{av}}^{\text{Tb-Tb}} = \sum J_i^{\text{Tb-Tb}}$  are the exchange constants summarized over the crystal. From the ordering temperatures we deduce the magnetic energies at  $T = 0$  K by summarizing the exchange interactions over the magnetic unit cell:  $E = \sum J_{ij} S_j S_i$ . We obtain  $E^{\text{Mn-Mn}} \sim 400$  K at  $P = 0$  and  $E^{\text{Tb-Tb}} \sim 100$  K at  $2.9 < P < 8.3$  GPa. We normalized magnetic energies to a formula unit. Notice that  $T_C$  and, consequently,  $E^{\text{Tb-Tb}}$  are almost pressure independent. Thus, we expect that Tb-Tb magnetic interactions  $J_i^{\text{Tb-Tb}}$  have about the same value at  $P = 0$  as in the HP phase. These estimations show that in  $\text{RMn}_2$  hydrides at  $P = 0$ , R-R interactions could be neglected with respect to Mn-Mn ones. This conclusion is very different from that obtained for the non-hydrogenated compounds.

The most striking result is the change of character of the magnetic order with pressure. At  $P = 0$ , both Mn and Tb sublattices show short-range magnetic correlations. As Mn moments vanish, the rare-earth magnetic sublattice immediately recovers a long-range magnetic order. It shows unambiguously that the short-range nature of the magnetic order at  $P = 0$  is related with the frustrated Mn magnetic sublattice which imposes the short-range magnetic order in the non-frustrated Tb sublattice through the Mn-Tb exchange. Our results strongly sup-

port the idea about the close symmetry relation between chemical (hydrogen) and magnetic sublattices in the frustrated  $\text{RMn}_2$  hydrides. At ambient pressure magnetic order is strongly affected by hydrogen order or disorder. At high pressure, as soon as Mn moments loose their localized character, magnetism becomes non-frustrated and insensitive to hydrogen order.

*Conclusion.* – At high pressure we observed a volume collapse and a magnetic transition in the frustrated Laves deuteride  $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2\text{D}_{1.04}$ . Pressure destroys the unusual hydrogen-induced spin-glass magnetic state by suppressing localized magnetic moments in the frustrated Mn-sublattice. We show that experiments under applied pressure could be used as a powerful tool to study the basic origins of magnetic order in complicated magnetic systems.

\* \* \*

PC-P is supported by Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal, through the research grant PRAXIS XXI/BD/20334/99. This work was partly supported by the Russian Foundation for Basical Research, grants No. 00-02-16839 and No. 00-15-96712, and the Russian State Program “Neutron Investigations of Condensed Matter”.

#### REFERENCES

- [1] GONCHARENKO I. N., MIREBEAU I., IRODOVA A. V. and SUARD E., *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 2580.
- [2] GONCHARENKO I. N., MIREBEAU I., IRODOVA A. V. and SUARD E., *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 9324.
- [3] MAKAROVA O. L., GONCHARENKO I. N. and MIREBEAU I., *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 11826.
- [4] FIGIEL H., PRZEWOZNIK J., PAUL-BONCOUR V., LINDBAUM A., GRATZ E., LATROCHE M., ESCORNE M., PERCHERON-GUEGAN A. and MIETNIOWSKI P., *J. Alloys Compounds*, **274** (1998) 29.
- [5] PRZEWOZNIK J., ZUKROWSKI J., and KROP K., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **187** (1998) 337.
- [6] PRZEWOZNIK J., ZUKROWSKI J., FREINDL K., JAPA E. and KROP K., *J. Alloys Compounds*, **284** (1999) 31.
- [7] MIREBEAU I., GONCHARENKO I. N., ANDREANI D. and SUARD E., *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 9493.
- [8] SHIGA M., *Physica B*, **149** (1988) 293.
- [9] RITTER C., CYWINSKI R., KILCOYNE S. H., and MONDAL S., *J. Phys. Condens. Matter*, **4** (1992) 1559.
- [10] RITTER C., CYWINSKI R., KILCOYNE S. H., MONDAL S. and RAINFORD B. D., *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 9894.
- [11] LEVITIN R. Z. and MARKOSYAN A. S., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **177-181** (1998) 563.
- [12] GONCHARENKO I. N., GLAZKOV V. P., IRODOVA A. V., LAVROVA O. A. and SOMENKOV V. A., *J. Alloys Compounds*, **179** (1992) 253.
- [13] GONCHARENKO I. N., MIGNOT J.-M., ANDRÉ G., LAVROVA O. A., MIREBEAU I. and SOMENKOV V. A., *High Press. Res.*, **14** (1995) 41.
- [14] GONCHARENKO I. N. and MIREBEAU I., *Rev. High Press. Sci. Technol.*, **7** (1998) 475.
- [15] GONCHARENKO I. N., MIREBEAU I., MOLINA P. and BÖNI P., *Physica B*, **234** (1997) 1047.
- [16] RODRIGUEZ-CARVAJAL, *Physica B*, **199** (1993) 55.
- [17] LATROCHE M., PAUL-BONCOUR V., PERCHERON-GUEGAN A., BOURÉE-VIGNERON F. and ANDRÉ G., *Physica B*, **276-278** (2000) 666.
- [18] MONDAL S., CYWINSKI R., KILCOYNE S. H., RAINFORD B. D. and RITTER C., *Physica B*, **180 & 181** (1992) 108.

## letters to nature

24. Sztajno, M. *et al.* Unusual X-ray burst profiles from 4U/MXB 1636-53. *Astrophys. J.* **299**, 487–495 (1985).
25. Nakamura, N., Inoue, H. & Tanaka, Y. Detection of absorption lines in the spectra of X-ray bursts from X1068-52. *Publ. Astron. Soc. Jpn* **40**, 209–217 (1988).
26. Magnier, E. *et al.* A 4.1 keV spectral feature in a type 1 X-ray burst from EXO 1747-214. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **237**, 729–738 (1989).
27. Bethe, H. A. & Salpeter, E. E. *Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms* (Plenum, New York, 1977).
28. Kudritzki, R. P. & Hummer, D. G. Quantitative spectroscopy of hot stars. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **28**, 303–345 (1990).

**Acknowledgements** This work is based on observations obtained with the XMM-Newton, an ESA science mission with instruments and contributions directly funded by ESA member states and the USA (NASA). We thank E. Behar for supplying us with results from his atomic-structure calculations of the He-like Fe ion, and M. Sako for the use of his absorption spectral code.

**Competing interests statement** The authors declare that they have no competing financial interests.

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to J.C. (e-mail: jcottam@milkyway.gsfc.nasa.gov).

## Pressure-induced crystallization of a spin liquid

I. Mirebeau<sup>\*</sup>, I. N. Goncharenko<sup>\*</sup>, P. Cadavez-Peres<sup>\*</sup>, S. T. Bramwell<sup>†</sup>, M. J. P. Gingras<sup>‡§</sup> & J. S. Gardner<sup>||</sup>

<sup>\*</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

<sup>†</sup>Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK

<sup>‡</sup>Department of Physics, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada

<sup>§</sup>Canadian Institute for Advanced Research, 180 Dundas Street, Toronto, Ontario M5G 1Z8, Canada

<sup>||</sup>Neutron Program for Materials Research, National Research Council of Canada, Chalk River, Ontario KOJ 1J0, Canada

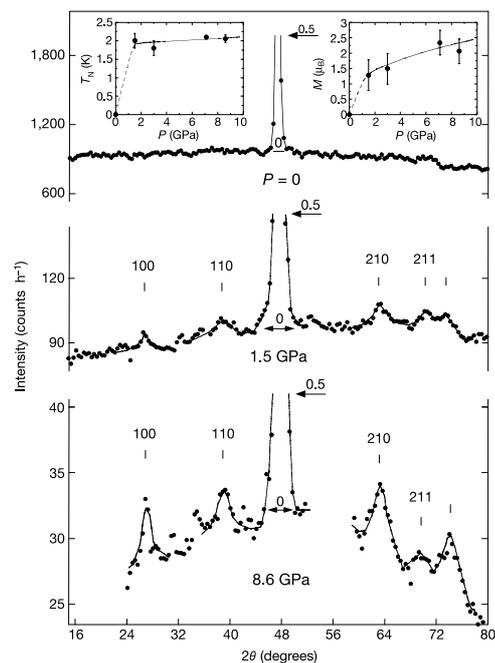
Liquids are expected to crystallize at low temperature. The only exception is helium, which can remain liquid at 0 K, owing to quantum fluctuations<sup>1,2</sup>. Similarly, the atomic magnetic moments (spins) in a magnet are expected to order at a temperature scale set by the Curie-Weiss temperature  $\theta_{CW}$  (ref. 3). Geometrically frustrated magnets represent an exception. In these systems, the pairwise spin interactions cannot be simultaneously minimized because of the lattice symmetry<sup>4</sup>. This can stabilize a liquid-like state of short-range-ordered fluctuating moments well below  $\theta_{CW}$  (refs 5–7). Here we use neutron scattering to observe the spin liquid state in a geometrically frustrated system,  $Tb_2Ti_2O_7$ , under conditions of high pressure ( $\sim 9$  GPa) and low temperature ( $\sim 1$  K). This compound is a three-dimensional magnet with  $\theta_{CW} = -19$  K, where the negative value indicates antiferromagnetic interactions. At ambient pressure  $Tb_2Ti_2O_7$  remains in a spin liquid state down to at least 70 mK (ref. 8). But we find that, under high pressure, the spins start to order or ‘crystallize’ below 2.1 K, with antiferromagnetic order coexisting with liquid-like fluctuations. These results indicate that a spin liquid/solid mixture can be induced by pressure in geometrically frustrated systems.

