



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés magnétiques des composés de basse symétrie entre les terres rares et les métaux de transition

Damien Gignoux

► **To cite this version:**

Damien Gignoux. Contribution à l'étude des propriétés magnétiques des composés de basse symétrie entre les terres rares et les métaux de transition. Physique [physics]. Université scientifique et médicale de Grenoble, 1973. Français. NNT : . tel-03805046

HAL Id: tel-03805046

<https://theses.hal.science/tel-03805046>

Submitted on 7 Oct 2022

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

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

T0071
1973/DS

1973.3
(043) DE

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Damien GIGNOUX

1^{re} THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES
DES COMPOSES DE BASSE SYMETRIE ENTRE LES TERRES
RARES ET LES METAUX DE TRANSITION**

2^e THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 6 avril 1973 devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

Président

L. de CRECY
B. DREYFUS
R. LEMAIRE
J. WINTER

} *Examineurs*

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Magnétisme de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Winter, Chef de Service au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je suis très sensible à la présence, dans ce jury, de Monsieur le Professeur Dreyfus ; qu'il me soit permis de l'en remercier.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur de Crécy, Chef de la Division Nivologie du Centre Technique du Génie Rural des Eaux et des Forêts, pour les conseils qu'il m'a donnés.

Monsieur Lemaire, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, a assuré la direction de ce travail. C'est avec plaisir que je le remercie pour l'enthousiasme et l'efficacité avec lesquels il a assumé cette responsabilité.

J'ai beaucoup apprécié la collaboration aussi efficace qu'amicale de Monsieur Paccard, Maître de Conférences à Toulon.

Je tiens à remercier particulièrement Messieurs Rossat-Mignod et Tchéou pour les discussions fructueuses que j'ai eu avec eux.

Messieurs Berton et Chaussy, du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, ont mis leur appareillage à ma disposition ; qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.

C'est avec la même pensée amicale que je remercie tous mes camarades du laboratoire, chercheurs et techniciens, qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail ; en particulier Monsieur Tissot.

Je remercie également les techniciens du Service de Diffraction Neutronique pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Mademoiselle Menéroud a assumé avec bienveillance, rapidité et compétence la tâche de dactylographier ce mémoire ; qu'elle soit assurée de ma reconnaissance.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, les alliages entre les métaux de terres rares et de transition font l'objet d'études nombreuses dans différents laboratoires de recherche. Les propriétés chimiques de ces éléments et les dimensions des atomes sont trop différentes pour qu'il existe des solutions solides. Les atomes s'ordonnent les uns par rapport aux autres ; les diagrammes d'état présentent un grand nombre de composés définis se classant en deux groupes. Les composés riches en métal de transition ont des structures qui se déduisent du motif fondamental CaCu_5 par des substitutions ordonnées d'atomes ; les distances entre atomes de transition sont courtes et les propriétés magnétiques déterminées par les fortes corrélations entre électrons 3d. Les températures d'ordre sont élevées et les structures magnétiques généralement colinéaires. Les structures des composés riches en terres rares sont construites à partir d'un même prisme trigonal dont les sommets sont occupés par des atomes de terres rares et le centre par un atome de transition plus petit. Les structures ne diffèrent entre elles que par l'arrangement de ces prismes. Les distances entre atomes de transition premiers voisins sont grandes et les interactions d'échange entre ces atomes négligeables. L'ordre magnétique résulte essentiellement des interactions indirectes entre atomes de terres rares qui s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de conduction ; les températures d'ordre sont toujours inférieures à la température ambiante. En raison de l'arrangement des prismes, les atomes de terres rares occupent des sites cristallographiques de basse symétrie. Le champ cristallin lève totalement la dégénérescence du multiplet fondamental J des ions de terres rares non Kramers ou donne lieu à des doublets. En raison du fort couplage de Russel-Saunders entre le moment orbital et le moment de spin l'anisotropie magnétocristalline des

ions est très importante. Les interactions d'échange, du même ordre de grandeur que l'anisotropie, peuvent être anisotropes en raison des effets du champ cristallin tant sur les électrons 4f que sur ceux de conduction. La compétition entre ces effets donne lieu à des processus d'aimantation inhabituels et à des structures magnétiques complexes.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de composés orthorhombiques entre les terres rares et les métaux de transition dans lesquels les ions terres rares occupent des sites de basse symétrie. Les résultats des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique, la détermination des structures par diffraction neutronique et les calculs des effets du champ cristallin sur les ions terres rares nous ont permis de préciser quantitativement l'importance de l'anisotropie à un ion face aux interactions magnétiques.

Dans le chapitre 1 nous discutons la détermination des structures magnétiques ; en particulier, nous étudions l'évolution du diagramme de diffraction neutronique lorsque la structure magnétique devient incommensurable avec le réseau. L'influence du champ cristallin sur les propriétés et les structures magnétiques des composés intermétalliques à base de terres rares est décrite dans le chapitre 2. Nous rappelons dans ce chapitre les théories qu'Elliott et Kaplan ont élaborées pour expliquer la structure modulée du thulium métallique. Le chapitre 3 décrit les propriétés et les structures magnétiques des composés équiatomiques avec le nickel ; une étude quantitative des effets du champ cristallin rend compte des phénomènes observés. Enfin dans le chapitre 4 nous présentons et discutons les propriétés et les structures magnétiques complexes des composés du cobalt à structure cémentite.

CHAPITRE 1

METHODES EXPERIMENTALES

1-1 - MOYENS EXPERIMENTAUX UTILISES

1-1-1 - Préparation des échantillons

La fusion des composés étudiés, souvent congruente, s'effectue toujours à une température inférieure à 1200°C. Les échantillons ont pu être préparés par fusion des constituants dans des creusets d'alumine, l'attaque des creusets par le liquide en fusion restant négligeable. Nous avons utilisé un four à induction formé d'une enceinte en acier inoxydable ; les fusions ont été effectuées sous vide secondaire ou sous une pression d'hélium pouvant atteindre 3 bars lorsqu'il était nécessaire de limiter l'évaporation des constituants. Nous avons également préparé certains composés au four à lévitation, évitant ainsi toute contamination due au creuset. Les propriétés cristallographiques étudiées par diffraction des rayons X ainsi que les propriétés magnétiques sont indépendantes de la méthode de fusion utilisée. Tous les échantillons étudiés ont été recuits sous vide secondaire pendant plusieurs jours à une température d'environ cent degrés inférieure à la température de fusion ou de transformation péritectique afin de parfaire l'état de cristallisation.

Nous avons utilisé le même four à induction pour préparer des échantillons monocristallins. Les constituants, placés dans un creuset cylindrique d'alumine sont chauffés légèrement au-dessus de la température de fusion du composé. Le liquide formé est maintenu plusieurs minutes à cette température puis refroidi très lentement et régulièrement ; la température ambiante est atteinte après dix heures de refroidissement. Du lingot ainsi obtenu nous avons pu extraire des morceaux monocristallins de l'ordre de 5 mm de diamètre. Des sphères monocristallines ont été

taillées par électro-érosion. Aucune attaque chimique ne s'est révélée efficace pour réduire la couche polycristalline créée par la surfusion au cours de l'électro-érosion. Un polissage très satisfaisant a été obtenu mécaniquement à l'aide de pâte diamantée.

La pureté des composés étudiés a été contrôlée aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer. Les clichés obtenus nous ont permis de déterminer les paramètres de mailles. Les sphères monocristallines ont été orientées aux rayons X suivant diverses directions cristallographiques à l'aide de clichés de Laüe.

1-1-2 - Mesures magnétiques

a - Mesure des aimantations dans le champ produit par un électroaimant

Dans l'installation utilisée un électroaimant fournit des champs pouvant atteindre 27 kOe. Les aimantations sont mesurées par la méthode d'extraction axiale : l'échantillon est déplacé entre deux bobines en opposition reliées à un galvanomètre balistique dont la déviation corrigée de l'effet d'image magnétique est proportionnelle à l'aimantation. La tige à laquelle l'échantillon est fixé est constituée de deux enceintes isolées dans lesquelles on peut, soit faire un vide primaire, soit introduire de l'hélium. On contrôle ainsi le contact thermique entre l'échantillon et le bain cryogénique dans lequel la tige est placé. L'échantillon peut être porté à toutes les températures comprises entre 1,6 et 300 K, soit en pompant sur le bain cryogénique, soit à l'aide d'une résistance chauffante. Un système de régulation électronique permet de stabiliser, à 0,2 degré près, la température de l'échantillon à la valeur désirée. La température est déterminée à partir de la mesure, soit de la pression de vapeur au-dessus du liquide cryogénique, soit de la résistance d'une thermosonde de platine (pour $T > 20$ K) ou de carbone (pour $T < 20$ K).

b - Mesure des aimantations dans le champ d'une bobine sans fer

Dans cette installation le principe de la mesure est identique à celui décrit ci-dessus. Cependant pour atteindre des champs de 80 kOe nous utilisons une bobine sans fer du type Wood. Celle-ci est constituée de quatre galettes en série, chacune étant formée de l'enroulement en spirale d'un méplat de cuivre.

Les spires sont isolées entre elles par un fil de nylon qui aménage les canaux permettant la circulation de l'eau de refroidissement.

1-1-3 - Mesures de chaleurs spécifiques

Les mesures de chaleurs spécifiques ont été réalisées au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures du C.N.R.S. de Grenoble sur un appareillage mis au point par MM. Berton et Chaussy. Cette installation permet d'effectuer des mesures depuis 4,2 K jusqu'à la température ambiante.

1-1-4 - Expériences de diffraction neutronique

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction neutronique sur le goniomètre à neutrons non polarisés du Laboratoire de Diffraction Neutronique du Département de Recherche Fondamentale du C.E.N. de Grenoble. Les longueurs d'onde des neutrons utilisés sont de l'ordre de l'Angström. Des cryostats nous ont permis d'effectuer des études à 1,3 K, 4,2 K, 50 K, 58 K, 77 K et 300 K. Dans un cryostat à température variable récemment construit nous avons étudié un monocristal entre 4,2 K et 300 K.

1-2 - LA DETERMINATION DES STRUCTURES MAGNETIQUES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE^(1,2)

1-2-1 - Le phénomène de diffraction

Considérons l'onde incidente \vec{k}_0 ($|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$) diffusée dans toutes les directions de l'espace avec la même longueur d'onde. Un échantillon cristallisé est formé d'une infinité de centres diffuseurs arrangés de façon périodique. La diffraction par cet échantillon est le résultat de la composition de toutes les ondes diffusées. L'interférence ne sera constructive que dans des directions bien particulières de l'espace. Soit $\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$ le vecteur de diffusion, les conditions de la diffraction géométrique établissent qu'il n'y a de faisceau diffracté que dans les directions \vec{k} telles que $\vec{s} = \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ où \vec{H} désigne un vecteur entier du réseau réciproque R^* . En raison de la correspondance biunivoque entre le réseau direct R et le réseau réciproque R^* les directions de diffraction dépendent uniquement de la périodicité de la grandeur physique sur laquelle agit l'onde incidente.

Chaque faisceau diffracté sera caractérisé par les indices h , k et l du noeud réciproque correspondant. L'intensité I_{hkl} est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de la grandeur physique (densité des électrons porteurs de moment magnétique en diffraction neutronique magnétique). Cette intensité dépend seulement de la nature et de la position des centres diffuseurs dans la maille élémentaire.

1-2-2 - La diffraction des neutrons

L'interaction du neutron avec l'atome se compose essentiellement de deux termes :

- une interaction nucléaire forte neutron-noyau qui donne lieu à la diffusion nucléaire,
- une interaction magnétique dipolaire et de contact neutron-électron, qui donne lieu à la diffusion magnétique.

Lorsque le faisceau de neutrons incident est non polarisé les intensités résultant des diffractions nucléaires et magnétiques sont additives : $I = I_N + I_M$.

a - Diffraction nucléaire

Le réseau réciproque construit à partir des directions de diffraction nucléaire permet la détermination de la périodicité cristallographique. L'intensité est proportionnelle au carré du module du facteur de structure $F_{\vec{H}}^N$

$$I_{\vec{H}}^N = K(\vec{H}) F_{\vec{H}}^N \cdot F_{\vec{H}}^{N*}$$

$F_{\vec{H}}^N = \sum_j b_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$ où b_j est la longueur de diffusion nucléaire ou longueur de Fermi ; \vec{r}_j désigne la position du $j^{\text{ème}}$ atome dans la maille élémentaire. La sommation s'étend à tous les atomes j de la maille. $K(\vec{H})$ regroupe la constante d'appareillage ainsi que les facteurs de Lorentz et d'absorption.

b - Diffraction magnétique

L'intensité diffusée associée à un vecteur de diffusion \vec{e} quelconque est donnée par :

$$I_{\vec{e}}^M = K(\vec{e}) \left| |\vec{F}_{\vec{e}}^M|^2 - |\vec{e} \cdot \vec{F}_{\vec{e}}^M|^2 \right| \quad (1)$$

avec :

$$\vec{F}_e^M = 0,27 \sum_{n,j} f_j(\vec{e}) \vec{M}_{nj} \exp(2\pi i \vec{e} \cdot \vec{R}_{nj}) \quad (2)$$

où \vec{M}_{nj} , exprimé en magnéton de Bohr, est le moment magnétique de l'atome j dans la $n^{\text{ème}}$ maille et $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_n + \vec{r}_j$ désigne la position de cet atome. La sommation s'effectue sur tous les atomes du cristal, c'est-à-dire n varie de 1 à N , N étant le nombre de mailles. $f_j(\vec{e})$ est le facteur de forme magnétique lié à la répartition spatiale des électrons porteurs d'un moment magnétique. La périodicité magnétique est toujours égale ou supérieure à la périodicité cristallographique. Les moments magnétiques peuvent être représentés par une série de Fourier :

$$\vec{M}_{nj} = \sum_{\vec{q}} \sum_p \vec{M}(p\vec{q}) \exp(2\pi i p\vec{q} \cdot \vec{R}_{nj}) \quad (3)$$

En remplaçant \vec{M}_{nj} par sa valeur dans l'expression (2) on obtient

$$\vec{F}_e^M = 0,27 \sum_{\vec{q}} \sum_{p,j} f_j(\vec{e}) \vec{M}_j(p\vec{q}) \exp\left[2\pi i (\vec{p}\vec{q} + \vec{e}) \cdot \vec{r}_j\right] \cdot A(\vec{p}\vec{q} + \vec{e})$$

avec $A(\vec{p}\vec{q} + \vec{e}) = \sum_n \exp\left[2\pi i (\vec{p}\vec{q} + \vec{e}) \cdot \vec{R}_n\right]$, \vec{R}_n désignant la distance à l'origine de la $n^{\text{ème}}$ maille,

A est nul sauf lorsque $\vec{p}\vec{q} + \vec{e}$ est un vecteur entier \vec{H} du réseau réciproque. Il n'y a donc diffraction que dans les directions définies par $\vec{e} = \vec{H} - \vec{p}\vec{q}$.