$Tb_2Ti_2O_7$  is an insulating pyrochlore oxide in which localized  $Tb^{3+}$  spins occupy a lattice of corner-linked tetrahedra. Antiferromagnetic Heisenberg interactions on this lattice are highly frustrated, giving rise to macroscopic degeneracy in the ground state<sup>4</sup>. The pyrochlore lattice can also be frustrated for ferromagnetic interactions with a strong local Ising anisotropy, leading to ‘spin ice’ behaviour<sup>9</sup>. In general, the degeneracy of the magnetic ground states may be lifted by perturbations arising from chemical disorder

or additional magnetic interactions. These include further-neighbour exchange<sup>4</sup>, anisotropy<sup>10</sup> and dipolar interactions<sup>11</sup>. Consequently, most antiferromagnetic pyrochlores undergo either spin-glass-like or long-range-ordering transitions<sup>10,12–14</sup>.  $Tb_2Ti_2O_7$  is the only one that remains in a fluctuating paramagnetic state down to 70 mK (ref. 8), although spin glass behaviour below 70 mK has been claimed<sup>15</sup>. Muon spin relaxation<sup>8</sup> and neutron scattering<sup>8,16,17</sup> show that the Tb spins begin to develop short-range antiferromagnetic correlations below 100 K.

The single-ion ground state in  $Tb_2Ti_2O_7$  is a crystal-field doublet, which interacts with its neighbours via superexchange and dipolar coupling. Given these simple interactions, the absence of magnetic order is surprising<sup>8,16,18</sup>. Further interactions, such as mixing with higher crystal-field states, may therefore play a role in stabilizing the spin liquid state<sup>19</sup>. Applied pressure offers an opportunity to study this stability, by perturbing the balance of the various interactions, which have different dependences on interatomic distance.

Neutron diffraction is the only way to obtain full information about the microscopic spin arrangement. We used Kurchatov-LLB (Laboratoire Léon Brillouin) pressure cells with sapphire anvils, the only apparatus that allows neutron scattering at both very low temperatures (1.4 K) and very high pressures,  $P < 10$  GPa (ref. 20). NaCl as the pressure-transmitting medium provides a quasi-hydrostatic pressure, with a non-uniform component estimated to be less than 5%. The pressure was measured by the ruby fluorescence technique with a precision of  $\pm 0.1$  GPa. The neutron diffraction spectra were recorded on the specialized high-pressure powder



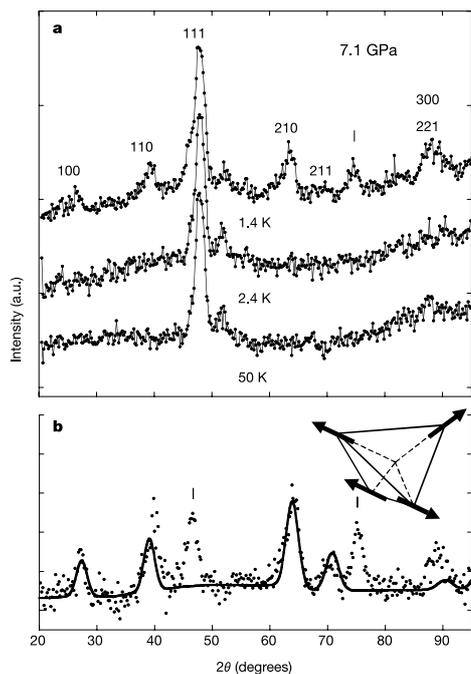
**Figure 1**  $Tb_2Ti_2O_7$ : raw neutron diffraction spectra (neutron counts per hour) for three pressures  $P$  at 1.4 K. The incident neutron wavelength is 4.741 Å. Intensity scales are chosen to show the magnetic peaks as compared with the 111 structural peak. Half intensity of the 111 peak is shown at the centre of the spectra. Insets: the Néel temperature,  $T_N$  (left), and ordered magnetic moment at 1.4 K,  $M$  (right), versus pressure.

## letters to nature

diffractometer G6-1 of the Laboratoire Léon Brillouin<sup>21</sup>, allowing detection of a neutron signal from a sample volume of less than 0.2 mm<sup>3</sup>. The Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> polycrystalline sample was prepared and characterized as in ref. 8. At 8.6 GPa, the lattice constant,  $a = 10.149 \text{ \AA}$  at ambient pressure, is decreased by  $\Delta a/a = 1\%$ . The crystal structure of Fd $\bar{3}m$  symmetry remains the same in the whole pressure–temperature range.

Figure 1 shows neutron diffraction spectra at 1.4 K for three pressures, focusing on the diffuse intensity in the region of the 111 nuclear peak. At  $P = 0$ , the diffuse intensity arising from liquid-like magnetic correlations shows no indication of magnetic long-range order. At 1.5 GPa, small magnetic Bragg peaks start to emerge from the diffuse background. At 8.6 GPa, the average intensity becomes much lower, but the magnetic peaks are now very clearly seen, their intensity reaching more than 30% of the 111 peak intensity. Concomitantly, the diffuse intensity shows a stronger modulation. The onset of narrow Bragg peaks shows the development of magnetic long-range order, or crystallization of the spin liquid state, induced by pressure. Applying very high pressures allows us to show this effect unambiguously, and to study it in detail versus temperature with good precision.

Figure 2a shows raw neutron diffraction spectra at 7.1 GPa for three temperatures. The magnetic Bragg peaks start to develop



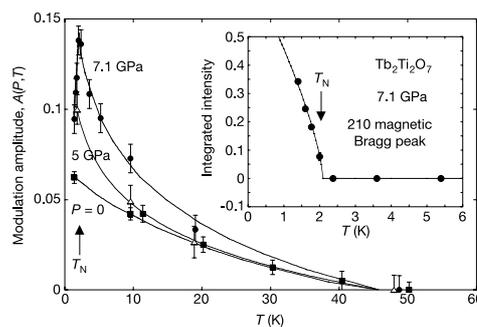
**Figure 2** Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: neutron diffraction spectra at  $P = 7.1 \text{ GPa}$ . **a**, Raw data at  $T = 1.4$ , 2.4 and 50 K. **b**, Magnetic neutron diffraction spectrum at 1.4 K. A spectrum averaged over all temperatures in the paramagnetic regime ( $T > 2.1 \text{ K}$ ) has been subtracted. The solid line is the best refinement, corresponding to the local spin arrangement drawn in the inset. Here, the four spins are directed along (111) axes of the tetrahedron. One spin is along a local anisotropy axis which connects the summit to the centre, while three spins are collinear and along a different (111) axis. Within the unit cell, two tetrahedra have the same spin orientations, and the other two have spins reversed. The peaks at  $47^\circ$  and  $75^\circ$  correspond to a magnetic order involving a larger magnetic cell.

below the Néel temperature  $T_N = 2.1 \text{ K}$  (Fig. 3 inset). The value of  $T_N$  is almost pressure independent in the investigated pressure range (Fig. 1 inset). The width of the magnetic peaks is limited by the experimental resolution ( $\Delta d/d = 1.1\%$ ), yielding a minimum correlation length of 450 Å. The liquid-like correlations start to develop below about 50 K. They persist below  $T_N$ , showing that the liquid and ordered states coexist.

The ordered magnetic structure has a simple cubic unit cell, derived from the chemical one of Fd $\bar{3}m$  symmetry by a propagation vector  $\mathbf{k} = 100$  or  $110$ . Two extra magnetic peaks can only be indexed on a much larger unit cell, suggesting a long-wavelength modulation of the main structure. There is no magnetic contribution to the structural peaks. The magnetic structure is not predicted by theoretical models<sup>11,13</sup> and differs from the few ordered structures reported in pyrochlore compounds, which have propagation vectors  $\mathbf{k} = 0$  or  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  (refs 10, 12, 13).

To study precisely the spin arrangement in the unit cell, the peak intensities of the main structure were refined using the Rietveld method with the FullProf program<sup>22</sup>. A relatively good agreement was found with the spin arrangement described in Fig. 2b. We tried systematically all spin arrangements along principal directions allowed by a symmetry analysis (to be described elsewhere), without finding a better solution. The ordered moment of the Tb<sup>3+</sup> ion increases with increasing pressure (Fig. 1 inset), reaching a value of  $2.4 \mu_B$  at 7.1 GPa and 1.4 K, where  $\mu_B$  is the Bohr magneton. It seems to saturate in the high pressure range. Note that this moment remains well below the local free ion value of  $9 \mu_B$ , and below the  $5 \mu_B$  value calculated for Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ref. 16). This is expected, owing to the coexistence of liquid and ordered states.

Plotting the modulation amplitude of the diffuse scattering  $A(P, T)$ , where  $P$  and  $T$  are respectively pressure and temperature, shows clear evidence of this coexistence.  $A(P, T)$  is defined experimentally (Fig. 3) as  $I_{\max} - I_{\min}$ , where  $I_{\max}$  and  $I_{\min}$  are the extrema of the diffuse intensity for a given scattering pattern. It is expected to be proportional to the thermal average of the first-neighbour spin correlations<sup>23</sup>.  $A$  is found to increase with decreasing temperature, and this effect becomes more pronounced as pressure increases. The onset of long-range order at  $T_N$  coincides with a sharp kink of  $A$ . Below  $T_N$ , the decrease of  $A$  mirrors the increase of the Bragg intensity, showing that spin liquid and ordered



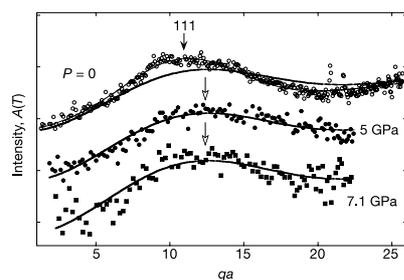
**Figure 3** Temperature dependence of the modulation amplitude  $A(P, T)$  for the pressures  $P = 0$ , 5 and 7.1 GPa, where  $A(P, T) = I_{\max} - I_{\min}$ , the difference in extrema of the diffuse intensity in our experimental range. To compare data at different pressures,  $A(P, T)$  is scaled to the integrated intensity of the 111 Bragg peak. At 5 and 7.1 GPa, solid lines above  $T_N$  are fits with the law  $-\ln(T/T_{\text{up}})$ ,  $T_{\text{up}} = 46 \text{ K}$  (see text). At 5 GPa, only the paramagnetic regime was investigated. Inset, integrated intensity of the 210 magnetic peak (scaled to the 111 peak intensity) versus temperature at 7.1 GPa. The solid line is a guide to the eye.

## letters to nature

phases coexist down to at least 1.4 K ( $0.7T_N$ ). Therefore the magnetic state below  $T_N$  is a mixed spin liquid / spin solid phase, with both static and dynamical character, and a gradual transfer of intensity from the liquid state to the ordered state as temperature decreases. The question of whether the two states still coexist at  $T = 0$  remains open, as we observe no saturation of the Bragg intensity at 1.4 K.

The coexistence of spin liquid and ordered states and the fact that  $T_N$  is pressure independent suggest that the pressure-induced transition may be of first order. It is reminiscent of other geometrically frustrated magnets at ambient pressure.  $Gd_3Ga_5O_{12}$  exhibits a transition from spin liquid to antiferromagnetic order in a finite window of applied field, which has been compared to the phase diagram of liquid helium<sup>6,24</sup>. In  $Gd_3Ga_5O_{12}$  the spin liquid regions were found to coexist with either spin glass or medium ordered regions<sup>6,7</sup>, possibly induced by Gd:Ga site mixing. In  $SrCr_9Ga_{12-9p}O_{19}$ , well-defined quantum states of isolated  $Cr^{3+}$  spin pairs were identified, the sample again displaying both spin liquid and spin glass features. The present data, where magnetic order is induced by pressure in a fully chemically ordered sample, confirm that this behaviour may be typical of geometrically frustrated magnets.

The spin liquid state under pressure shows other important peculiarities. Using the procedure described in Fig. 4 legend, we show that data at different pressures and temperatures all superimpose, but differ from the data at ambient pressure. In particular, the diffuse peak centred at  $P = 0$  at the 111 peak position of the crystal structure (wavevector transfer in reduced units  $qa = 10.9 \pm 0.1$ ) shifts under pressure to a higher  $qa$  value of  $12.6 \pm 0.3$  (here,  $q$  is the wavevector transfer and  $a$  is the lattice constant). To investigate this effect, the magnetic diffuse scattering was fitted by a liquid-like function  $I(q) = -B(T)f^2(q)\sin(qR_1)/(qR_1) + c(T)$ , where  $B$  and  $c$  are parameters<sup>8,23</sup>.  $B$  is proportional to the modulation amplitude  $A$ , whereas  $c$  is a small background intensity involving a phonon contribution.  $f(q)$  is the magnetic form factor of  $Tb^{3+}$ . The position of the maximum of the diffuse intensity is fixed by the distance between nearest-neighbour  $Tb^{3+}$  ions,  $R_1 = a/\sqrt{8}$ . This law describes well the diffuse scattering under pressure, showing that the correlation length remains constrained to first-neighbour pairs, even very close to  $T_N$ . The variation of  $A(T)$  (Fig. 3) is described well by the law  $-\ln(T/T_{up})$  down to  $T_N$ , where  $T_{up}$  locates the onset of the short-range spin correlations<sup>14</sup>. In contrast with the pressure data, we



**Figure 4** Magnetic diffuse intensity in the spin liquid state at  $P = 0, 5$  and  $7.1$  GPa. The neutron spectra are corrected from a spectrum measured at  $50$  K. The intensities, scaled to the modulation amplitude, are plotted versus the wavevector transfer  $qa$  in reduced units. This procedure allows all data to be compared quantitatively, and to distinguish the effect of pressure from casual lattice contraction. Solid lines are fits with the function described in the text. The thin line for  $P = 0$  is a guide to the eye. Filled and open arrows show the positions of the 111 peak and the maximum of the fitted law, respectively.

cannot fit the data at  $P = 0$  with the above laws, neither for the  $q$  nor for the  $T$  dependence. Finally, it appears that under pressure the magnetic fluctuations are enhanced and their  $q$  dependence yields better agreement with a predicted liquid-like scattering function<sup>25,26</sup>.

To summarize, the application of pressure in  $Tb_2Ti_2O_7$  results in magnetic long-range order that coexists with spin liquid. The pressure-induced order provides further compelling evidence that the spin liquid state in  $Tb_2Ti_2O_7$  is most unusual. In liquid helium, pressure induces crystallization by simply strengthening the interatomic interactions, which reduces the quantum fluctuations. Here the role of pressure is more intricate. One possibility is that the frustration is relieved by a pressure-induced structural distortion, but this has not been observed to within a precision of  $\Delta a/a \approx 10^{-3}$ . A more intriguing possibility is that in the spin liquid state, exchange, dipolar and crystal-field interactions are naturally balanced in such a way as to make quantum fluctuations significant. This delicate balance is then destroyed by pressure, resulting in magnetic order. Whatever the exact mechanism, by successfully measuring neutron scattering under conditions of high pressure and low temperature, we have revealed an unusual property of a spin liquid system. This result might well hold the key to understanding this unusual magnetic state.  $\square$

Received 3 July; accepted 12 September 2002; doi:10.1038/nature01157.