Dans le réseau réciproque, représentatif des intensités diffractées, des points supplémentaires apparaissent autour de chaque noeud. Leur nombre est égal à celui des coefficients de Fourier définis par $p \neq 0$. La contribution de la composante de Fourier $p = 0$ se superpose à la contribution nucléaire aux noeuds du réseau réciproque. Ainsi les composantes de Fourier sont observées de façon indépendante. Le facteur de structure magnétique correspondant au point $\vec{H} - \vec{p}\vec{q}$ du réseau réciproque s'écrit :

$$\vec{F}_{\vec{H}-\vec{p}\vec{q}}^M = 0,27 \sum_j f_j(\vec{H}-\vec{p}\vec{q}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$$

La première étape de l'interprétation d'un diagramme de diffraction neutronique est la recherche de la périodicité qui ne dépend que des directions de diffraction.

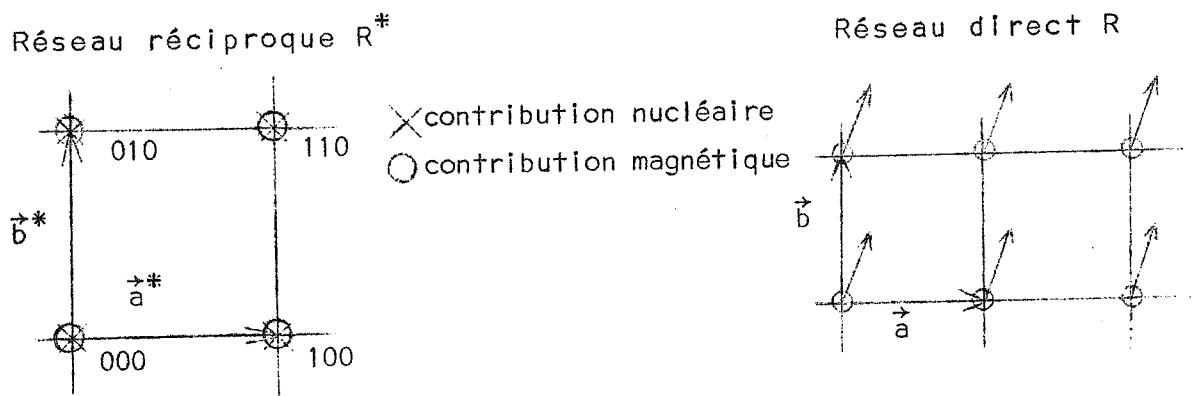
1-2-3 - Périodicité magnétique et diagramme de diffraction neutronique

a - Structures colinéaires

a-1 - Structure ferromagnétique

$\vec{M}_{nj} = \vec{M}_j$, $\vec{q} = 0$ tous les atomes de même nature sont identiques magnétiquement. Sur chaque noeud du réseau réciproque se superposent la contribution nucléaire et la contribution magnétique (figure 1).

Figure 1 : correspondance entre le réseau réciproque et le réseau direct d'une structure ferromagnétique



On n'observe aucun ensemble de raies magnétiques nouvelles ; seules les raies nucléaires augmentent d'intensité par suite de la contribution magnétique.

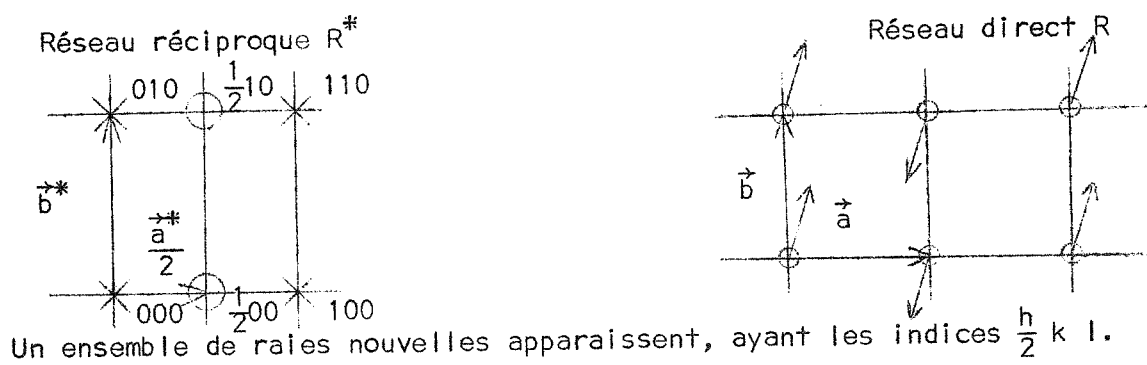
a-2 - Structure antiferromagnétique

changement de périodicité

Supposons que la maille magnétique soit deux fois plus grande que la maille cristallographique dans la direction \vec{a} . Le réseau réciproque de l'arrangement magnétique a deux fois plus de points que le réseau réciproque cristallographique (figure 2) :

$$\vec{M}_{nj} = \vec{M}_j \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}_{nj}), \quad \vec{q} = \frac{1}{2} \vec{a}^*$$

Figure 2 : correspondance entre le réseau réciproque et le réseau direct d'une structure antiferromagnétique de maille double



Un ensemble de raies nouvelles apparaissent, ayant les indices $\frac{h}{2} k l$.

Remarque 1 : Si le cristal est cubique, par suite de l'arrangement des moments, la symétrie totale devient quadratique dans la direction Ox . Dans un composé cubique les directions Ox , Oy et Oz sont équivalentes. L'axe quaternaire peut être l'une quelconque de ces directions, d'où l'apparition dans le composé de 3 types de domaine T . Supposons par ailleurs que la direction des moments soit un axe ternaire ; les quatre axes ternaires sont également probables, d'où l'apparition, dans chaque domaine T , de quatre types de domaines S .

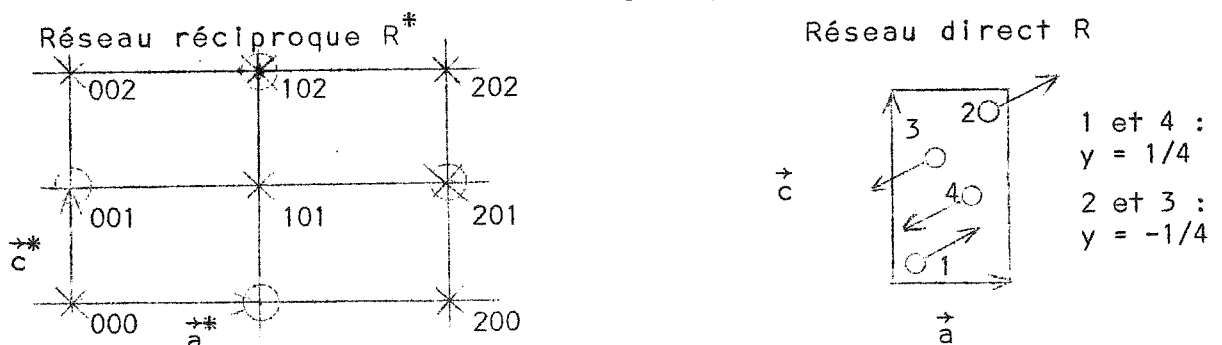
Si la substance est ferromagnétique, seuls existent les domaines S .

Remarque 2 : En se reportant à la formule (1) on note que l'intensité magnétique diffractée est proportionnelle au carré de la projection du facteur de structure sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion, c'est-à-dire sur le plan réticulaire. Elle dépend de l'arrangement des moments et de la direction de ces moments par rapport aux axes cristallographiques. Mais dans les composés de haute symétrie les différents domaines magnétiques et la multiplicité des plans réticulaires équivalents ne permettent pas la détermination complète de la structure magnétique. Ces ambiguïtés sont levées dans les composés orthorhombiques, monocliniques ou tricliniques.

Modification de la symétrie à l'intérieur de la maille

Considérons une structure orthorhombique possédant quatre atomes par maille répartis sur un même site, par exemple le site $4c$ du groupe $Pnma$. En raison de la symétrie, les raies nucléaires $hk0$ où $h = 2n+1$ et les raies $0kl$ où $k+l = 2n+1$ n'apparaissent pas. Nous avons représenté sur la figure 3 un arrangement antiferromagnétique des moments, dans la maille élémentaire et le réseau réciproque correspondant.

Figure 3 : Correspondance entre le réseau réciproque et le réseau direct d'une structure antiferromagnétique dans la maille cristallographique



Les atomes 1, 2 et 3, 4 ne sont plus équivalents ; les conditions d'existence liées au site 4c ne sont plus satisfaites. L'ensemble des raies nouvelles qui apparaissent ($hk0$ avec $h = 2n+1$ et $0kl$ avec $k+l = 2n+1$) est dû à la modification de la symétrie.

Tout arrangement antiferromagnétique donne lieu à un ensemble de raies de diffraction nouvelles.

b - Structure non colinéaire, commensurable avec la maille cristallographique

Une structure ferromagnétique non colinéaire possède toujours au moins une composante antiferromagnétique. Le réseau réciproque de la structure magnétique est une combinaison des réseaux réciproques étudiés précédemment. L'apparition d'un ensemble de raies nouvelles est caractéristique de la composante antiferromagnétique.

c - Structures magnétiques à périodicité incommensurable avec la maille cristallographique

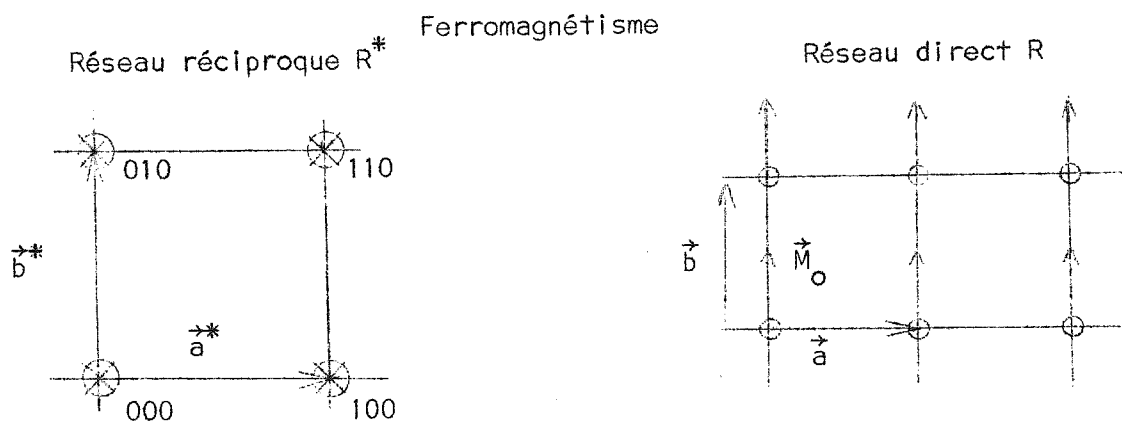
Considérons un arrangement des moments défini dans la maille cristallographique, l'amplitude des moments variant sinusoidalement d'une maille à l'autre. Soit \vec{q} le vecteur de propagation d'une telle structure magnétique.

c-1 - Modulation d'un arrangement ferromagnétique $\vec{q} // \vec{a}$.

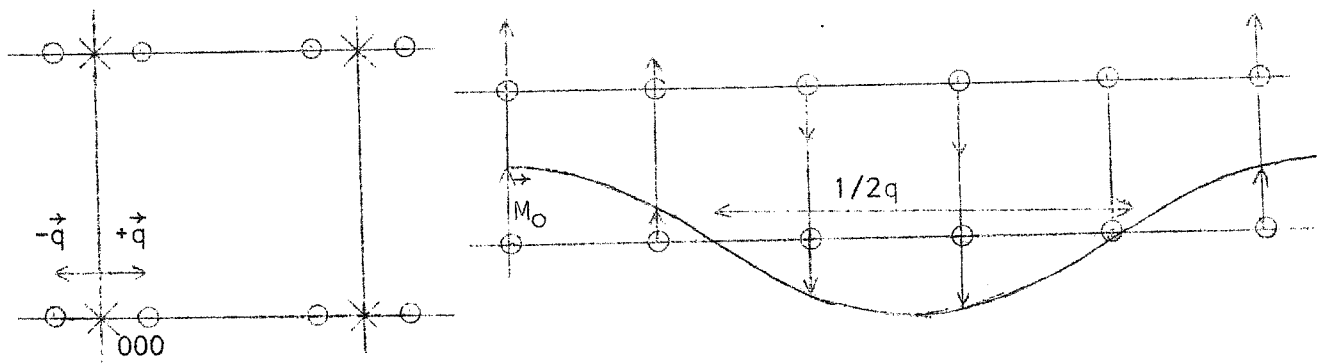
$$\vec{M}_n = \vec{M}_0 \cos(2\pi\vec{q} \cdot n\vec{a}) = \frac{\vec{M}_0}{2} \exp(2\pi i\vec{q} \cdot n\vec{a}) + \frac{\vec{M}_0}{2} \exp[2\pi i(-\vec{q}) \cdot n\vec{a}] .$$

La modulation des moments fait apparaître des satellites de part et d'autre des noeuds du réseau réciproque (figure 4).

Figure 4 : Comparaison entre le réseau réciproque d'une structure ferromagnétique ($\vec{q} = 0$) et celui d'une structure modulée



Modulation sinusoidale



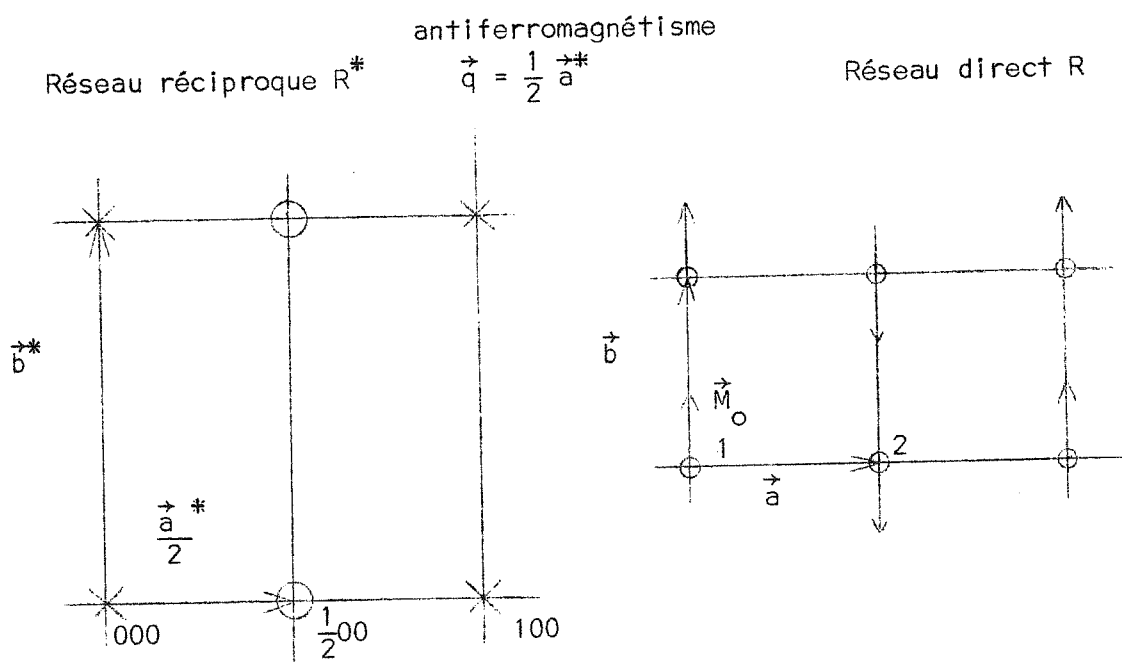
Le réseau réciproque d'une structure hélimagnétique est le même que celui-ci ; seules les intensités diffractées sont différentes.

c-2 - Modulation d'un arrangement antiferromagnétique $\vec{q} \parallel \vec{a}$

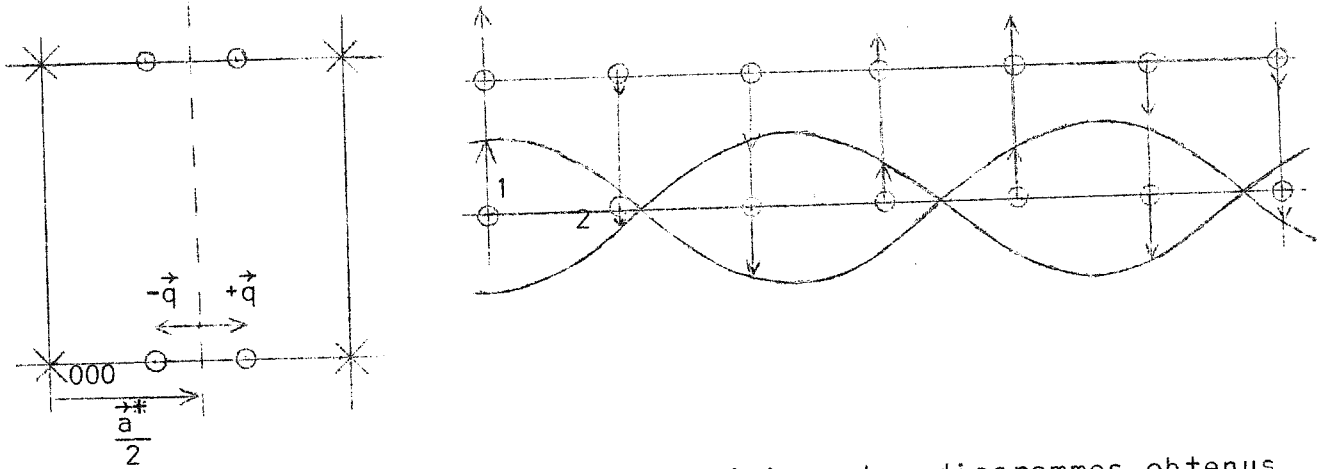
$$\vec{M}_{n1} = \vec{M}_0 \cos(2\pi \vec{q} \cdot 2n\vec{a}) \quad \text{et} \quad \vec{M}_{n2} = -\vec{M}_0 \cos \left[2\pi \vec{q} \cdot (2n+1)\vec{a} \right]$$

La modulation des moments fait apparaître des satellites de part et d'autre des noeuds du réseau réciproque caractéristiques de l'arrangement antiferromagnétique $\vec{q} = \frac{1}{2}\vec{a}^*$ (figure 5). Il n'existe pas de satellites autour de l'origine.

Figure 5 : Comparaison entre le réseau réciproque d'une structure antiferromagnétique ($\vec{q} = \frac{1}{2}\vec{a}^*$) et celui dû à la modulation d'une telle structure



Modulation sinusoïdale



Dans le cas des structures non colinéaires les diagrammes obtenus sont encore plus complexes, mais se décomposent toujours à l'aide des schémas caractéristiques précédents. Si les harmoniques d'ordres supérieurs interviennent dans la description de la structure magnétique le nombre de satellites est multiplié par le nombre d'harmoniques.

C H A P I T R E 2

INFLUENCE DU CHAMP CRISTALLIN SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES

DES COMPOSES DE TERRES RARES DE BASSE SYMETRIE

2 - 1 - EFFET DU CHAMP CRISTALLIN SUR LES COMPOSES DE BASSE SYMETRIE

2-1-1 - Généralités ⁽³⁾

A la différence des ions de transition, l'énergie due au champ cristallin agissant sur les ions terres rares est toujours plus faible que le couplage spin-orbite. L'écart entre le multiplet fondamental défini par le couplage \vec{L} , \vec{S} et le premier excité est toujours supérieur à 2000 K pour les ions terres rares de la deuxième série. Les états de chaque multiplet sont caractérisés par les nombres quantiques L , S , J et M_J ; leur décomposition par le champ cristallin est généralement de l'ordre de 300 K et se traite alors à l'aide d'un calcul de perturbations.

La non sphéricité du potentiel cristallin V_C agissant sur la non sphéricité des fonctions d'onde $|4f\rangle$ définit les éléments de matrice de l'Hamiltonien perturbateur $\langle 4f|V_C|4f\rangle$. Le potentiel cristallin peut se calculer numériquement en considérant la charge Z_j de chaque ion j distant de R_j de l'ion étudié. Cette approximation très simple néglige l'extension spatiale des électrons de chaque ion, le recouvrement éventuel des fonctions d'onde et les effets des électrons de conduction. Pour tenir compte de la modification du potentiel cristallin par les couches complètes 5s et 5p externes à la couche 4f un coefficient d'écrantage σ_p est introduit ⁽⁴⁾.

Le potentiel cristallin au point \vec{r} est développé en harmoniques sphériques et peut s'écrire sous la forme :

$$V_c(\vec{r}) = \sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} A_{\ell}^m r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

$$\text{où } A_{\ell}^m = \sum_j \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{Z_j}{R_j^{\ell+1}} (-1)^m Y_{\ell}^{-m}(\theta_j, \varphi_j)$$

La symétrie ponctuelle au niveau de l'ion limite le nombre de termes intervenant dans le développement. En utilisant les fonctions d'ondes individuelles $\phi_i(\vec{r}_i)$ des électrons de la couche 4f, les éléments de matrices de l'hamiltonien perturbateur font intervenir des quantités du type

$$\int \phi_i^*(\vec{r}_i) V(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i$$

Stevens a montré que l'intégration des termes polaires se déduit directement de la connaissance de J et M_J . En particulier pour les termes d'ordre deux :

$$\sum_i \left(\frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^2} \right) \rightarrow \alpha_J \{ 3J^2 - J(J+1) \} = \alpha_J O_2^0$$

Les opérateurs O_{ℓ}^m sont les opérateurs équivalents de Stevens. Les coefficients θ_{ℓ} ($\theta_2 = \alpha_J$, $\theta_4 = \beta_J$, $\theta_6 = \gamma_J$) ont été tabulés par Stevens⁽⁵⁾ ; ils sont caractéristiques de la non sphéricité de la couche 4f et dépendent de la terre rare considérée.

L'hamiltonien perturbateur s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\ell, m} B_{\ell}^m O_{\ell}^m$$

Les règles de sélection dues au théorème des trois représentations limitent les éléments de matrice entrant dans la diagonalisation de la couche 4f, ℓ ne peut prendre que les valeurs 2, 4 et 6 ; l'expression la plus générale de l'hamiltonien de champ cristallin est alors :

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\ell=2,4,6} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} v_{\ell}^m \theta_{\ell} O_{\ell}^m.$$

Écriture de \mathcal{H}_c en symétrie C_s

Le groupe ponctuel C_s est caractérisé par un miroir m dont la normale définit l'axe OZ . L'existence de ce miroir a pour effet de limiter le développement de l'hamiltonien perturbateur \mathcal{H}_c aux valeurs de m paires :

$$\mathcal{H}_c = \alpha_J (V_{20}^{00} + V_{20}^{20} + V_{20}^{-20}) + \text{termes du 4e ordre} \\ + \text{terme du 6e ordre.}$$

Les termes du type V_{20}^{-20} , V_{40}^{-20} , etc... sont purement imaginaires.

Écriture de \mathcal{H}_c en symétrie D_2

Le groupe ponctuel D_2 est caractérisé par trois axes d'ordre deux qui définissent les axes OX , OY et OZ . Dans une telle symétrie l'hamiltonien de champ cristallin est analogue au précédent mais les termes imaginaires sont nuls.

Décomposition des multiplets par l'environnement cristallin

L'application de la théorie des groupes à un système fournit le schéma de la décomposition en énergie. Soit G le groupe des transformations (rotations, inversions, renversement du temps, translations) qui laissent invariant le système. A chaque niveau d'énergie est associée une représentation irréductible Γ_G du groupe G ; la multiplicité du niveau est égale à l'ordre de la représentation. Un ion libre est toujours invariant dans le groupe R_3 des rotations. A chaque multiplet des ions terres rares, caractérisé par le nombre quantique J , est associé une représentation irréductible D_J du groupe R_3 . La symétrie du potentiel cristallin perturbateur est plus faible ; elle appartient à l'un des trente deux groupes ponctuels qui définissent les classes cristallines. La réduction de la représentation D_J dans les représentations irréductibles du groupe ponctuel considéré définit la levée de la dégénérescence du multiplet et précise la décomposition. A titre d'exemple sur le tableau 1 nous avons porté les caractères des représentations du groupe D_2 ; les caractères des représentations D_J , pour lesquelles $J = 6, 15/2$ et 8 , dans le groupe D_2 sont inscrites dans le tableau 2. Les opérateurs \bar{E} , \bar{C}_2 , \bar{C}_2' et \bar{C}_2'' sont introduits pour tenir compte de l'invariance du

T A B L E A U 1

Caractères des représentations irréductibles du groupe D_2 ;
composantes du moment cinétique associées à ces représentations
(\bar{E} désigne l'opérateur renversement du temps)

	E	\bar{E}	$\begin{matrix} C_2 \\ \bar{C}_2 \end{matrix} (OZ)$	$\begin{matrix} C_2' \\ \bar{C}_2' \end{matrix} (OY)$	$\begin{matrix} C_2'' \\ \bar{C}_2'' \end{matrix} (OX)$	
${}^1\Gamma_1$	1	1	1	1	1	
${}^1\Gamma_2$	1	1	-1	1	-1	J_Y
${}^1\Gamma_3$	1	1	1	-1	-1	J_Z
${}^1\Gamma_4$	1	1	-1	-1	1	J_X
${}^2\Gamma_5$	2	-2	0	0	0	

T A B L E A U 2

Caractères des représentations D_J de R_3 , avec $J = 6, 15/2$ et 8 ,
pour les éléments du groupe D_2

	E	\bar{E}	$\begin{matrix} C_2 \\ \bar{C}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_2' \\ \bar{C}_2' \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_2'' \\ \bar{C}_2'' \end{matrix}$
D_6	13	13	1	1	1
$D_{15/2}$	16	-16	0	0	0
D_8	17	17	1	1	1

ystème dans le renversement du temps. Le tableau 3 établit la décomposition des représentations D_J considérées dans les représentations irréductibles du groupe D_2 et donne le nombre de niveaux. Dans le cas des ions Kramers on obtient des doublets alors que les ions non Kramers ne possèdent que des singulets.

T A B L E A U 3

Réduction des représentations de R_3 dans le groupe D_2

ions	D_J	représentations irréductibles de D_2	nombre de niveaux
Tb, Tm	D_6	$4^1\Gamma_1 + 3^1\Gamma_2 + 3^1\Gamma_3 + 3^1\Gamma_4$	13
Dy, Er	$D_{15/2}$	$8^2\Gamma_5$	8
Ho	D_8	$5^1\Gamma_1 + 4^1\Gamma_2 + 4^1\Gamma_3 + 4^1\Gamma_4$	17

2-1-2 - Détermination de la direction du moment magnétique d'un ion non Kramers

Supposons que les deux niveaux les plus bas soient deux singulets proches $|a\rangle$ et $|b\rangle$, bien séparés des autres états excités. Δ désigne la différence d'énergie entre $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Les propriétés magnétiques sont fonctions de la grandeur relative des interactions magnétiques, caractérisées par le champ d'échange au niveau de l'ion, et de l'écart Δ . En particulier pour qu'un composé présente un ordre magnétique coopératif il faut que l'énergie d'échange qui existerait si les deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ avaient la même énergie soit supérieure à $\Delta/2$ ⁽⁶⁻⁹⁾. Dans le cas contraire seul le champ appliqué peut induire un moment. Lorsque l'écart Δ est négligeable la composante du moment magnétique selon une direction u est proportionnelle à la quantité $\langle a|J_u|b\rangle$. Soient $\Gamma(a)$, $\Gamma(b)$ et $\Gamma(J_u)$ les représentations irréductibles, du groupe ponctuel du site considéré, associées respectivement aux états $|a\rangle$, $|b\rangle$ et à la composante J_u du moment cinétique. L'élément de matrice $\langle a|J_u|b\rangle$ sera différent de zéro si le produit $\Gamma(a) \times \Gamma(b) \times \Gamma(J_u)$ contient la représentation identité, c'est-à-dire si le produit $\Gamma(a) \times \Gamma(b)$ contient la représentation $\Gamma(J_u)$.

a - Ion non Kramers dans une symétrie C_5

Sur le tableau 4 nous avons porté les représentations irréductibles du groupe C_5 ainsi que les composantes du moment cinétique qui se transforment selon ces représentations.

T A B L E A U 4

Caractères des représentations irréductibles du groupe C_5 .
Composantes du moment cinétique associées à ces représentations

	E	\bar{E}	σ	$\bar{\sigma}$	
${}^1\Gamma_1$	1	1	1	1	J_Z
${}^1\Gamma_2$	1	1	-1	-1	J_X, J_Y
${}^1\Gamma_3$	1	-1	i	-i	
${}^1\Gamma_4$	1	-1	-i	i	

α) Si $\Gamma(a) = \Gamma(b)$ on a $\Gamma(a) \times \Gamma(b) = {}^1\Gamma_1$ et

$$\langle a | J_X | b \rangle = \langle a | J_Y | b \rangle = 0 \text{ et } \langle a | J_Z | b \rangle \neq 0$$

Le moment magnétique est dirigé dans la direction O_Z .

β) Si $\Gamma(a) \neq \Gamma(b)$ on a $\Gamma(a) \times \Gamma(b) = {}^1\Gamma_2$ et

$$\langle a | J_X | b \rangle \neq 0, \langle a | J_Y | b \rangle \neq 0 \text{ et } \langle a | J_Z | b \rangle = 0.$$

Le moment magnétique est dans une direction du plan miroir que la théorie des groupes ne permet pas de préciser.

b - Ion non Kramers dans une symétrie D_2

Sur le tableau 1 nous avons porté les représentations irréductibles du groupe D_2 ainsi que les composantes du moment cinétique associées à ces représentations.

α) Si $\Gamma(a) = \Gamma(b)$ on a :

$$\langle a | J_X | b \rangle = \langle a | J_Y | b \rangle = \langle a | J_Z | b \rangle = 0$$

L'ion n'est pas magnétique.

β) Si $\Gamma(a) \neq \Gamma(b)$ on a :

$\langle a | J_X | b \rangle$ ou $\langle a | J_Y | b \rangle$ ou $\langle a | J_Z | b \rangle \neq 0$ selon la nature du produit $\Gamma(a) \times \Gamma(b)$.