1. Keesom, W. H. *Helium* (Elsevier, Amsterdam, 1942).
2. Simon, F. E. & Swenson, C. A. The liquid–solid transition in helium near absolute zero. *Nature* **165**, 829–831 (1950).
3. Morrish, A. *The Physical Principles of Magnetism* (Wiley & Sons, New York, 1965).
4. Reimers, J. N., Berlinsky, A. J. & Shi, A. C. Mean-field approach to magnetic ordering in highly frustrated pyrochlores. *Phys. Rev. B* **43**, 865–878 (1991).
5. Lee, S.-H. *et al.* Isolated spin pairs and two-dimensional magnetism in  $SrCr_9Ga_{12-9p}O_{19}$ . *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4424–4427 (1996).
6. Schiffer, P., Ramirez, A. P., Huse, D. A. & Valentino, A. J. Investigation of the field induced antiferromagnetic phase transition in the frustrated magnet: gadolinium gallium garnet. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2500–2503 (1994).
7. Petrenko, O. A., Ritter, C., Yethiraj, M. & Paul, D. McK. Investigation of the low-temperature spin-liquid behavior of the frustrated magnet gadolinium gallium garnet. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4570–4573 (1998).
8. Gardner, J. S. *et al.* Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1012–1015 (1999).
9. Bramwell, S. T. & Gingras, M. J. P. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science* **294**, 1495–1501 (2001).
10. Champion, J. D. M. *et al.*  $Er_2Ti_2O_7$ : Evidence of order by disorder in a frustrated quantum antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* (2001) (submitted); preprint cond-mat/0112007 at (<http://xxx.lanl.gov>).
11. Palmer, S. E. & Chalker, J. T. Order induced by dipolar interactions in a geometrically frustrated antiferromagnet. *Phys. Rev. B* **62**, 488–492 (2000).
12. Ferey, G., de Pape, R., Leblanc, M. & Pannetier, J. Ordered magnetic frustration: VIII. Crystal and magnetic structures of the pyrochlore form of  $FeF_3$  between 2.5 and 25 K from powder neutron diffraction. Comparison with the other varieties of  $FeF_3$ . *Rev. Chim. Minér.* **23**, 474–484 (1986).
13. Champion, J. D. M. *et al.* Order in the Heisenberg pyrochlore: The magnetic structure of  $Gd_2Ti_2O_7$ . *Phys. Rev. B* **64**, 140407 (2001).
14. Gaudin, B. D., Reimers, J. N., Mason, T. E., Gredan, J. E. & Tun, Z. Spin freezing in the geometrically frustrated pyrochlore  $Tb_2Mo_2O_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3244–3247 (1992).
15. Luo, G., Hess, S. T. & Corruccini, L. R. Low temperature magnetic properties of the geometrically frustrated pyrochlores  $Tb_2Ti_2O_7$ ,  $Gd_2Ti_2O_7$ ,  $Gd_2Sn_2O_7$ . *Phys. Lett. A* **291**, 306–310 (2001).
16. Gingras, M. J. P. *et al.* Thermodynamic and single-ion properties of  $Tb^{3+}$  within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet  $Tb_2Ti_2O_7$ . *Phys. Rev. B* **62**, 6496–6511 (2000).
17. Yasui, Y. *et al.* Static correlation and dynamical properties of  $Tb^{3+}$  moments in  $Tb_2Ti_2O_7$ —Neutron scattering study. *J. Phys. Soc. Jpn* **71**, 599–609 (2002).
18. den Hertog, B. C. & Gingras, M. J. P. Dipolar interactions and origin of spin ice in Ising pyrochlore magnets. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3430–3433 (2000).
19. Kao, Y. J., Enjalran, M. & Gingras, M. J. P. Understanding paramagnetic correlations in the spin-liquid pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$ . Preprint cond-mat/0207270 at (<http://xxx.lanl.gov>) (2002).
20. Goncharenko, I. N., Glazkov, V. P., Irodova, A. V., Lavrova, O. A. & Somenkov, V. A. Compressibility of dihydrides of transition metals. *J. Alloys Comp.* **179**, 253–257 (1992).
21. Goncharenko, I. N. & Mirebeau, J. Magnetic neutron diffraction under very high pressures. Study of europium monochalcogenides. *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7**, 475–480 (1998).
22. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B* **192**, 55–69 (1993).
23. Gredan, J. E., Reimers, J. N., Stager, C. V. & Penny, S. L. Neutron-diffraction study of magnetic ordering in the pyrochlore series  $R_2Mo_2O_7$  ( $R = Nd, Tb, Y$ ). *Phys. Rev. B* **43**, 5682–5691 (1991).
24. Tsui, Y. K., Snyder, J. & Schiffer, P. Analog to the  $^4He$  melting curve in a model geometrically frustrated magnet. *Can. J. Phys.* **79**, 1439–1446 (2001).
25. Reimers, J. N. Diffuse-magnetic-scattering calculations for frustrated antiferromagnets. *Phys. Rev. B* **46**, 193–202 (1992).

26. Canals, B. & Garanin, D. A. Spin liquid phase in the pyrochlore antiferromagnet. *Can. J. Phys.* **79**, 1323–1331 (2001).

**Acknowledgements** We thank J. Rodriguez-Carvajal for help in the structural analysis, and J. Hodges for discussions. P.C.-P. was supported by Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal; M.G. was supported by NSERC of Canada, the Province of Ontario and Research Corporation.

**Competing interests statement** The authors declare that they have no competing financial interests.

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to I.M. (e-mail: mirebea@lib.saclay.cea.fr).

## Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures

Lincoln J. Lauhon<sup>\*†</sup>, Mark S. Gudiksen<sup>\*†</sup>, Deli Wang<sup>\*</sup> & Charles M. Lieber<sup>\*‡</sup>

<sup>\*</sup> Department of Chemistry and Chemical Biology; and <sup>‡</sup> Division of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA  
<sup>†</sup> These authors contributed equally to this work

Semiconductor heterostructures with modulated composition and/or doping enable passivation of interfaces and the generation of devices with diverse functions<sup>1</sup>. In this regard, the control of interfaces in nanoscale building blocks with high surface area will be increasingly important in the assembly of electronic and photonic devices<sup>2–10</sup>. Core–shell heterostructures formed by the growth of crystalline overlayers on nanocrystals offer enhanced emission efficiency<sup>7</sup>, important for various applications<sup>8–10</sup>. Axial heterostructures have also been formed by a one-dimensional modulation of nanowire composition<sup>11–13</sup> and doping<sup>11</sup>. However, modulation of the radial composition and doping in nanowire structures has received much less attention than planar<sup>1</sup> and nanocrystal<sup>7</sup> systems. Here we synthesize silicon and germanium core–shell and multishell nanowire heterostructures using a chemical vapour deposition method applicable to a variety of nanoscale materials<sup>14</sup>. Our investigations of the growth of boron-doped silicon shells on intrinsic silicon and silicon–silicon oxide core–shell nanowires indicate that homoepitaxy can be achieved at relatively low temperatures on clean silicon. We also demonstrate the possibility of heteroepitaxial growth of crystalline germanium–silicon and silicon–germanium core–shell structures, in which band-offsets drive hole injection into either germanium core or shell regions. Our synthesis of core–multishell structures, including a high-performance coaxially gated field-effect transistor, indicates the general potential of radial heterostructure growth for the development of nanowire-based devices.

Our approach to the synthesis of core–shell nanowire structures is based upon control of radial versus axial growth (Fig. 1). We have previously developed a general method for synthesis of semiconductor nanowires using nanocluster catalysts to direct axial growth by a vapour–liquid–solid growth process (Fig. 1a)<sup>15,16</sup>. Axial growth is achieved when reactant activation and addition occurs at the catalyst site and not on the nanowire surface (Fig. 1b). Correspondingly, it is possible to drive conformal shell growth by altering conditions to favour homogeneous vapour-phase deposition on the nanowire surface (Fig. 1c). Subsequent introduction of different reactants and/or dopants produces multiple shell structures of nearly arbitrary composition, although epitaxial growth of these shells requires consideration of lattice structures. This approach to

core–shell nanowire heterostructures is elaborated below for the technologically important silicon (Si) and germanium (Ge) systems<sup>17</sup>.

Homoepitaxial Si–Si core–shell nanowires were grown by chemical vapour deposition (CVD) using silane as the silicon reactant (Fig. 2)<sup>18</sup>. Intrinsic silicon (i-Si) nanowire cores were prepared by gold-nanocluster directed axial growth, which yields single-crystal structures with diameters controlled by the nanocluster diameter, and then boron-doped (p-type) silicon (p-Si) shells were grown by homogeneous CVD, where the shell thickness was directly proportional to the growth time. Radial shell growth can be ‘turned-on’ by the addition of diborane, which serves both to lower the decomposition temperature of silane<sup>19</sup> and acts as a p-type dopant. Transmission electron microscopy (TEM) images of the i-Si/p-Si product obtained from constant temperature growth shows a uniform core–shell structure consisting of a crystalline Si core and amorphous Si shell (Fig. 2a), where the core diameter, 19 nm, is consistent with the 20-nm nanocluster used in the initial axial growth step. TEM images show reproducible crystalline faceting at the core–shell interface (Fig. 2b). This faceting suggests that the nanowire surfaces are sufficiently clean following axial growth to nucleate epitaxial shell growth.