Le moment magnétique est dirigé selon l'un des axes de référence.

c - Recherche d'une pseudo-symétrie D_2 afin de préciser la direction du moment magnétique d'un ion dans une symétrie C_s ⁽¹⁰⁾

Une méthode proposée par Rossat-Mignod et Tchéou permet souvent de lever l'indétermination sur la direction des moments lorsque l'ion est dans une symétrie C_s . L'hamiltonien de champ cristallin en symétrie C_s ne diffère de celui en symétrie D_2 que par la présence de termes imaginaires. Il est toujours possible d'annuler le terme imaginaire prépondérant V_{ρ}^{-m} en opérant une rotation des axes OX et OY d'un angle θ autour de OZ tel que $\operatorname{tg} m\theta = V_{\rho}^{-m} / V_{\rho}^m$.

Généralement les termes d'ordre quatre et six sont petits devant les termes d'ordre deux qui définissent alors la rotation. L'hamiltonien obtenu dans le nouveau système d'axes OX'Y'Z est invariant dans les rotations autour de OX' et OY', aux termes imaginaires d'ordre quatre et six près. Si ces derniers sont négligeables on définit ainsi une pseudo-symétrie D_2 de repère OX'Y'Z. La connaissance des représentations $\Gamma(a)$, $\Gamma(b)$ et $\Gamma(J_U)$ permet de déterminer la direction du moment selon l'un des axes du nouveau repère.

Dans le cas des ions de Kramers (Dy^{3+} , Er^{3+}) la rotation détermine les axes principaux du tenseur d'anisotropie. Il faut avoir recours aux fonctions d'onde pour connaître les grandeurs respectives des composantes du moment magnétique dans le nouveau système d'axes. Ces fonctions sont obtenues en diagonalisant l'hamiltonien perturbateur \mathcal{H}_c .

2-1-3 - Influence du champ magnétique sur la valeur du moment magnétique d'un ion terre rare dans un cristal

Le moment magnétique d'un ion libre terre rare est généralement défini par le multiplet fondamental et a pour valeur $g_J J \mu_B$. Dans un champ cristallin la dégénérescence du multiplet est levée ; les fonctions d'onde des niveaux obtenus sont des

combinaisons linéaires des états $|J, M\rangle$ pour différentes valeurs de M . Ce mélange de fonctions d'onde conduit à un moment magnétique ordonné plus faible $g_J \langle M \rangle \mu_B$.

Pour schématiser l'effet du champ sur la valeur du moment considérons comme Bleaney⁽⁷⁾ que les interactions d'échange sont faibles devant l'énergie du champ cristallin. En première approximation les niveaux d'énergie sont déterminés par la perturbation due au champ cristallin seul. Le moment magnétique associé au niveau fondamental $|A\rangle$ ainsi défini est $\langle A | g_J \mu_B J_u | A \rangle$ où u correspond à la direction de l'aimantation spontanée ; si ce niveau est un singulet le moment est nul comme dans $TmSb$ ⁽¹¹⁾. Lorsque le champ magnétique est suffisant il est nécessaire de tenir compte du premier niveau excité. Le moment magnétique devient alors une fonction du champ H_i au niveau de l'ion c'est-à-dire de la somme du champ d'échange et du champ appliqué. Plus généralement pour définir la variation avec le champ du moment magnétique à 0 K il convient de diagonaliser l'hamiltonien perturbateur suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c - g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}_i$$

dans lequel l'effet du champ \vec{H}_i est introduit au même degré d'approximation que le potentiel cristallin.

2-2 - STABILITE DES STRUCTURES MAGNETIQUES MODULEES

En général les moments magnétiques des atomes appartenant à un même site cristallographique ont un même module puisqu'ils ont le même environnement. Dans l'erbium et le thulium métalliques Wilkinson et al⁽¹²⁾ ont cependant observé en-dessous de la température de Néel des structures magnétiques dans lesquelles l'amplitude des moments d'un même site varie sinusoidalement avec la distance. Indépendamment Elliott⁽¹³⁾ et Kaplan⁽¹⁴⁾ ont discuté la stabilité de ces structures. Ils ont montré qu'une forte entropie est nécessairement associée à de tels arrangements qui ne peuvent exister qu'au voisinage de la température d'ordre. Aux basses températures, pour annuler l'entropie magnétique, tous les atomes doivent avoir le même moment.

Théorie d'Elliott⁽¹³⁾

Dans un environnement cristallin de symétrie axiale $Oz(\vec{C})$ les moments magnétiques peuvent former un pseudo-modèle d'Ising. Considérons des couches atomiques perpendiculaires à Oz dans lesquelles les moments sont couplés ferromagnétiquement. L'énergie magnétique s'exprime :

$$E = - \sum_n \sum_i 2A_i M_z^n M_z^{n+i}.$$

Les A_i représentent les interactions entre plans $i^{\text{èmes}}$ voisins. M_z^n est l'aimantation des ions du $n^{\text{ème}}$ plan dans la direction Oz . La sommation s'étend à tous les plans. Pour interpréter les structures magnétiques à période incommensurable avec le réseau cristallin, Villain⁽¹⁵⁾ a montré qu'il était suffisant de ne tenir compte que des interactions entre plans premiers et deuxièmes voisins. Dans les structures modulées observées sur l'erbium et le thulium l'aimantation relative des ions du $n^{\text{ème}}$ plan s'écrit :

$$M_z^n = M_m \sin n\alpha \quad \text{avec } \alpha = 2\pi qc, \text{ où } c \text{ représente la distance entre plans et } q \text{ l'inverse de la période.}$$

L'énergie de la structure modulée s'écrit :

$$E = - 2 M_m^2 \{ A_0 \sum_n \sin^2 n\alpha + 2 A_1 \sum_n \sin n\alpha \sin(n+1)\alpha + 2 A_2 \sum_n \sin n\alpha \sin(n+2)\alpha \}$$

$$E = - 2 M_m^2 \{ A_0 \sum_n \sin^2 n\alpha + A_1 \sum_n (\cos\alpha - \cos(2n+1)\alpha) + A_2 \sum_n (\cos 2\alpha - \cos(2n+2)\alpha) \}$$

la sommation s'effectue sur un grand nombre de plans n . L'énergie ramenée à un atome magnétique devient :

$$E = - \frac{1}{2} M_m^2 (A_0 + 2A_1 \cos\alpha + 2A_2 \cos 2\alpha) = - \frac{1}{2} A M_m^2$$

Cette énergie est minimum pour $\cos \alpha = -\frac{A_1}{4A_2}$, qui définit la périodicité de la modulation.

Afin de discuter la stabilité de la configuration il est nécessaire d'étudier l'énergie libre pour tenir compte de l'entropie qui est toujours très importante dans une structure modulée. L'entropie ramenée à un atome se calcule à partir de la formule :

$$S = K \log \omega,$$

où w représente le nombre de complexions. Dans le cas d'une structure modulée le calcul donne :

$$S = K \left[\log 2(1+p^2) - (2p^2/(1+p^2)) \right]$$

avec $M_m/M_o = 2p/(1+p^2)$

La minimisation de l'énergie libre $F = E - TS$ par rapport à l'aimantation relative M_m/M_o conduit à la relation :

$$M_m = 2M_o \left[\left(1 - \frac{KT}{2A}\right) \frac{KT}{2A} \right]^{1/2}$$

On peut ainsi définir la température d'ordre de la structure modulée : $KT_N = 2A$.

L'aimantation prend sa valeur maximale pour $T_N/2$. Lorsque la température atteint cette valeur la modulation de l'aimantation commence à prendre un profil rectangulaire ; la diminution d'énergie liée à l'augmentation de l'aimantation s'effectue alors au dépend de l'entropie. La transition vers une structure antiphase ou ferromagnétique, seules structures stables à 0 K, s'amorce.

Théorie de Kaplan⁽¹⁴⁾

Dans l'approximation du champ moléculaire avec une anisotropie uniaxiale, l'énergie d'un moment magnétique i peut s'écrire :

$$E_i(\vec{\mu}_i) = - \vec{\mu}_i \vec{H}_i - K_2 \mu_{iz}^2 - \frac{1}{2} K_4 \mu_{iz}^4$$

avec $\vec{H}_i = \sum_{j \neq i} n_{ij} \langle \vec{\mu}_j \rangle_T$.

Le moment magnétique moyen à la température T est défini à l'aide de la statistique de Boltzman :

$$\langle \mu_i^u \rangle_T = \frac{KT}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial H_i^u} \quad \text{avec } u = x, y, z.$$

Pour les hautes températures le système se linéarise :

$$\langle \mu_i^u \rangle_T = \frac{\langle \mu_u^2 \rangle_a}{KT} \sum_j n_{ij} \langle \mu_j^u \rangle_T \quad (4)$$

$$\text{avec } \langle \mu_z^2 \rangle_a = \frac{\mu^2}{3} \left[1 + \frac{a}{KT} \right]$$

$$\text{et } \langle \mu_x^2 \rangle_a = \langle \mu_y^2 \rangle_a = \frac{\mu^2}{3} \left[1 - \frac{a}{KT} \right]$$

dans ces relations μ représente le moment intrinsèque et a traduit l'anisotropie. La composante du moment suivant l'axe de facile aimantation est la plus élevée.

Pour résoudre le système d'équation (4) Villain⁽¹⁵⁾ a proposé d'effectuer une transformation de Fourier.

$$\text{Posons } \langle \mu_i^u \rangle_T = \sigma_u \cos(2\pi \vec{q} \cdot \vec{R}_i)$$

L'équation (4) devient :

$$\sigma_u \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}_i) = \frac{\langle \mu_u^2 \rangle_a}{KT} \sum_j \sigma_u n_{ij} \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}_j)$$

on obtient la forme simple

$$KT \cdot \mathcal{L}(\vec{q}) = \langle \mu_u^2 \rangle_a \mathcal{J}(\vec{q}) \cdot \mathcal{L}(\vec{q}) \quad (5)$$

où $\mathcal{J}(\vec{q})$ et $\mathcal{L}(\vec{q})$ sont respectivement les transformées de Fourier des intégrales d'échange et du moment magnétique

$$\mathcal{J}(\vec{q}) = \sum_i n_{ij} \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}_i) \quad \text{et} \quad \mathcal{L}(\vec{q}) = \sigma_u \sum_i \exp(2\pi i \vec{q} \cdot \vec{R}_i)$$

L'équation (5) n'a de solution non nulle qu'au-dessous d'une température d'ordre définie par $KT_N = \langle \mu_u^2 \rangle_a \mathcal{J}(\vec{q}_0)$. $\langle \mu_z^2 \rangle_a$ étant plus grand que $\langle \mu_x^2 \rangle_a$ la température d'ordre T_N est définie par $T_N = T_0 \left(1 + \frac{a}{KT_N} \right)$, où $T_0 = \frac{\mu^2}{3K} \mathcal{J}(\vec{q}_0)$ correspond à la température d'ordre en l'absence d'anisotropie. En-dessous de T_N la composante de l'aimantation suivant Oz varie sinusoidalement tandis que les composantes perpendiculaires sont encore nulles. L'étude de la structure modulée en tenant compte des termes non linéaires du système d'équations (4) met en évidence une distorsion de la forme sinusoidale par l'apparition d'harmoniques. En développant à l'ordre deux on peut définir une température critique T'_c correspondant à l'apparition d'une structure antiphase telle que $T_0 - T'_c \approx \frac{5}{4} (T_N - T_0)$, la structure modulée étant instable aux basses températures.

Ces deux théories aboutissent à la même conclusion d'instabilité des structures modulées à 0 K. Elles reposent sur la même hypothèse : la valeur du moment magnétique de l'ion à 0 K est celle de l'ion libre $g_J \mu_B J$; elle est donc indépendante du champ agissant sur l'ion, en particulier du champ d'échange.

CHAPITRE 3

COMPOSES EQUIATOMIQUES TNi A STRUCTURE FeB

3-1 - HISTORIQUE

3-1-1 - Diagrammes d'état entre les métaux de: terres rares ou l'yttrium et le nickel

En 1947, Vogel⁽¹⁶⁾ étudie les systèmes lanthane-nickel, cérium-nickel et praséodyme-nickel dans lesquels il note la présence des composés T_3Ni et TNi qui ont une fusion congruente. En 1960, Beaudry et Daane⁽¹⁷⁾ étudient le système yttrium-nickel et observent que YNi a une fusion congruente tandis que Y_3Ni se forme par réaction péritectique. En 1961, Copeland et Kato⁽¹⁸⁾ et Novy, Vickery et Kleber⁽¹⁹⁾ ainsi que Buschow en 1968⁽²⁰⁾ déterminent des diagrammes d'équilibre très semblables pour les systèmes gadolinium-nickel et erbium-nickel. Dans tous ces diagrammes les composés équiatomiques TNi ont une fusion congruente.

3-1-2 - Structures cristallographiques des composés TNi

En 1961 Baenziger et Moriarty⁽²¹⁾ signalent que $GdNi$ et $DyNi$ sont isomorphes du composé orthorhombique FeB . En 1964 Abrahams et al⁽²²⁾ et Walline et Wallace⁽²³⁾ étudient de façon plus systématique les structures cristallographiques de tous les composés TNi . Les premiers auteurs proposent une structure isotype du composé orthorhombique CrB pour l'ensemble des composés. Par contre Walline et Wallace précisent que les composés allant du dysprosium au thulium ainsi que YNi cristallisent dans la structure FeB . En 1965 Smith et Hansen⁽²⁴⁾ étudient de façon précise la structure de YNi à l'aide d'un monocristal ; ils mettent en

évidence une faible déformation monoclinique de la structure orthorhombique FeB. En 1965, Dwight, Conner et Downey⁽²⁵⁾ confirment l'étude de Walline et Wallace et signalent cependant la structure plus complexe de TbNi. Lemaire et Paccard^(26,27), en 1968, recherchent de façon systématique la structure cristallo-graphique de tous ces composés. Ils concluent que les composés jusqu'au gadolinium cristallisent dans la structure CrB tandis que les composés allant du dysprosium au lutécium cristallisent dans la structure FeB. Ils déterminent deux structures nouvelles pour le composé TbNi et montrent que les différentes structures des composés TNi se déduisent les unes des autres par des translations. Ils expliquent leur stabilité à l'aide de considérations stériques.

3-1-3 - Propriétés magnétiques

Abrahams et al⁽²²⁾ et Walline et Wallace⁽²³⁾ ont étudié les propriétés magnéto-statiques des composés TNi. A l'exception de YNi et CeNi pour lesquels on n'observe qu'un para-magnétisme de Pauli, tous les autres composés présentent un comportement ferromagnétique au-dessous de leur température de Curie. La faible valeur des aimantations à saturation laisse prévoir un effet important du champ cristallin sur les ions magné-tiques. En 1968, par des études de diffraction neutronique, Lemaire et Paccard⁽²⁸⁾ ont déterminé les structures ferromagné-tiques non colinéaires des composés HoNi et ErNi.

3-2 - STRUCTURE CRISTALLINE DES COMPOSES TNi ISOTYPES DE FeB

3-2-1 - Structure cristallographique des composés TNi pour T allant de Dy à Lu

Cette structure appartient au groupe d'espace orthorhom-bique Pnma. La maille fondamentale contient quatre atomes de chaque composant situés dans le site 4c de symétrie ponctuelle $m(Cs)$. La position de chaque atome est définie de la manière sui-vante : (1) en $(x, 1/4, z)$, (2) en $(-x, -1/4, -z)$, (3) en $(1/2-x, -1/4, 1/2+z)$ et (4) en $(1/2+x, 1/4, 1/2-z)$ (figure 6). Les paramètres de position diffèrent très légèrement suivant la terre rare alliée, nous les avons obtenus en affinant les dia-grammes de diffraction neutronique dans le domaine paramagnétique. Sur le tableau 5 nous avons porté les coordonnées atomiques du composé TmNi ainsi que les facteurs de température à 300 K.

T A B L E A U 5

Coordonnées atomiques et facteurs de température de la structure de TmNi décrite dans le groupe d'espace Pnma

Atome	Site	x	y	z	$B(\text{Å})^{\circ}$ 300 K
Tm	4c	0,177	0,25	0,134	0,5
Ni	4c	0,040	0,25	0,630	0,8

Sur la figure 6 nous avons représenté une vue en perspective de la structure. Elle est construite à partir de prismes trigonaux dont les sommets sont occupés par les atomes de terres rares et le centre par un atome de nickel. Sur le tableau 6 nous avons porté les paramètres de la maille des différents composés équiatomiques binaires de type FeB.

T A B L E A U 6

Paramètres des mailles des composés TNi à structure FeB

Composé	$a(\text{Å})^{\circ}$	$b(\text{Å})^{\circ}$	$c(\text{Å})^{\circ}$
DyNi	7,04	4,16	5,45
HoNi	7,01	4,14	5,43
ErNi	6,99	4,12	5,41
TmNi	6,96	4,11	5,40
LuNi	6,91	4,07	5,36

Sur le tableau 7 nous avons rassemblé à titre d'exemple les plus courtes distances interatomiques dans le composé TmNi.

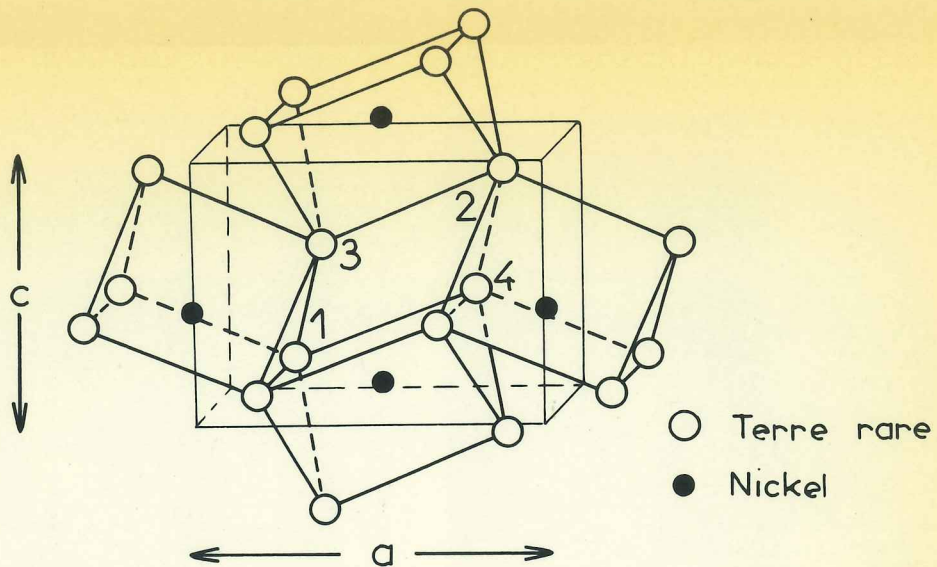


Figure 6 : Structure cristallographique des composés TNi à structure FeB.

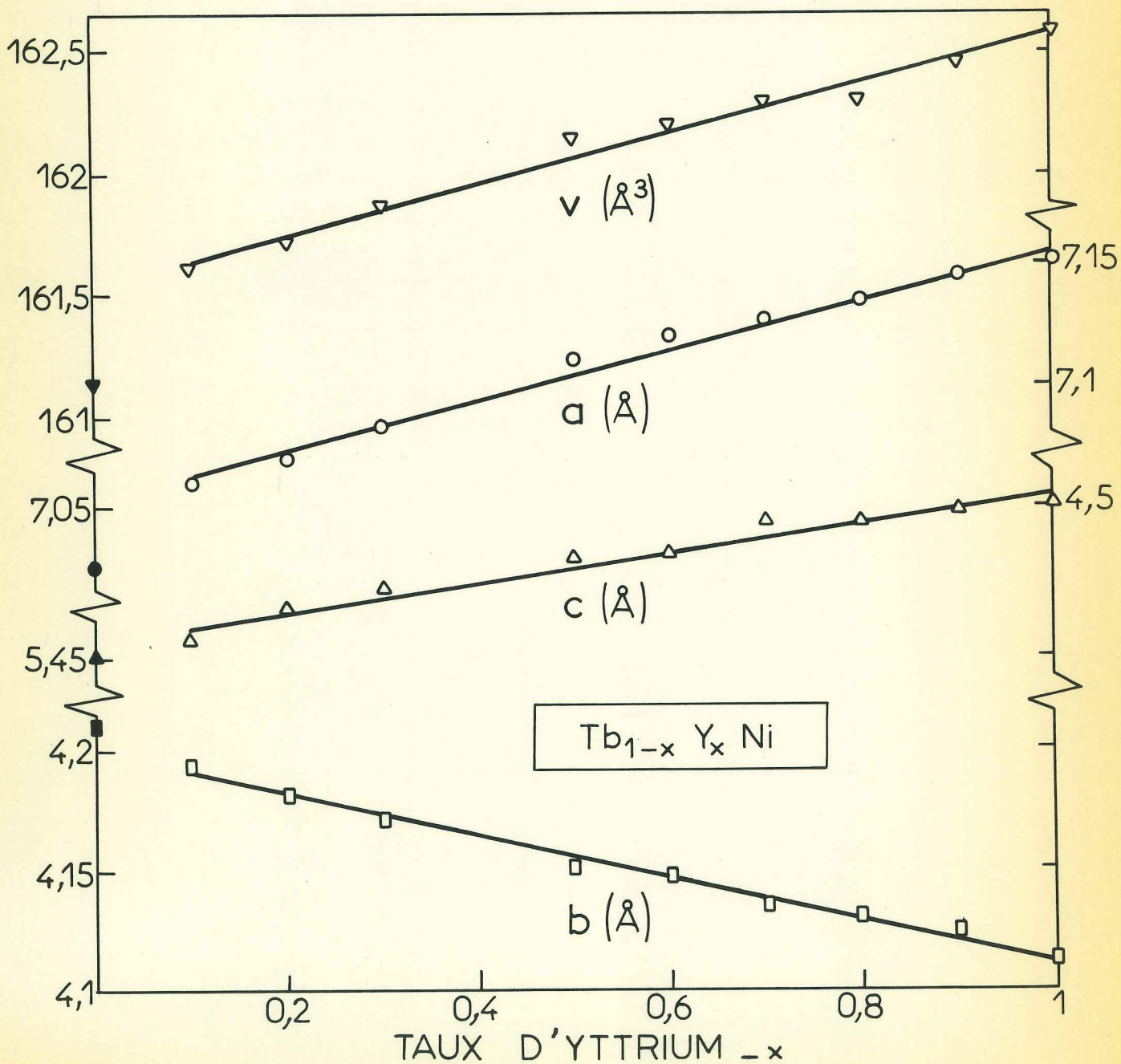


Figure 7 : $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}$ - Variations des paramètres et du volume de la maille en fonction du taux d'yttrium allié.

T A B L E A U 7

Distances interatomiques dans le composé TmNi

Atome	Voisin	nombre de voisins	Distance (Å)
Tm	Tm	2	3,51
Tm	Tm	4	3,54
Tm	Tm	2	3,70
Tm	Ni	1	2,84
Tm	Ni	4	2,85
Tm	Ni	1	2,90
Ni	Ni	2	2,55

3-2-2 - Composés $Tb_{1-x}Y_xNi$

La structure FeB est stable pour $0,1 \leq x \leq 0,9$. Le composé $Tb_{0,9}Y_{0,1}Ni$ présente un dimorphisme : à l'état trempé il cristallise dans la structure monoclinique de TbNi ; il a la structure FeB après un recuit à $900^\circ C$ pendant 20 heures suivi d'un refroidissement lent. Sur la figure 7 nous avons tracé la variation des paramètres et du volume de la maille en fonction de x ; nous faisons apparaître le composé TbNi recuit en réduisant sa maille à celle de FeB. Les paramètres de YNi sont portés sans tenir compte de la faible déformation monoclinique. Le fait de remplacer le terbium par l'yttrium revient à diminuer le volume de la terre rare. Cette diminution est ressentie sur le paramètre b qui représente l'empilement de ces atomes. Cependant elle est compensée par une augmentation de a et c . Jusqu'à $x = 0,9$ nous n'avons pas observé la distorsion monoclinique observée par Smith et Hansen⁽²⁴⁾ sur le composé YNi.

3-2-3 - Composés $TbNi_{1-x}Cu_x$

La structure FeB est stable pour $0,1 \leq x \leq 0,65$. A partir de $x = 0,65$, les raies de diffraction s'élargissent lorsque la teneur en cuivre augmente du fait d'une mauvaise cristallisation. Pour x voisin de 0,85 la structure CsCl de TbCu apparaît. Sur le tableau 8 nous avons porté les valeurs des paramètres et du volume de la maille des composés FeB étudiés.

T A B L E A U 8

Paramètres et volume de la maille des composés $TbNi_{1-x}Cu_x$ étudiés

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	7,02	4,21	5,45	161,15
0,1	7,026	4,256	5,442	162,73
0,2	7,023	4,281	5,442	163,62
0,3	7,018	4,313	5,440	164,66
0,35	7,020	4,332	5,442	165,49
0,40	7,029	4,340	5,436	165,83
0,50	7,037	4,363	5,436	166,90
0,55	7,046	4,383	5,433	167,78
0,65	7,057	4,398	5,428	168,47

Comme dans les composés $Tb_{1-x}Y_xNi$ le paramètre b est le plus sensible aux substitutions. La variation du volume de la maille est beaucoup plus importante que dans le cas des substitutions d'yttrium ; elle est en bon accord avec la loi linéaire de Végard caractéristique d'une bonne solubilité. La structure CsCl de TbCu est cependant plus compacte car son volume (42,29 Å³) est inférieur à celui obtenu par l'extrapolation de la loi précédente (43,05 Å³).

3-3 - COMPOSES A FORTE AIMANTATION SPONTANEE

3-3-1 - Composés à structure magnétique du type DyNi

a - Composé DyNi ⁽²⁹⁾

Le composé DyNi a un comportement ferromagnétique en-dessous de sa température de Curie $T_c = 62$ K. A 4,2 K (figure 8) la courbe de première aimantation est caractéristique d'un libre déplacement des parois de Bloch, la susceptibilité initiale maximale correspond à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant. Dans un champ de 21 kOe la saturation n'est pas atteinte ; l'aimantation vaut $6,3 \mu_B$ par atome de dysprosium. La différence entre cette valeur et celle obtenue par Walline et Wallace ⁽²³⁾ ($8,54 \mu_B$) est attribuée à la forte anisotropie qui selon la texture de l'échantillon massif étudié donne lieu à des variations différentes de l'aimantation avec le champ. A 1,6 K, la courbe de première aimantation présente un champ seuil à 300 Oe. Ce comportement résulte de l'existence de parois étroites figées par l'anisotropie. Nous discuterons ultérieurement ce processus particulier à partir des résultats obtenus sur un monocristal.

Afin de déterminer la structure magnétique de DyNi nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique à 300 K et à 4,2 K. La longueur d'onde des neutrons utilisés est de $1,11 \text{ \AA}$. Le coefficient d'absorption linéaire des neutrons par le dysprosium est très élevé ($\mu_l = 17 \text{ cm}^{-1}$). L'échantillon réduit en poudre est placé dans un container cylindrique de diamètre $2R = 15$ mm. Afin de diminuer l'absorption des neutrons nous avons mélangé l'échantillon étudié à un volume égal de poudre d'aluminium non magnétique. Le coefficient d'absorption alors obtenu ($\mu R = 1,8$) a été utilisé pour faire les corrections d'absorption de chaque intensité diffractée. Sur la figure 9 nous avons représenté les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés ; la contamination par l'aluminium est relativement faible (raies 111 et 200).

A 300 K l'intensité des raies de diffraction s'interprète par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. En particulier les règles d'extinction du groupe cristallographique sont respectées : les raies $hk0$ avec $h = 2n+1$ et $0kl$ avec $k+l$

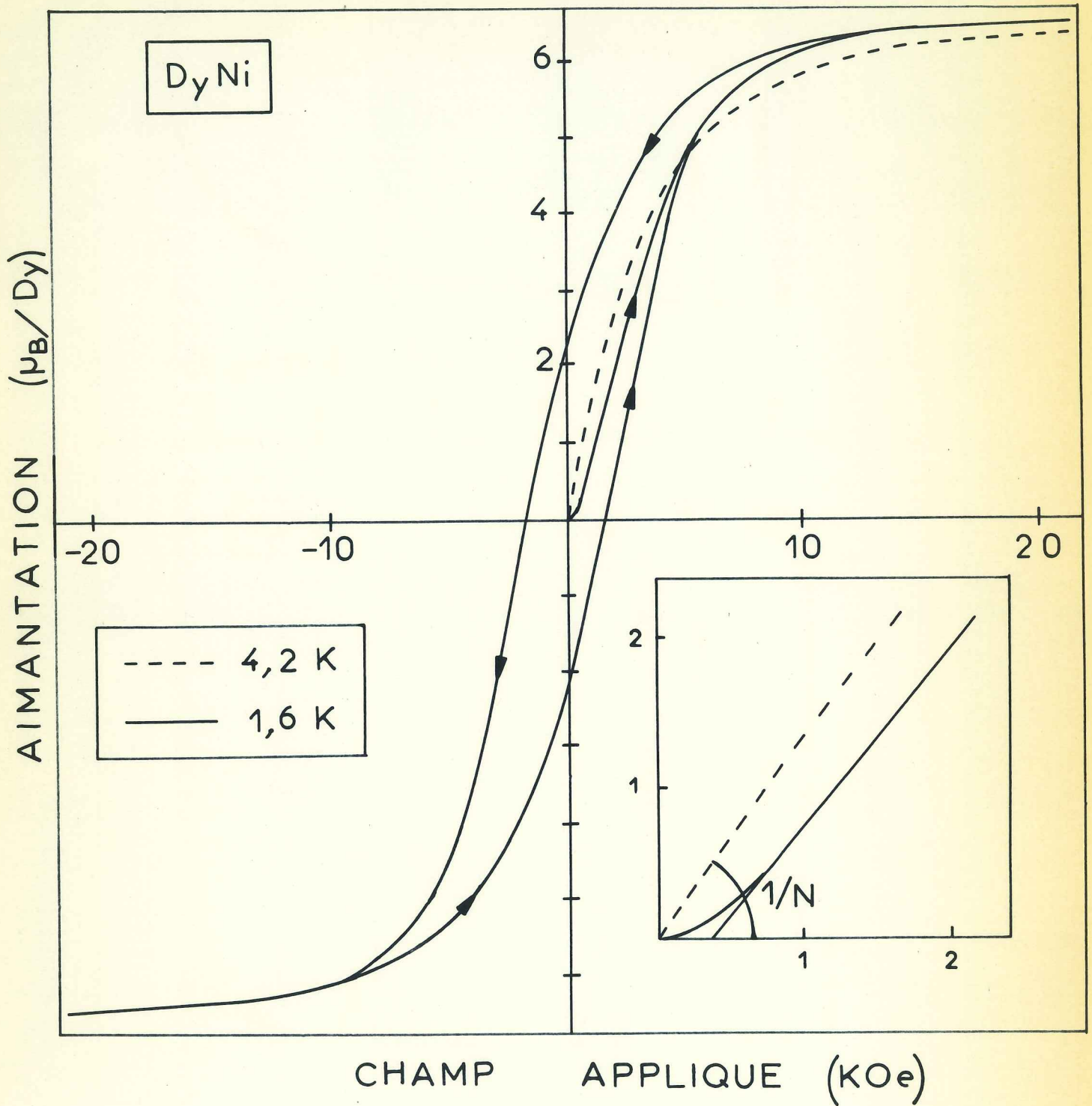


Figure 8 : DyNi - Cycle d'hystérésis à 1,6 K ;
 courbe de première aimantation à 4,2 K.