To understand and control Si on Si homoepitaxy in core–shell nanowire structures we carried out several distinct experiments. First, i-Si/p-Si core–shell nanowires prepared as above were annealed *in situ* at 600 °C. TEM images recorded on the annealed samples exhibited no diffraction contrast between the core and shell (Fig. 2c), and lattice-resolved images and electron diffraction data further show that the shell crystallizes to yield a single-crystal structure (Fig. 2d). Second, the importance of the initial nucleation for achieving epitaxy in the shell was probed using *in situ* oxidation of the silicon core (see Methods), which produces a thin amorphous silicon oxide layer at the surface of the core, before silicon-shell growth. Significantly, TEM images of i-Si/SiO<sub>2</sub>/p-Si core–shell–shell structures show a smooth and abrupt interface between the crystalline core and amorphous shell (Fig. 2e, f). The low roughness of the interface is comparable to that observed in nanowires after only axial growth, and contrasts sharply with the faceted interface of the low-temperature homoepitaxy (Fig. 2b). These results show that the thin oxide layer completely disrupts homoepitaxy; further annealing and TEM studies show that oxidation inhibits crystallization of

# Bibliographie

- [Anderson56] P. W. Anderson, Phys. Rev., **102**, 1008 (1956).
- [Atzmony73] U. Atzmony, M. P. Dariel, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik et S. Ofer, Phys. Rev. B, **7**, 4220 (1973).
- [Atzmony76] U. Atzmony et M. P. Dariel, Phys. Rev. B, **13**, 4006 (1976).
- [Ballou87] R. Ballou, J. Deportes, R. Lemaire, Y. Nakamura et B. Ouladdiaf, J. Magn. Magn. Mater., **70**, 129 (1987).
- [Ballou91] R. Ballou, C. Lacroix et M. D. N. Regueiro, Phys. Rev. Letters, **66**, 1910 (1991).
- [Ballou92a] R. Ballou, P. J. Brown, J. Deportes, A. S. Markosyan et B. Ouladdiaf, J. Magn. Magn. Mater., **104-107**, 935 (1992).
- [Ballou92b] R. Ballou, B. Ouladdiaf, P. J. Brown, M. D. N. Regueiro et C. Lacroix, Phys. Rev. B, **45**, 3158 (1992).
- [Ballou92c] R. Ballou, I. Yu, A. S. Markosyan et B. Ouladdiaf, J. Magn. Magn. Mat., **104-107**, 1465 (1992).
- [Ballou96] P. Ballou, E. Lelièvre-Berna et B. Fåk, Phys. Rev. Letters, **76**, 2125 (1996).
- [Barbara75] B. Barbara, M. F. Rossignol et J. X. Boucherle, Phys. Lett., **55A**, 321 (1975).
- [Bauer93] E. Bauer, I. S. Dubenko, E. Gratz, R. Hauser, A. Markosya et K. Payer, Int. J. Modern Phys. B, **7**, 826 (1993).
- [Belhoul91] M. Belhoul, R. J. Schoenberger, D. R. Torgeson et R. G. Barnes, J. Less Comm. Met., **172-174**, 366 (1991).
- [Bellouard92] C. Bellouard, M. Hennion, I. Mireabeau et B. Hennion, J. Magn. Magn. Mater., **104-107**, 1627 (1992).
- [Benedict93] U. Benedict et W. B. Holzapfel, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland, Amsterdam, 1993).
- [Bernhoeft01] N. Bernhoeft, J. Phys. : Condens. Matter, **13**, R771 (2001).
- [Binder86] K. Binder et A. P. Young, Rev. Mod. Phys., **58**, 801 (1986).
- [Block94] A. Block, M. Abd-Elmeguid et H. Micklitz, Phys. Rev. B, **49**, 12365 (1994).

- [Bramwell94] S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras et J. N. Reimers, *J. Appl. Phys.*, **75**, 5523 (1994).
- [Bramwell01] S. T. Bramwell et M. J. P. Gingras, *Science*, **294**, 1495 (2001).
- [Broholm90] C. Broholm, G. Aeppli, G. P. Espinosa et A. S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3173 (1990).
- [Brown92] P. J. Brown, B. Ouladdiaf, R. Ballou, J. Deportes et A. S. Markosyan, *J. Phys. : Condens. Matter*, **4**, 1103 (1992).
- [Burger90] J. P. Burger, J. N. Daou et P. Vajda, *Z. Phys. B*, **80**, 233 (1990).
- [Buschow77] K. H. J. Buschow et R. C. Sherwood, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4643 (1977).
- [Campbell98] S. I. Campbell, M. Kemali et D. K. Ross, *Physica B*, **241-243**, 326 (1998).
- [Canals98] B. Canals et C. Lacroix, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2933 (1998).
- [Canals00] B. Canals et C. Lacroix, *Phys. Rev. B*, **61**, 1149 (2000).
- [Canals01] B. Canals et D. A. Garanin, *Can. J. Phys.*, **79**, 1323 (2001).
- [Chamberlain77] J. R. Chamberlain, *Physica B*, **86-88**, 138 (1977).
- [Champion01a] J. D. M. Champion, M. J. Harris, P. C. W. Holdsworth, A. S. Wills, G. Balakrishnan, S. T. Bramwell, E. Cizmar, T. Fennell, J. S. Gardner, J. Lago, D. F. McMorro, M. Orendac, A. Orendacova, D. M. Paul, R. I. Smith, M. T. F. Telling et A. Wildes, submitted to *Phys. Rev. Lett.* (2001).
- [Champion01b] J. D. M. Champion, A. S. Wills, T. Fennell, S. T. Bramwell, J. S. Gardner et M. A. Green, *Phys. Rev. B*, **64**, 140407/1 (2001).
- [Corliss64] L. M. Corliss et J. Hastings, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1051 (1964).
- [Cywinski91] R. Cywinski, S. H. Kilcoyne et C. A. Scott, *J. Phys. : Condens. Matter*, **3**, 6473 (1991).
- [Daou88] J. N. Daou, P. Vajda et J. P. Burger, *Phys. Rev. B*, **37**, 5236 (1988).
- [Darby74] M. I. Darby et E. D. Isaac, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-10**, 259 (1974).
- [Deportes87a] J. Deportes, B. Ouladdiaf et K. R. A. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 14 (1987).
- [Deportes87b] J. Deportes, B. Ouladdiaf et K. R. A. Ziebeck, *J. Physique*, **48**, 1029 (1987).
- [dH00] B. C. den Hertog et M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3430 (2000).
- [Diep94] H. T. Diep, rédacteur, *Magnetic Systems with Competing Interactions* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [Drescher95] K. Drescher et M. M. Abd-Elmeguid, *Physica B*, **206&207**, 14 (1995).
- [Dubenko98] I. S. Dubenko, I. V. Golosovsky, A. S. Markosyan et I. Mirebeau, *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**, 11755 (1998).

- [Dubenko99a] I. S. Dubenko, I. Y. Gaidukova, Y. Hosokoshi, K. Inoue et A. S. Markosyan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **195**, 687 (1999).
- [Dubenko99b] I. S. Dubenko, I. Y. Gaidukova, Y. Hosokoshi, K. Inoue et A. S. Markosyan, *J. Phys. : Condens. Matter*, **11**, 2937 (1999).
- [Dusinger96] S. R. Dusinger, R. F. Kiefl, K.-H. Chow, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, A. Keren, K. Kojima, G. M. Luke, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, Y. J. Uemura et W. D. Wu, *Phys. Rev. B*, **54**, 9019 (1996).
- [Endo00] S. Endo, R. Tanaka, S. Nakamichi, F. Ono, H. Wada et M. Shiga, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107**, 1441 (2000).
- [Ferey86] G. Ferey, R. de Pape, M. Leblanc et J. Pannetier, *Rev. Chim. Miner.*, **23**, 474 (1986).
- [Figiel92] H. Figiel, J. Żukrowski, E. Gratz, M. Rotter, A. Lindbaum et A. S. Markosyan, *Solid State Commun.*, **83**, 277 (1992).
- [Figiel95] H. Figiel, A. Lindbaum, C. Kapusta et E. Gratz, *J. Alloys Compds.*, **217**, 157 (1995).
- [Figiel98] H. Figiel, J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron-Guégan et P. Mietniowski, *J. Alloys Compds.*, **274**, 29 (1998).
- [Fischer91] K. H. Fischer et J. A. Hertz, *Spin Glasses* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1991).
- [Fisher93] R. A. Fisher, R. Ballou, J. P. Emerson, E. Lelièvre-Berna et N. E. Phillips, *Int. J. Modern Phys. B*, **7**, 830 (1993).
- [Freeman62] A. J. Freeman et R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **127**, 2058 (1962).
- [Freltoft88] T. Freltoft, P. Böni, G. Shirane et K. Motoya, *Phys. Rev. B*, **37**, 3454 (1988).
- [Fujii87] K. Fujii, M. Saga et T. Okamoto, *J. Less Comm. Met.*, **130**, 25 (1987).
- [Gardner99a] J. S. Gardner, S. R. Dusinger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson et Z. Tun, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1012 (1999).
- [Gardner99b] J. S. Gardner, B. D. Gaulin, S.-H. Lee, C. Broholm, N. P. Raju et J. E. Greedan, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 211 (1999).
- [Gardner01] J. S. Gardner, B. D. Gaulin, A. J. Berlinsky, P. Waldron, S. R. Dusinger, N. P. Raju et J. E. Greedan, *Phys. Rev. B*, **64**, 224416 (2001).
- [Gaulin92] B. D. Gaulin, J. N. Reimers, T. E. Mason, J. E. Greedan et Z. Tun, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3244 (1992).
- [Gaulin94] B. D. Gaulin, *Hyperfine Interact.*, **85**, 159 (1994).
- [Gaydukova82] I. Y. Gaydukova et A. S. Markosyan, *Phys. Met. Metall.*, **54**, 168 (1982).

- [Gaydukova83] I. Y. Gaydukova, S. B. Kruglyashov, A. S. Markosyan, R. Z. Levitin, Y. G. Pastushenkov et V. V. Snegirev, *Sov. Phys. JETP*, **57**, 1083 (1983).
- [Germano81] D. J. Germano et R. A. Butera, *Phys. Rev. B*, **24**, 3912 (1981).
- [Gignoux75] D. Gignoux, F. Givord et R. Lemaire, *Phys. Rev. B*, **12**, 3878 (1975).
- [Gignoux79] D. Gignoux, F. Givord, R. P. de la Bathie et F. Sayetat, *J. Phys. F : Met. Phys.*, **9**, 763 (1979).
- [Gingras97] M. J. P. Gingras, C. V. Stager, N. P. Raju, B. D. Gaulin et J. E. Greedan, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 947 (1997).
- [Gingras00] M. Gingras, B. C. den Hertog, M. Faucher, J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, L. J. Chang, B. D. Gaulin, N. P. Raju, et J. E. Greedan, *Phys. Rev. B*, **62**, 6496 (2000).
- [Golosoovsky01] I. V. Golosoovsky, I. Mirebeau, A. S. Markosyan, P. Fischer et V. Y. Pomjakushin, *Phys. Rev. B*, **65**, 014405 (2001).
- [Golosoovsky02] I. V. Golosoovsky, I. Mirebeau, J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel et A. S. Markosyan, to be published (2002).
- [Goncharenko92] I. N. Goncharenko, V. P. Glazkov, A. V. Irodova, O. A. Lavrova et V. A. Somenkov, *J. Alloys Compds.*, **179**, 253 (1992).
- [Goncharenko95] I. N. Goncharenko, J.-M. Mignot, G. André, O. A. Lavrova, I. Mirebeau et V. A. Somenkov, *High Press. Research*, **14**, 41 (1995).
- [Goncharenko97a] I. N. Goncharenko, I. Mirebeau, A. V. Irodova et E. Suard, *Phys. Rev. B*, **56**, 2580 (1997).
- [Goncharenko97b] I. N. Goncharenko, I. Mirebeau, P. Molina et Böni, *Physica B*, **234–236**, 1047 (1997).
- [Goncharenko98] I. N. Goncharenko et I. Mirebeau, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 475 (1998).
- [Goncharenko99] I. N. Goncharenko, I. Mirebeau, A. V. Irodova et E. Suard, *Phys. Rev. B*, **59**, 9324 (1999).
- [Greedan91] J. E. Greedan, J. N. Reimers, C. V. Stager et S. L. Penny, *Phys. Rev. B*, **43**, 5682 (1991).
- [Greedan96] J. E. Greedan, N. P. Raju, A. Maignan, C. Simon, J. S. Pedersen, A. M. Niramathi, E. Gmelin et M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B*, **54**, 7189 (1996).
- [Gupta88] M. Gupta et L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds I* (Springer Verlag, Berlin, 1988).
- [Hammersley] A. Hammersley, *Computer program Fit2D* (ESRF, Grenoble).
- [Hardman82] K. Hardman, J. J. Rhyne, S. Malik et W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1944 (1982).
- [Harris94] M. J. Harris, M. P. Zinkin, Z. Tun, B. M. Wanklyn et I. P. Swainson, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 189 (1994).

- [Harris95] M. J. Harris, M. P. Zinkin et T. Zeiske, *Phys. Rev. B*, **52**, R707 (1995).
- [Harris96] M. J. Harris et M. P. Zinkin, *Mod. Phys. Lett. B*, **10**, 417 (1996).
- [Hauser94] R. Hauser, E. Bauer, E. Gratz, T. Häufler, G. Hilscher et G. Wiesinger, *Phys. Rev. B*, **50**, 13493 (1994).
- [Hauser95] R. Hauser, A. Indiger, E. Bauer et E. Gratz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, 799 (1995).
- [Hauser96] R. Hauser, T. Ishii, T. Sakai, G. Oomi, Y. Uwakoto, A. S. Markosyan, E. Bauer, E. Gratz, T. Häufler et G. Hilscher, *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**, 3095 (1996).
- [Hennion84] B. Hennion, M. Hennion, F. Hippert et A. P. Murani, *J. Phys. F : Met. Phys.*, **14**, 489 (1984).
- [Herpin61] A. Herpin et P. Meriel, *Le Journal de Physique et le Radium*, **22**, 337 (1961).
- [Hutchings64] M. T. Hutchings, *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1964).
- [Ibarra93a] M. R. Ibarra, C. Marquina, L. García-Orza, Z. Arnold et A. del Moral, *J. Magn. Magn. Mater.*, **128**, L249 (1993).
- [Ibarra93b] M. R. Ibarra, C. Marquina, L. García-Orza et A. del Moral, *Solid State Commun.*, **87**, 695 (1993).
- [Ibarra94] M. R. Ibarra, Z. Arnold, C. Marquina, L. García-Orza et A. del Moral, *J. Appl. Phys.*, **75**, 7158 (1994).
- [Kamarád95] J. Kamarád, Z. Arnold et M. R. Ibarra, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, 837 (1995).
- [Kamimura87] H. Kamimura, J. Sakurai, Y. Komura, H. Nakamura, M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 145 (1987).
- [Kao02] Y.-J. Kao, M. Enjalran et M. J. P. Gingras (2002).
- [Kapusta96] C. Kapusta, J. Przewoznik, J. Żukrowski, H. Figiel, J. S. Lord, P. C. Riedi, V. Paul-Boncour, M. Latroche et A. Percheron-Guégan, *Phys. Rev. B*, **54**, 14922 (1996).
- [Keren96] A. Keren, K. Kojima, L. P. Le, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. J. Uemura, M. Takano, H. Dabkowska et M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. B*, **53**, 6451 (1996).
- [KN92] N. H. Kim-Ngan, P. E. Brommer, J. J. M. Franse et T. D. Dien, *Physica B*, **179**, 231 (1992).
- [Knorr78] K. Knorr, B. E. F. Fender et W. Drexel, *Z. Phys. B*, **30**, 265 (1978).
- [Kohake82] D. Kohake, A. Leson, H.-G. Purwins et A. Furrer, *Solid State Commun.*, **43**, 965 (1982).
- [Koon79a] N. C. Koon et C. M. Williams, *J. Physique*, **40**, C5 (1979).

- [Koon79b] N. C. Koon et C. M. Williams, *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems* (Plenum, New York, 1979).
- [Latroche95] M. Latroche, V. Paul-Boncour, J. Przewoznik, A. Percheron-Guégan et F. Bourée-Vignerou, *J. Alloys Compds.*, **231**, 99 (1995).
- [Latroche98] M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan et F. Bourée-Vignerou, *J. Alloys Compds.*, **274**, 59 (1998).
- [Latroche00] M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vignerou et G. André, *J. Solid State. Chem.*, **154**, 398 (2000).
- [LB93] E. Lelièvre-Berna, B. Ouladdiaf, R. M. Galéra, J. Deportes et R. Ballou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **123**, L249 (1993).
- [LB94] E. Lelièvre-Berna, J. Pouchy et R. Ballou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **137**, L6 (1994).
- [Lee96] S.-H. Lee, C. Broholm, G. Aeppli, T. G. Perring, B. Hessen et A. Taylor, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4424 (1996).
- [Lhuillier01] C. Lhuillier et G. Misguich, *cond-mat* (2001).
- [Liebmann86] R. Liebmann, *Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems* (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [Lindbaum99] A. Lindbaum, E. Gratz, S. Heathman et Y. Méresse, *J. Phys. : Condens. Matter*, **11**, 1189 (1999).
- [Luo01] G. Luo, S. T. Hess et L. R. Corruccini, *Physics Letters A*, **291**, 306 (2001).
- [Makarova99] O. L. Makarova, I. N. Goncharenko et I. Mirebeau, *Phys. Rev. B*, **59**, 11826 (1999).
- [Makihara83] Y. Makihara, Y. Andoh, Y. Hashimoto, H. Fujii, M. Hasuo et T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 629 (1983).
- [Maletta79] H. Maletta et W. Felsch, *Phys. Rev. B*, **20**, 1245 (1979).
- [Malik81] S. K. Malik et W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mater.*, **24**, 23 (1981).
- [Mar345] Mar345, *X-Ray Research GmbH* ([www.marresearch.com](http://www.marresearch.com), Norderstedt, Germany).
- [Marei67] S. A. Marei, R. S. Graig, W. E. Wallace et T. Tsuchida, *J. Less Comm. Met.*, **13**, 391 (1967).
- [Marshall71] W. Marshall et S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (University Press, Oxford, 1971).
- [Martin00] E. M. Martin, E. Schreier, G. M. Kalvius, A. Kratzer, O. Hartmann, R. Wäppling, D. R. Noakes, K. Krop, R. Ballou et J. Deportes, *Physica B*, **289-290**, 265 (2000).
- [Martínez94] B. Martínez, A. Labarta, R. Rodríguez-Solá et X. Obradors, *Phys. Rev. B*, **50**, 15779 (1994).