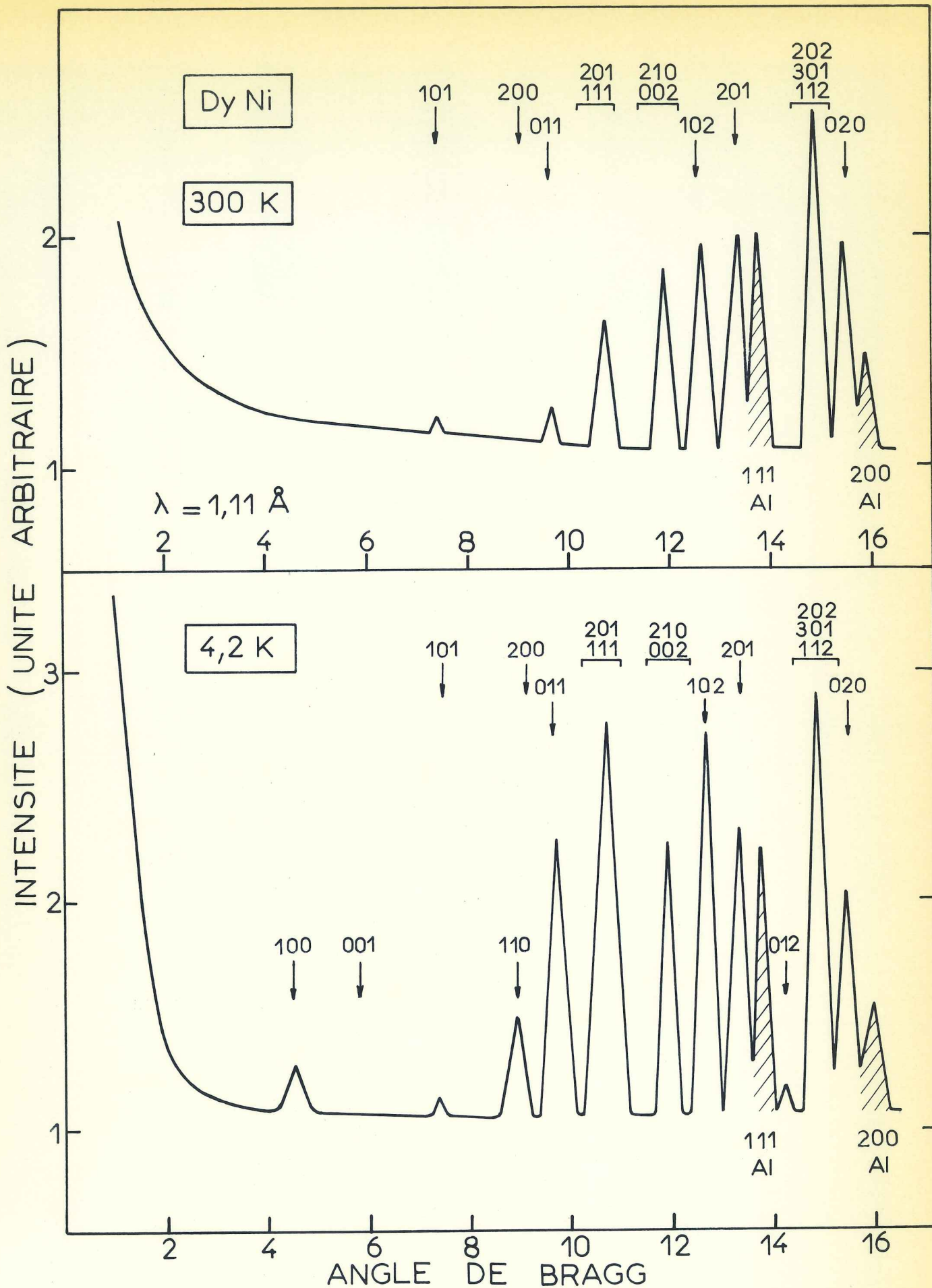


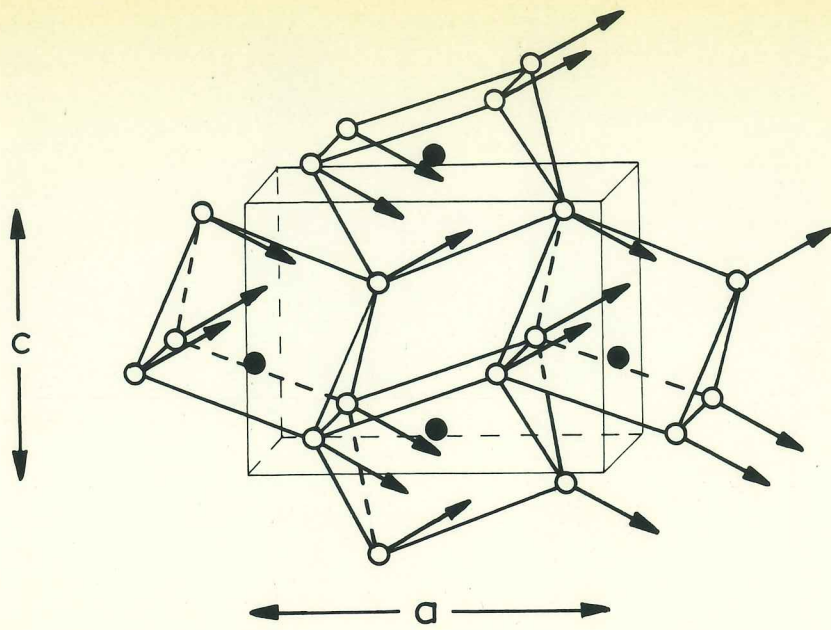
Figure 9 : DyNi - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K et 300 K, les raies hachurées proviennent de la poudre d'aluminium mélangée à l'échantillon.

$= 2n+1$ sont nulles. Les coordonnées atomiques affinées à partir des intensités observées sont : $x = 0,181$, $z = 0,128$ pour le dysprosium et $x = 0,037$, $z = 0,615$ pour le nickel. Le facteur de confiance obtenu $R = \Sigma |I_o - I_c| / \Sigma I_o$ est de 7,5 %. Sur le tableau 9 nous avons comparé les intensités calculées et observées.

A 4,2 K le diagramme diffère du précédent par un ensemble de raies nouvelles $hk0$ avec $h = 2n+1$ et $0kl$ avec $k+l = 2n+1$ indexées dans la maille cristallographique et par une forte augmentation des raies nucléaires. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 un ensemble de raies nouvelles est toujours caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments. La raie 100 est forte tandis que la raie 001 n'existe pas. La composante antiferromagnétique est parallèle à la direction \vec{c} ; l'arrangement est du type $-C_z = -M_{1z} - M_{2z} + M_{3z} + M_{4z}$. La forte augmentation des raies nucléaires s'explique essentiellement par un arrangement ferromagnétique selon la direction \vec{a} du type $F_x = M_{1x} + M_{2x} + M_{3x} + M_{4x}$. Il en résulte une structure non collinéaire dont les moments sont parallèles au plan (\vec{a}, \vec{c}) . Le meilleur accord ($R = 8,5\%$) entre les intensités observées et calculées a été obtenu avec un moment nul sur le nickel et un moment de $8,6 \mu_B \pm 0,5$ par atome de dysprosium. L'angle ψ_{obs} du moment de l'ion (1) avec l'axe \vec{a} est de $29^\circ \pm 2^\circ$. Sur le tableau 9 nous avons comparé les intensités observées et calculées à 4,2 K. La figure 10 représente la structure magnétique du composé. Cette structure appartient au groupe d'espace magnétique $Pnm'a'$.

b - Composé HoNi

HoNi est ferromagnétique en-dessous de sa température de Curie $T_c = 37$ K. A 4,2 K la saturation n'est pas encore atteinte dans un champ de 70 kOe, l'aimantation vaut $6,9 \mu_B$ par atome. La structure magnétique déterminée par diffraction neutronique est isotype de celle de DyNi. A 4,2 K le moment magnétique des atomes d'holmium est de $8,6 \pm 0,5 \mu_B$; ils font un angle ψ_{obs} de $25^\circ \pm 2^\circ$ avec l'axe \vec{a} .



DyNi

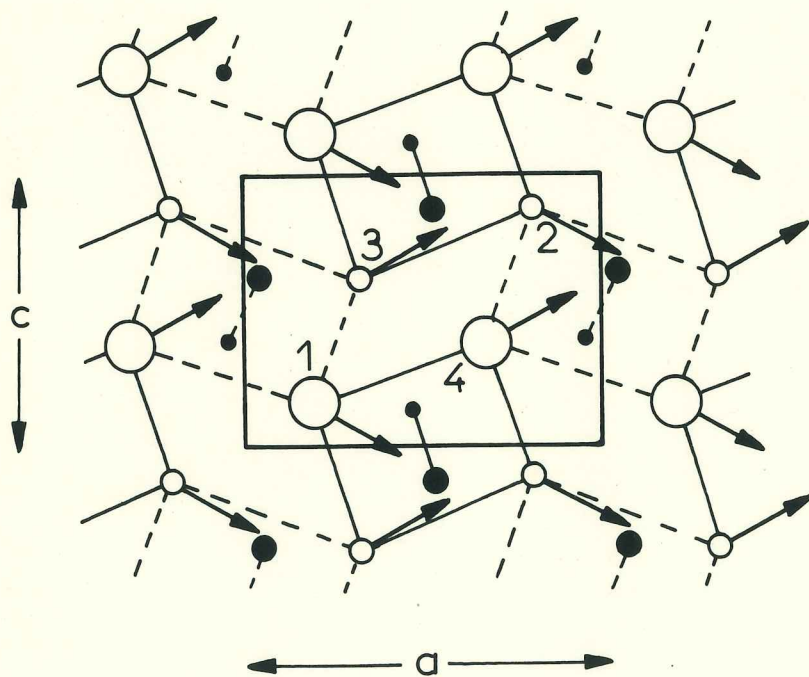


Figure 10 : DyNi - Structure magnétique.

T A B L E A U 9

DyNi

Intensités calculées et observées - $\lambda_n = 1,11 \text{ \AA}$

h k l	θ	300 K		4,2 K		
		$I_{N_{cal}}$	$I_{N_{obs}}$	$I_{M_{cal}}$	$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}
1 0 0	4,52	0		6,8	6,8	7,7
0 0 1	5,84	0		0	0	
1 0 1	7,40	4,1	4,3	0,0	4,3	5,2
0 1 0	7,66	0		0	0	
1 1 0	8,91	0		57,2	57,2	58,7
2 0 0	9,07	1,0	n.o.	0,0		
0 1 1	9,66	18,3	16,6	113,8	132,1	175,1
1 1 1	10,68	97,6	121,8	165,3	218,9	328,9
2 0 1	10,81	24,2		53,6		
0 0 2	11,75	0,1	186,9	0,1	48,3	222,6
2 1 0	11,91	186,8		48,2		
1 0 2	12,61	190,2	196,1	138,6	337,1	361,4
2 1 1	13,31	233,6	229,7	37,6	63,4	295,1
3 0 0	13,67	0		25,8		
0 1 2	14,09	0		16,2	16,2	22,2
1 1 2	14,82	340,2	516,9	52,3	66,4	572,2
3 0 1	14,92	175,3		4,6		
2 0 2	14,92	1,4		9,5		
0 2 0	15,46	217,1	263,5	80,4	83,8	343,3
3 1 0	15,75	0		3,4		

R = 7,5 %

R = 8,5 %

c - Composés $Tb_{1-x}Y_xNi$

Tous les composés $Tb_{1-x}Y_xNi$ ont, en-dessous de leur température de Curie un comportement ferromagnétique analogue à celui de $DyNi$. La forte anisotropie magnétocristalline rend délicate toute comparaison entre les aimantations mesurées aux basses températures sur les différents composés car, pour les champs utilisés, l'aimantation dépend essentiellement de la texture. La température de Curie du composé $Tb_{0,9}Y_{0,1}Ni$, qui présente un dimorphisme, est soit de 65 K soit de 82 K suivant que le composé est cristallisé dans la forme monoclinique de $TbNi$ ou dans la forme orthorhombique FeB ; les interactions d'échange sont donc plus faibles dans la phase monoclinique.

Pour tous ces composés la variation thermique de l'aimantation en champ faible passe par un maximum. Pour le composé $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$ cette variation sous 100 Oe est représentée sur la figure 11. La température de Curie T_C est définie par l'intersection, avec l'axe des températures, de la tangente au point d'inflexion de la partie décroissante de la courbe. Au point d'inflexion de la partie croissante correspond une température T_+ . Au-dessous de cette température T_+ , les composés suivent le processus d'aimantation caractéristique de composés ferromagnétiques à parois étroites⁽³⁰⁾. Lorsqu'elles ne s'étendent que sur quelques distances interatomiques, c'est-à-dire lorsque l'énergie d'anisotropie est du même ordre de grandeur que l'énergie d'échange, les parois restent figées par l'anisotropie tant que le champ appliqué est inférieur au champ de propagation. T_+ est la température pour laquelle ce champ vaut 100 Oe. Nous avons porté sur le bas de la figure 12 les variations de la température de Curie T_C et de T_+ , en fonction du taux d'yttrium allié. L'importance relative du domaine de température, dans lequel les parois sont étroites, par rapport au domaine ordonné magnétiquement (T_+/T_C) augmente avec le taux d'yttrium car l'énergie d'échange diminue plus rapidement que l'énergie d'anisotropie. Le haut de la figure 12 représente la variation du champ seuil à 4,2 K en fonction du taux d'yttrium. Les valeurs plus faibles de ce champ pour le composé monoclinique sont caractéristiques d'une anisotropie plus faible. Le maximum observé pour des taux d'yttrium voisins

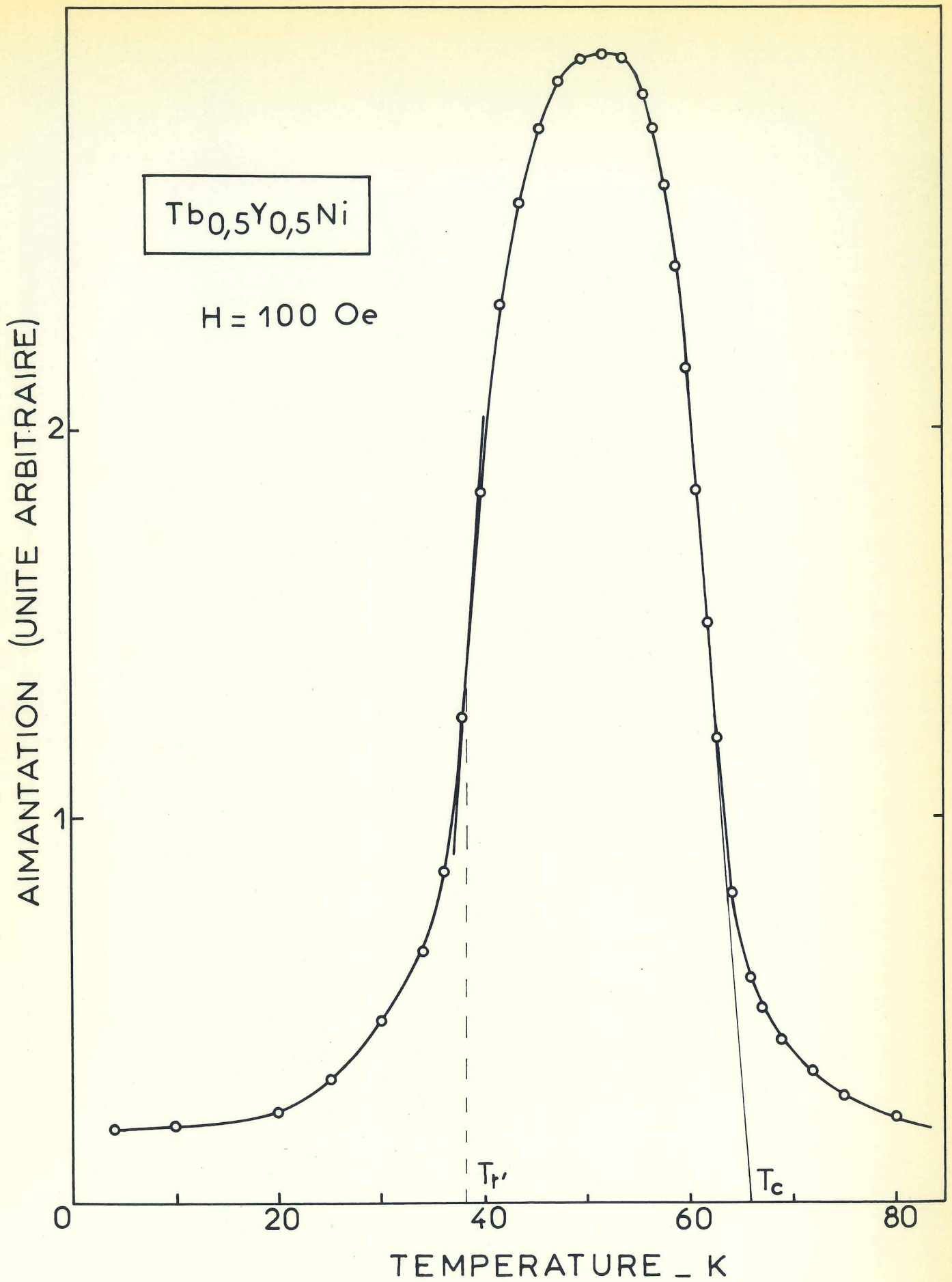


Figure 11 : $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$ - Variation thermique de l'aimantation sous un champ de 100 Oe.

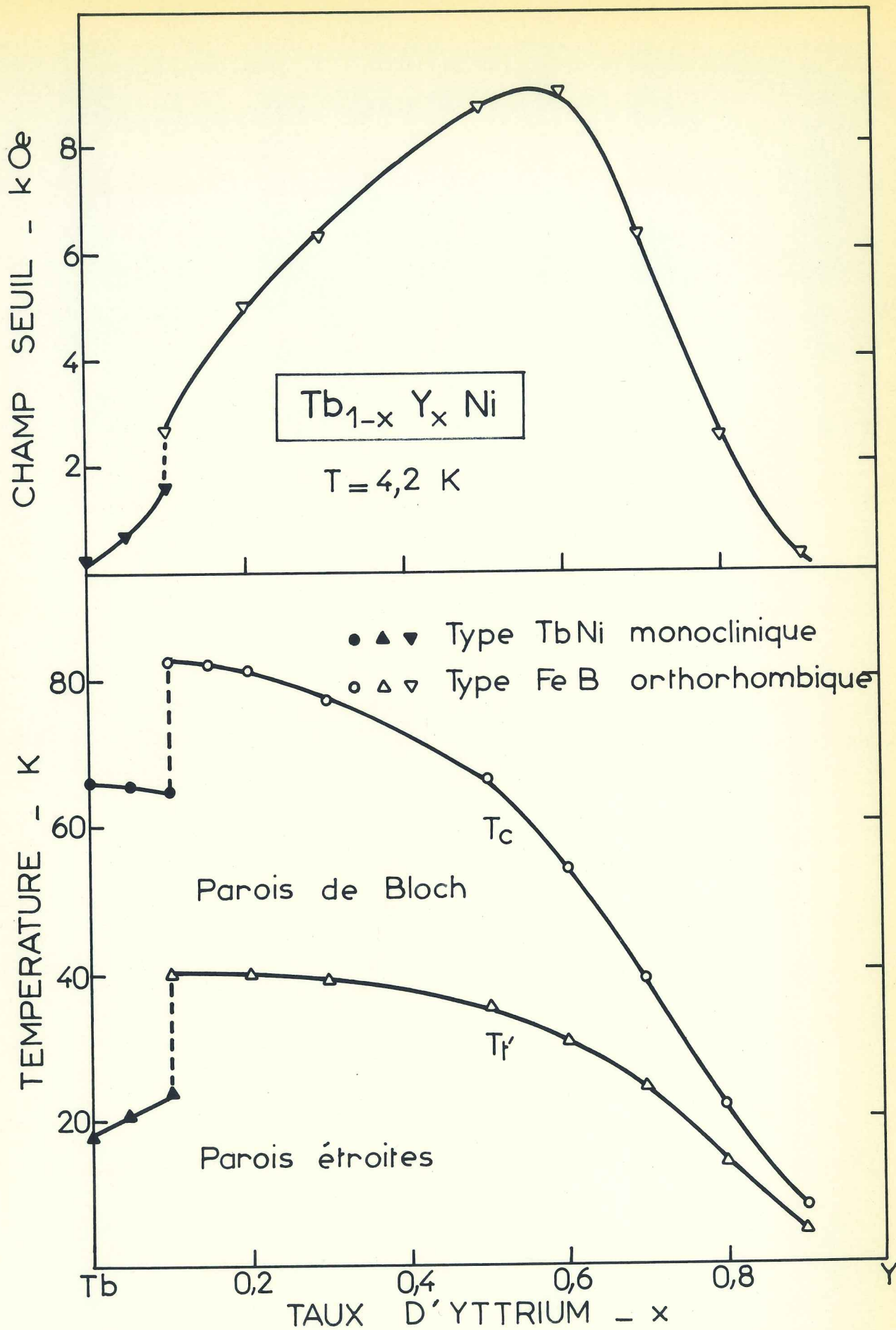


Figure 12 : $Tb_{1-x}Y_xNi$ - Haut : variation du champ seuil à 4,2 K en fonction du taux d'yttrium allié,
 Bas : variation des températures de Curie T_c et de transition T_t , en fonction du taux d'yttrium allié.

de 0,6 résulte de la décroissance plus rapide des interactions d'échange qui tend à augmenter le champ seuil mais qui diminue l'écart entre la température de Curie et la température de mesure (4,2 K).

Nous avons déterminé la structure magnétique des composés avec $x = 0,2, 0,5$ et $0,8$. Leurs diagrammes de diffraction neutronique (figure 13) sont identiques à ceux de DyNi (figure 9) ; les atomes d'yttrium et de terbium sont répartis statistiquement sur le même site 4c. Les coordonnées atomiques sont identiques à celles de DyNi. Leurs structures magnétiques sont donc isomorphes. Dans ces trois composés, aux erreurs d'expériences près, le moment magnétique à 4,2 K des atomes de terbium ne dépend pas de la concentration en yttrium ; il vaut $9,0 \pm 0,5 \mu_B$. L'angle ψ_{obs} de la direction du moment (1) avec \vec{a} est de $33^\circ \pm 2^\circ$.

d - Composés $TbNi_{1-x}Cu_x$ avec $x < 0,35$

Lorsque x est inférieur à 0,35 les composés ont les mêmes propriétés magnétiques que DyNi. Sur le tableau 10 nous avons porté la température de Curie T_C , la température de transition T_+ , et le champ seuil à 4,2 K des composés étudiés.

T A B L E A U 10

Températures de Curie T_C et de transition T_+ , et champ seuil à 4,2 K des composés $TbNi_{1-x}Cu_x$ avec $x \leq 0,3$

x	0,1	0,2	0,3
T_C (K)	77	65	54
T_+ (K)	22	25	30
H_s (kOe) à 4,2 K	1,1	2,1	2,4

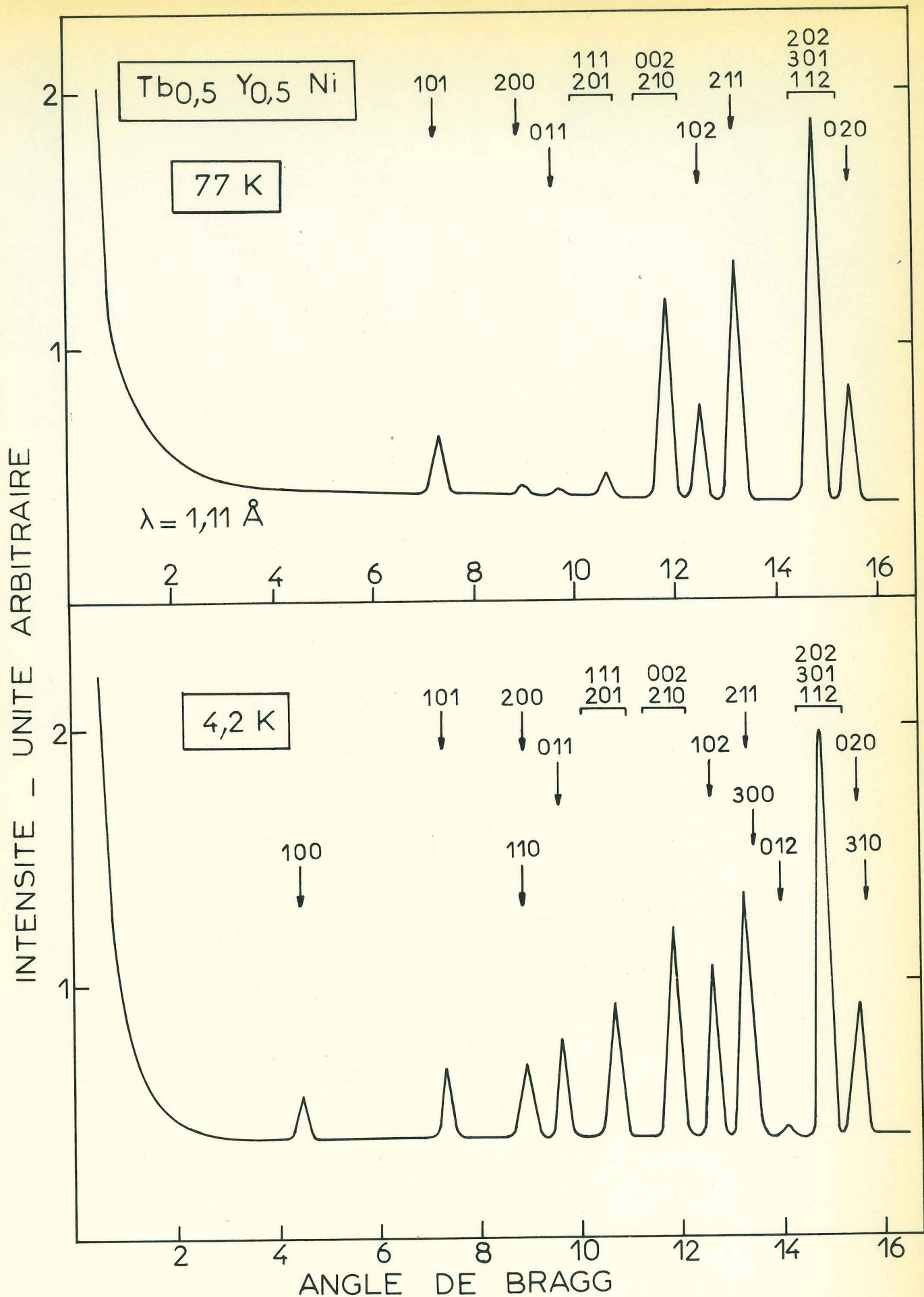


Figure 13 : $Tb_{0,5} Y_{0,5} Ni$ - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K et 77 K.

La température de Curie décroît lorsque le taux de cuivre augmente ; l'augmentation du nombre d'électrons de conduction apportés par le cuivre tend donc à diminuer les interactions magnétiques positives entre atomes de terbium. Sur la figure 14 nous avons représenté les courbes d'aimantation les plus caractéristiques du composé $TbNi_{0,7}Cu_{0,3}$. A 60 K le composé est paramagnétique. A 34 K il est ferromagnétique : la susceptibilité initiale correspond à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant, les parois se déplacent librement sous l'action du champ ; sous 27 kOe l'aimantation ($3,5 \mu_B/Tb$) est très loin d'être saturée. A 4,2 K le champ seuil de 2,4 kOe correspond au processus macroscopique de déplacement des parois rendues étroites par l'anisotropie. Un deuxième champ critique apparaît vers 20 kOe, il correspond au renversement de l'aimantation de certains ions à l'échelle microscopique (cf. étude du monocristal de $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$, paragraphe 3-3-4). La forte hystérésis rencontrée provient de la difficulté de déplacer les parois étroites.

Nous avons déterminé par diffraction neutronique les structures magnétiques à 4,2 K pour différentes compositions (tableau 11 et figure 15). Elles sont toutes isomorphes de celle de $DyNi$. Sur le tableau 12 nous avons porté pour plusieurs valeurs de x la valeur du moment magnétique des ions terbium et l'angle Ψ_{obs} du moment (1) avec l'axe \vec{a} .