- [Matsubara85] F. Matsubara, J. Phys. Soc. Jpn., **54**, 1677 (1985).
- [Mekata95] M. Mekata, T. Asano, T. Sugino, H. Nakamura, N. Asai, M. Shiga, A. Keren, K. Kojima, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. J. Uemura, S. Dunsinger et M. Gingras, J. Magn. Magn. Mater., **140-144**, 1767 (1995).
- [Menshikov94] A. Z. Menshikov et G. P. Gasnikova, J. Phys. : Condens. Matter, **6**, 791 (1994).
- [Mila00] F. Mila, Eur. J. Phys., **21**, 499 (2000).
- [Mirebeau98] I. Mirebeau, I. N. Goncharenko, A. V. Irodova et E. Suard, Physica B, **241-243**, 672 (1998).
- [Mirebeau00] I. Mirebeau, I. N. Goncharenko, D. Andreani et E. Suard, Phys. Rev. B, **62**, 9493 (2000).
- [Mirebeau01] I. Mirebeau, I. N. Goncharenko et I. V. Golosovsky, Phys. Rev. B, **64**, 140401(R) (2001).
- [Moessner98] R. Moessner et J. T. Chalker, Phys. Rev. Lett., **80**, 2929 (1998).
- [Mondal92a] S. Mondal, R. Cywinski, S. H. Kilcoyne, B. D. Rainford et C. Ritter, Physica B, **180&181**, 606 (1992).
- [Mondal92b] S. Mondal, R. Cywinski, S. H. Kilcoyne, B. D. Rainford et C. Ritter, Physica B, **180&181**, 108 (1992).
- [Mondal92c] S. Mondal, S. H. Kilcoyne, B. D. Rainford et R. Cywinski, Physica B, **180&181**, 111 (1992).
- [Motoya86] K. Motoya, J. Phys. Soc. Jpn., **55**, 3733 (1986).
- [Motoya87] K. Motoya, T. Freltoft, P. Böni et G. Shirane, J. Phys. Soc. Jpn., **56**, 885 (1987).
- [Motoya88] K. Motoya, T. Freltoft, P. Böni et G. Shirane, Phys. Rev. B, **38**, 4796 (1988).
- [Motoya91] K. Motoya, S. M. Shapiro, L. Rebelsky et M. S. Torikachvili, Phys. Rev. B, **44**, 183 (1991).
- [Murani81] A. P. Murani, J. Magn. Magn. Mater., **22**, 271 (1981).
- [Mydosh93] J. A. Mydosh, *Spin Glasses - An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).
- [Mydosh96] J. A. Mydosh, J. Magn. Magn. Mater., **157/158**, 606 (1996).
- [Nakamura83a] Y. Nakamura, J. Magn. Magn. Mater., **31-34**, 829 (1983).
- [Nakamura83b] Y. Nakamura, M. Shiga et S. Kawano, Physica B, **120**, 212 (1983).
- [Nakamura88a] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Yoshimura, Y. Kohori, K. Asayama, M. Shiga et Y. Nakamura, J. Physique C, **8**, 257 (1988).
- [Nakamura88b] H. Nakamura, H. Wada, K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura, J. Sakurai et Y. Komura, J. Phys. F : Met. Phys., **18**, 981 (1988).

- [Nakamura96] H. Nakamura, F. Takayanagi, M. Shiga, M. Nishi et K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 2779 (1996).
- [Nakamura01] H. Nakamura et M. Shiga, *J. Alloys Compds.*, **326**, 157 (2001).
- [Okamoto87] T. Okamoto, H. Nagata, H. Fujii et Y. Makihara, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 139 (1987).
- [Oomi87] G. Oomi, T. Terada, M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 137 (1987).
- [Ouladdiaf00] B. Ouladdiaf, C. Ritter, R. Ballou et J. Deportes, *Physica B*, **276-278**, 670 (2000).
- [Pajda96] M. Pajda, R. Ahuja, B. Johansson, J. M. Wills, H. Figiel, A. Paja et O. Eriksson, *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**, 3373 (1996).
- [Palmer00] S. E. Palmer et J. T. Chalker, *Phys. Rev. B*, **62**, 488 (2000).
- [PB97] V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, F. Fillaux et J. Tomkinson, *ISIS Experimental Report*, RB Number : 8125 (1997).
- [PB99a] V. Paul-Boncour, L. Guénée, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, B. Ouladdiaf et F. Bourée-Vigneron, *J. Solid State Chem.*, **142**, 120 (1999).
- [PB99b] V. Paul-Boncour et A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compds.*, **293-295**, 237 (1999).
- [PB01] V. Paul-Boncour, G. André, F. Bourée-Vigneron, G. Wiesinger, C. Reichl, M. Guillot et A. Percheron-Guégan, Résumé et poster dans International Conference on Neutron Scattering 2001 (ICNS 2001), 9-13 sept. 2001, Munich, Allemagne; communication privée (2001).
- [Petrenko98] O. A. Petrenko, C. Ritter, M. Yethiraj et D. M. Paul, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4570 (1998).
- [Pinettes93] C. Pinettes et C. Lacroix, *Solid State Commun.*, **85**, 565 (1993).
- [Przewoźnik93] J. Przewoźnik, J. Żukrowski et K. Krop, *J. Magn. Magn. Mater.*, **119**, 150 (1993).
- [Przewoźnik95a] J. Przewoźnik, V. Paul-Boncour, M. Latroche et A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compds.*, **225**, 436 (1995).
- [Przewoźnik95b] J. Przewoźnik, J. Żukrowski et K. Krop, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, 807 (1995).
- [Przewoźnik96] J. Przewoźnik, V. Paul-Boncour, M. Latroche et A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compds.*, **232**, 107 (1996).
- [Przewoźnik98] J. Przewoźnik, J. Żukrowski et K. Krop, *J. Magn. Magn. Mater.*, **187**, 337 (1998).
- [Przewoźnik99] J. Przewoźnik, J. Żukrowski, K. Freindl, E. Japa et K. Krop, *J. Alloys Compds.*, **284**, 31 (1999).

- [Purwins73] H.-G. Purwins, J. G. Houmann, P. Bak et E. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1585 (1973).
- [Purwins74] H.-G. Purwins, E. Walker, B. Barbara, M. F. Rossignol et P. Bak, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **7**, 3573 (1974).
- [qZ99] G. q. Zheng, K. Nishikido, K. Ohnishi, Y. Kitaoka, K. Asayama et R. Hauser, *Phys. Rev. B*, **59**, 13973 (1999).
- [Ramirez90] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa et A. S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2070 (1990).
- [Ramirez92] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa et A. S. Cooper, *Phys. Rev. B*, **45**, 2505 (1992).
- [Ramirez93] A. P. Ramirez, C. Broholm, S. H. Lee, M. F. Collins, L. Heller, , C. Kloc et E. Bucher, *J. Appl. Phys.*, **73**, 5658 (1993).
- [Ramirez94] A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Matter Sci.*, **24**, 453 (1994).
- [RC93] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, **199**, 55 (1993).
- [Regueiro92] M. D. N. Regueiro, C. Lacroix et R. Ballou, *Phys. Rev. B*, **46**, 990 (1992).
- [Reimers91a] J. N. Reimers, A. J. Berlinsky et A.-C. Shi, *Phys. Rev. B*, **43**, 865 (1991).
- [Reimers91b] J. N. Reimers, J. E. Greedan, R. K. Kremer, E. Gmelin et M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B*, **43**, 3387 (1991).
- [Reimers91c] J. N. Reimers, J. E. Greedan, C. V. Stager, M. Bjorgvinnsen et M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B*, **43**, 5692 (1991).
- [Reimers92a] J. N. Reimers, *Phys. Rev. B*, **45**, 7287 (1992).
- [Reimers92b] J. N. Reimers, *Phys. Rev. B*, **46**, 193 (1992).
- [Rhyne78] J. J. Rhyne et N. C. Koon, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2133 (1978).
- [Rhyne79] J. J. Rhyne, N. C. Koon et B. N. Das, *J. Magn. Magn. Mater.*, **14**, 273 (1979).
- [Rhyne83] J. J. Rhyne et N. C. Koon, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34**, 608 (1983).
- [Ritter91] C. Ritter, S. H. Kilcoyne et R. Cywinski, *J. Phys. : Condens. Matter*, **3**, 727 (1991).
- [Ritter92] C. Ritter, R. Cywinski, S. H. Kilcoyne et S. Mondal, *J. Phys. : Condens. Matter*, **4**, 1559 (1992).
- [Rouse70] K. Rouse, M. Cooper, E. York et A. Chakera, *Acta Cryst. A*, **26**, 682 (1970).
- [Sankar76] S. G. Sankar, S. K. Malik et V. U. S. Rao, *J. Solid State Chem.*, **18**, 303 (1976).
- [Schelp83] W. Schelp, A. Leson, W. Drewes, H.-G. Purwins et H. Grimm, *Z. Phys. B*, **51**, 41 (1983).
- [Schelp86] W. Schelp, W. Drewes, A. Leson et H.-G. Purwins, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 855 (1986).

- [Schiffer94] P. Schiffer, A. P. Ramirez, D. A. Huse et A. J. Valentino, Phys. Rev. Lett., **73**, 2500 (1994).
- [Schiffer96a] P. Schiffer, A. Ramirez, K. N. Franklin et S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett., **77**, 2085 (1996).
- [Schiffer96b] P. Schiffer et A. P. Ramirez, Comments Cond. Mat. Phys., **18**, 21 (1996).
- [Shiga83] M. Shiga, H. Wada et Y. Nakamura, J. Magn. Magn. Mater., **31-34**, 119 (1983).
- [Shiga85] M. Shiga, T. Satake, Y. Wada et Y. Nakamura, J. Magn. Magn. Mater., **51**, 123 (1985).
- [Shiga86] M. Shiga, H. Wada, Y. Toshimura et Y. Nakamura, J. Magn. Magn. Mater., **54-57**, 1073 (1986).
- [Shiga87] M. Shiga, H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura et Y. Nakamura, J. Phys. F : Met. Phys., **17**, 1781 (1987).
- [Shiga88a] M. Shiga, Physica B, **149**, 293 (1988).
- [Shiga88b] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Deportes, B. Ouladdiaf et K. R. A. Ziebeck, J. Phys. Soc. Jpn., **57**, 3141 (1988).
- [Shiga88c] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Deportes et K. R. A. Ziebeck, J. Physique C, **8**, 241 (1988).
- [Shiga90] M. Shiga, J. Hirokawa, H. Wada et Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn., **59**, 1410 (1990).
- [Shiga93] M. Shiga, K. Fujisawa et H. Wada, J. Phys. Soc. Jpn., **62**, 1329 (1993).
- [Shiga94] M. Shiga, J. Magn. Magn. Mater., **129**, 17 (1994).
- [Shiga95] M. Shiga et H. Wada, J. Magn. Magn. Mater., **151**, 225 (1995).
- [Shimizu81] K. Shimizu, S. K. Dhar, R. Vijayaraghavan et S. K. Malik, J. Phys. Soc. Jpn., **50**, 1200 (1981).
- [Stevens52] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A, **65**, 209 (1952).
- [Strecker99] M. Strecker et G. Wortmann, Hyperfine Interact., **120/121**, 187 (1999).
- [Tagawa85] Y. Tagawa, J. Sakurai, Y. Komura, H. Wada, M. Shiga et Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn., **54**, 591 (1985).
- [Tanaka91] R. Tanaka, S. Nakamichi, S. Endo, H. Wada, M. Shiga et F. Ono, Solid State Commun., **78**, 489 (1991).
- [Taylor72] K. N. R. Taylor et M. I. Darby, *Physics of Rare Earth Solids* (Chapman and Hall, London, 1972).
- [Townsend86] M. G. Townsend, G. Longworth et E. Roudaut, Phys. Rev. B, **33**, 4919 (1986).
- [Vajda95] P. Vajda, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vol.20* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [Vajda01] P. Vajda et G. André, J. Alloys Compds., **326**, 151 (2001).

- [Villain79] J. Villain, *Z. Phys. B*, **33**, 31 (1979).
- [Villain80] J. Villain, R. Bidaux, J.-P. Carton et R. Conie, *J. Phys.*, **41**, 1263 (1980).
- [Voiron91] J. Voiron, R. Ballou, J. Deportes, R. M. Galera et E. Lelievre, *J. Appl. Phys.*, **69**, 5678 (1991).
- [Vokhnyanin94] A. P. Vokhnyanin, A. Z. Men'shikov et A. N. Pirogov, *Phys. Solid State*, **36**, 186 (1994).
- [Wada87a] H. Wada, H. Nakamura, E. Fukami, K. Yoshimura, M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 17 (1987).
- [Wada87b] H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura, M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 134 (1987).
- [Wada89] H. Wada, M. Shiga et Y. Nakamura, *Physica B*, **161**, 197 (1989).
- [Weber94] M. Weber, L. Asch, A. Kratzler, G. M. Kalvius, K.-H. Münch, R. Ballou, J. Deportes, R. Wäppling, F. J. Litterst, H.-H. Klaub, C. Niedermayer et J. Chappert, *Hyperfine Interact.*, **85**, 265 (1994).
- [Westlake83] D. G. Westlake, *J. Less Comm. Met.*, **91**, 1 (1983).
- [Wills98] A. S. Wills, A. Harrison, S. A. M. Mentink, T. E. Mason et Z. Tun, *Europhys. Letters*, **42**, 325 (1998).
- [Yasui02] Y. Yasui, M. Kanada, M. Ito, H. Harashina, M. Sato, H. Okumura, K. Kakurai et H. Kadowaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 599 (2002).
- [Yoshimura86a] K. Yoshimura, M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 3585 (1986).
- [Yoshimura86b] K. Yoshimura, M. Takigawa, H. Yasuoka, M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**, 1075 (1986).
- [Yoshimura87] K. Yoshimura, H. Nakamura, M. Takigawa, H. Yasuoka, M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 142 (1987).
- [Yvon88] K. Yvon et P. Fischer, *Hydrogen in Intermetallic Compounds I* (Springer Verlag, Berlin, 1988).
- [Żukrowski93] J. Żukrowski, R. Kmiec, J. Przewoźnik et K. Krop, *J. Magn. Magn. Mater.*, **123**, L246 (1993).
- [Żukrowski97] J. Żukrowski, M. Strecker, G. Wortmann, J. Przewoźnik et K. Krop, *J. Alloys Compds.*, **261**, 47 (1997).

## RÉSUMÉ

Dans les hydrures de phases de Laves  $AMn_2H_y$  ( $A = Y$  ou terre rare magnétique), le réseau de l'hydrogène interagit fortement avec les réseaux magnétiques, en particulier avec celui topologiquement frustré du Mn. Nous avons étudié l'ordre magnétique par diffraction et diffusion inélastique de neutrons, et avons observé une énorme richesse de comportements magnétiques pilotés par la présence ou non du magnétisme de la terre rare, le type de substitutions dans le réseau frustré Mn, la concentration H et surtout l'état d'ordre du réseau de l'hydrogène. Ce travail a révélé de nouvelles phases magnétiques, qui combinent un très haut degré de désordre à des températures d'ordre élevées. La pression induit dans ces composés désordonnés des effets spectaculaires ségrégation chimique de l'hydrogène, transitions isostructurales ou encore stabilisation d'un nouveau type d'ordre magnétique à longue portée. Nous avons aussi effectué les premières mesures de diffraction de neutrons sous pression dans le système topologiquement frustré  $Tb_2Ti_2O_7$ , qui présente un comportement liquide de spin, et observé l'apparition d'un ordre magnétique à longue portée.

Mots-clés : hydrures, frustration topologique, magnétisme, diffraction de neutrons, diffusion inélastique de neutrons, pression hydrostatique, liquide de spin.

## ABSTRACT

In Laves phases hydrides  $AMn_2H_y$  ( $A = Y$  or magnetic rare earth), the hydrogen lattice strongly interacts with the magnetic sublattices, especially with the topologically frustrated Mn lattice. We have studied the magnetic order by neutron diffraction and inelastic neutron scattering, and we have observed a great variety of magnetic behaviors controlled by the presence or not of rare earth magnetism, the substitutions in the frustrated Mn sublattice, the H content and the amount of H order. This work has revealed new magnetic phases combining strong magnetic disorder and high ordering temperatures. Pressure induces fascinating features in these disordered compounds chemical segregation of hydrogen, isostructural transitions or even the stabilisation of a new type of long range magnetic order. Moreover, we have performed the first neutron diffraction study under pressure in the topologically frustrated compound  $Tb_2Ti_2O_7$ , which shows spin liquid behavior, and have observed the onset of long range magnetic order.

Keywords : hydrides, topological frustration, magnetism, neutron diffraction, inelastic neutron scattering, hydrostatic pressure, spin liquid.