T A B L E A U 12

Valeurs des moments et de l'angle Ψ_{obs} des composés
 $TbNi_{1-x}Cu_x$ avec $x \leq 0,3$.

x	0,1	0,2	0,3	
$M (\mu_B)$	8,6	8,6	8,6	$\Delta M = \pm 0,5 \mu_B$
Ψ_{obs}	35°	33°	29°	$\Delta \Psi = \pm 2^\circ$

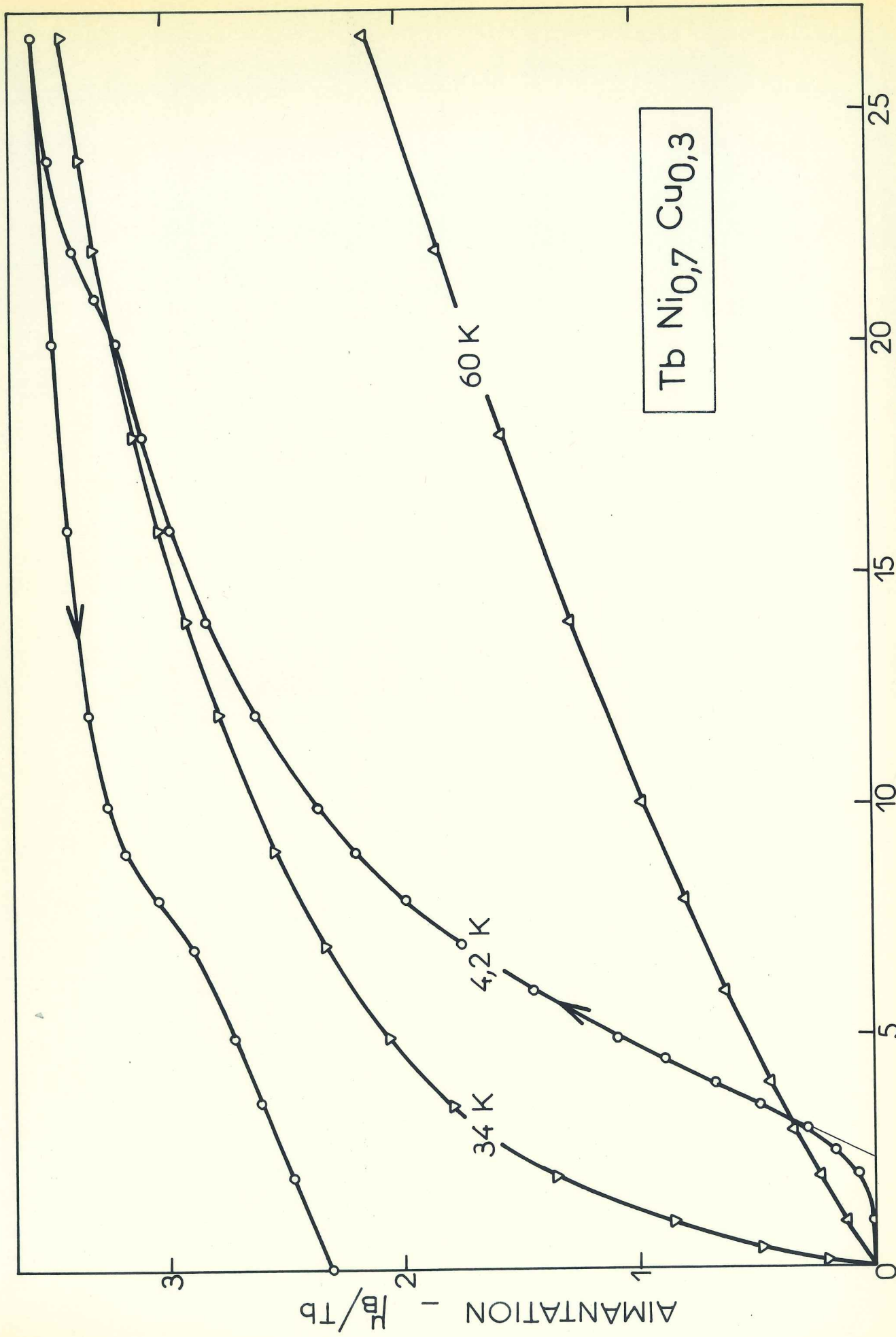


Figure 14 : $\text{TbNi}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$ - Courbes d'aimantation à 4,2 K, 34 K et 60 K.

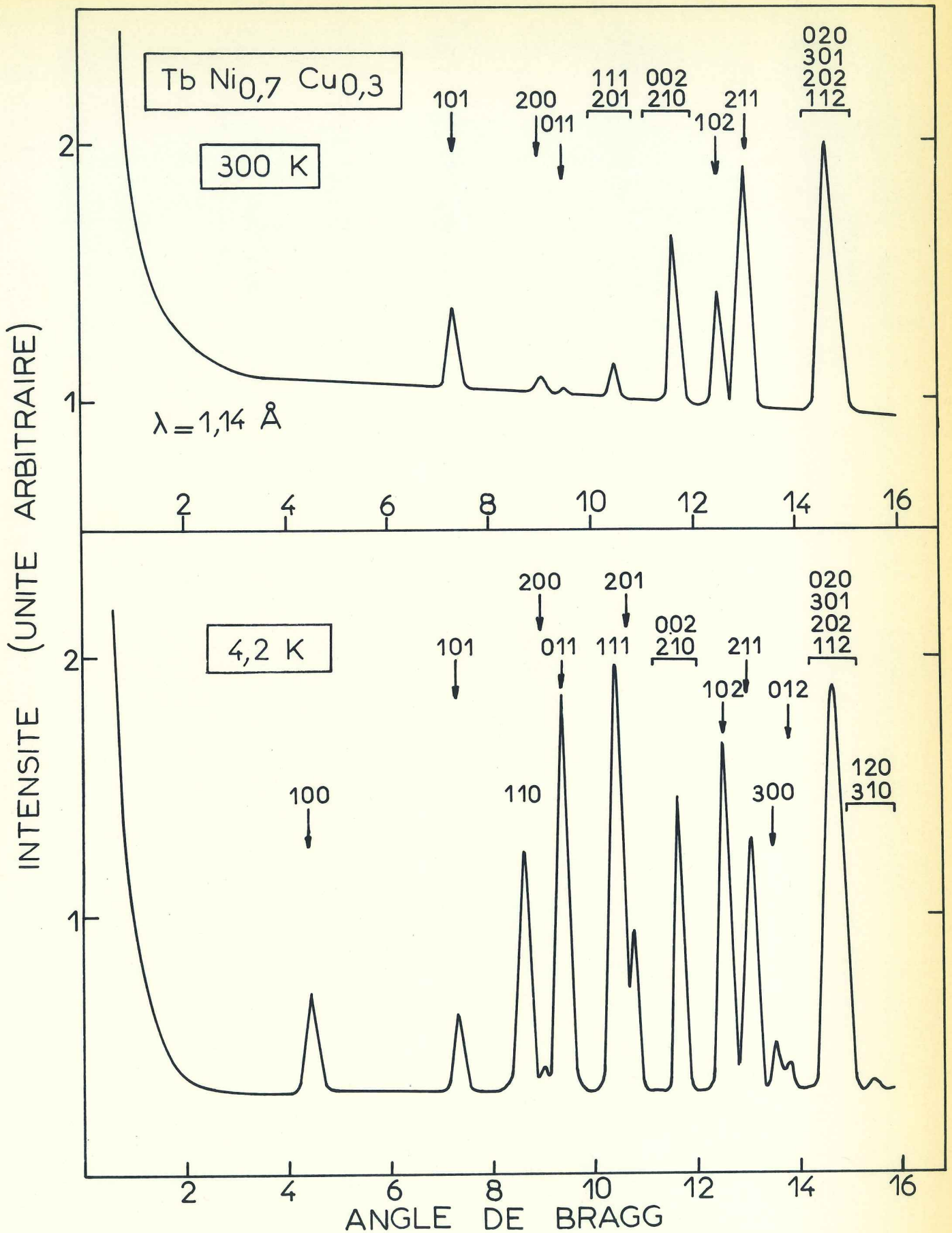
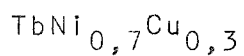


Figure 15 : $\text{TbNi}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$ - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K et 300 K.

T A B L E A U 11



Intensités observées et calculées - $\lambda_n = 1,14 \text{ \AA}$

h k l	θ	300 K		4,2 K			
		$I_{N_{\text{cal}}}$	I_{obs}	$I_{M_{\text{cal}}}$	$I_{M_{\text{cal}}} + I_{N_{\text{cal}}}$	I_{obs}	
1 0 0	4,47	0		7,0	7,0	8,4	
0 0 1	5,83	0		0	0		
1 0 1	7,37	11,5	11,5	0,7	0,7	12,4	
0 1 0	7,37	0		0			14,9
1 1 0	8,64	0		65,4	65,4	62,0	
2 0 0	8,98	3,0	4,2	0,0	122,3	126,5	
0 1 1	9,42	0,9	n.o.	122,3			123,6
1 1 1	10,45	10,1	10,5	142,2	196,3	206,9	
2 0 1	10,73	0,4		54,1			208,4
2 1 0	11,66	64,4	66,0	39,8	42,7	111,3	
0 0 2	11,73	1,6		2,9			120,4
1 0 2	12,57	52,9	51,6	131,2	186,1	190,7	
2 1 1	13,07	125,1	123,9	39,5	170,8	148,9	
3 0 0	13,55	0		26,5	26,5	32,0	
0 1 2	13,91	0		16,1	16,1	13,4	
1 1 2	14,64	176,0	314,2	38,3	121,4	456,5	
3 0 1	14,79	50,3		1,4			463,6
2 0 2	14,85	0,0		4,4			
0 2 0	14,88	87,9		77,3			
3 1 0	15,49	0		6,1	14,5	14,5	
1 2 0	15,57	0		8,4			13,7

R = 2 %

R = 4,5 %

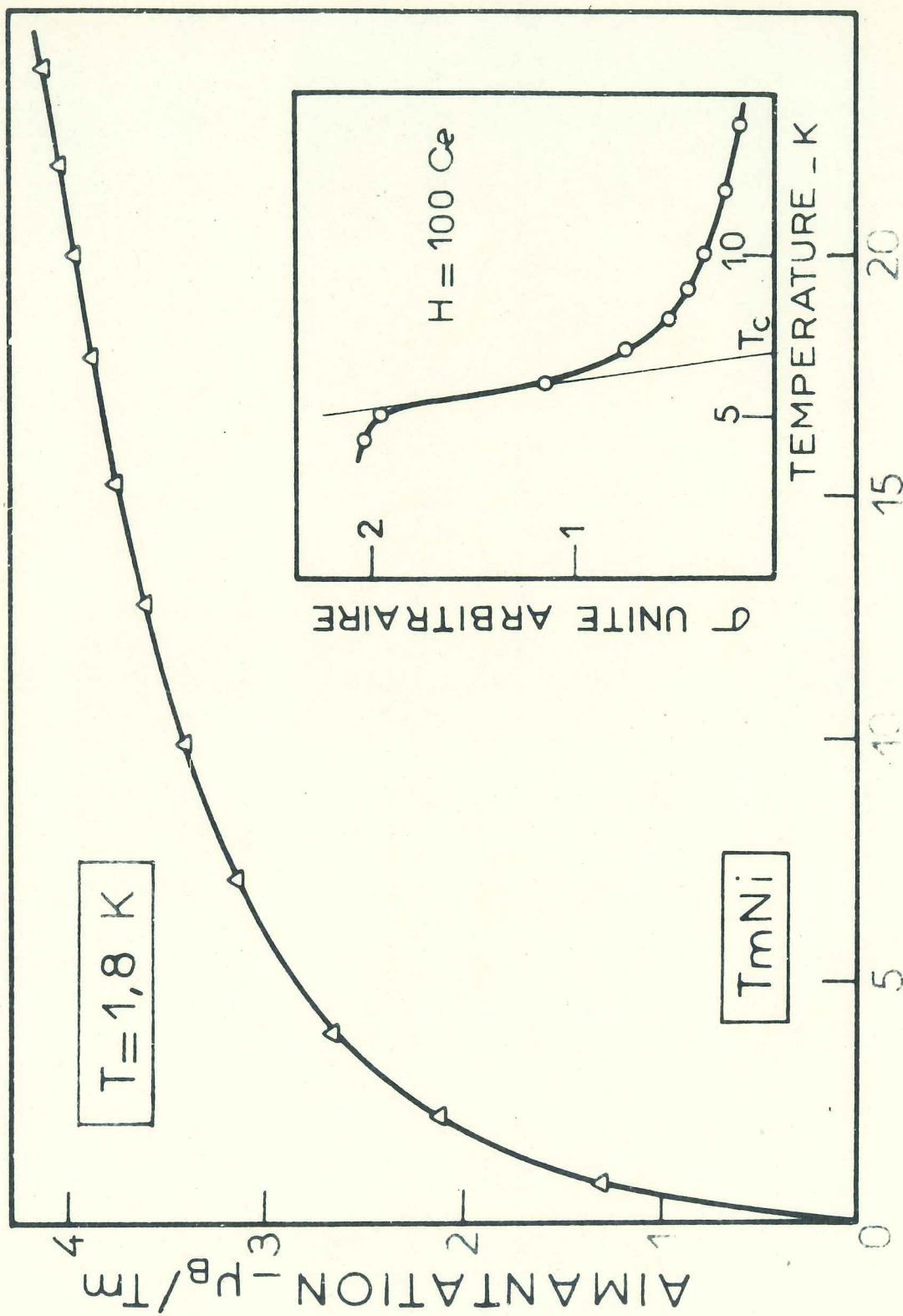
3-3-2 - Composés à structure magnétique du type TmNi

a - Composé TmNi ⁽³¹⁾

Au-dessous de sa température de Curie ($T_c = 7$ K) TmNi présente un comportement ferromagnétique. A 1,8 K dans un champ de 24 kOe la saturation de l'aimantation d'un échantillon polycristallin n'est pas atteinte : l'aimantation est de $4,1 \mu_B$ par atome de thulium (figure 16). Dans le domaine paramagnétique, l'écart observé à la loi de Curie-Weiss confirme l'importance des effets du champ cristallin sur le comportement magnétique de TmNi.

Afin de résoudre la structure magnétique de TmNi nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique à 1,3 et 77 K (figure 17). A 77 K le diagramme s'interprète par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons : toutes les raies s'indexent dans la maille cristallographique et les règles d'extinction du groupe Pnma sont respectées. Sur le tableau 13 nous avons comparé les intensités calculées et observées, le facteur de confiance obtenu est de 4,2 %.

A 1,3 K le diagramme de diffraction (figure 17) présente une forte augmentation de la plupart des raies nucléaires, les règles d'extinction du groupe Pnma ne sont plus respectées. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'ensemble de raies nouvelles est dû à un arrangement antiferromagnétique des moments. La raie 001 est forte tandis que la raie 100 n'existe pas ; on déduit alors que cet arrangement antiferromagnétique est parallèle à la direction \vec{a} . Un calcul plus détaillé conduit à un arrangement de la forme $C_x = M_{1x} + M_{2x} - M_{3x} - M_{4x}$. La forte augmentation des raies nucléaires s'interprète par une forte composante ferromagnétique dans la direction \vec{c} : $F_z = M_{1z} + M_{2z} + M_{3z} + M_{4z}$. Comme dans la structure de DyNi l'arrangement des moments n'est pas colinéaire, il est parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) . Nous avons obtenu le meilleur accord en considérant le nickel comme non magnétique et en attribuant un moment de $5,9 \pm 0,5 \mu_B$ au thulium. Le moment de l'atome (1) fait un angle $\Psi_{obs} = -52^\circ \pm 2^\circ$ avec l'axe \vec{a} . Sur le tableau 13 nous avons comparé les intensités calculées avec celles observées ; le facteur de confiance obtenu est de 7,2 %. Sur la figure 18 nous avons représenté la structure



CHAMP APPLIQUE - KOE

Figure 16 : $TmNi$ - Variation isotherme de l'aimantation à 1,8 K ;
 variation thermique de l'aimantation sous 100 Oe.

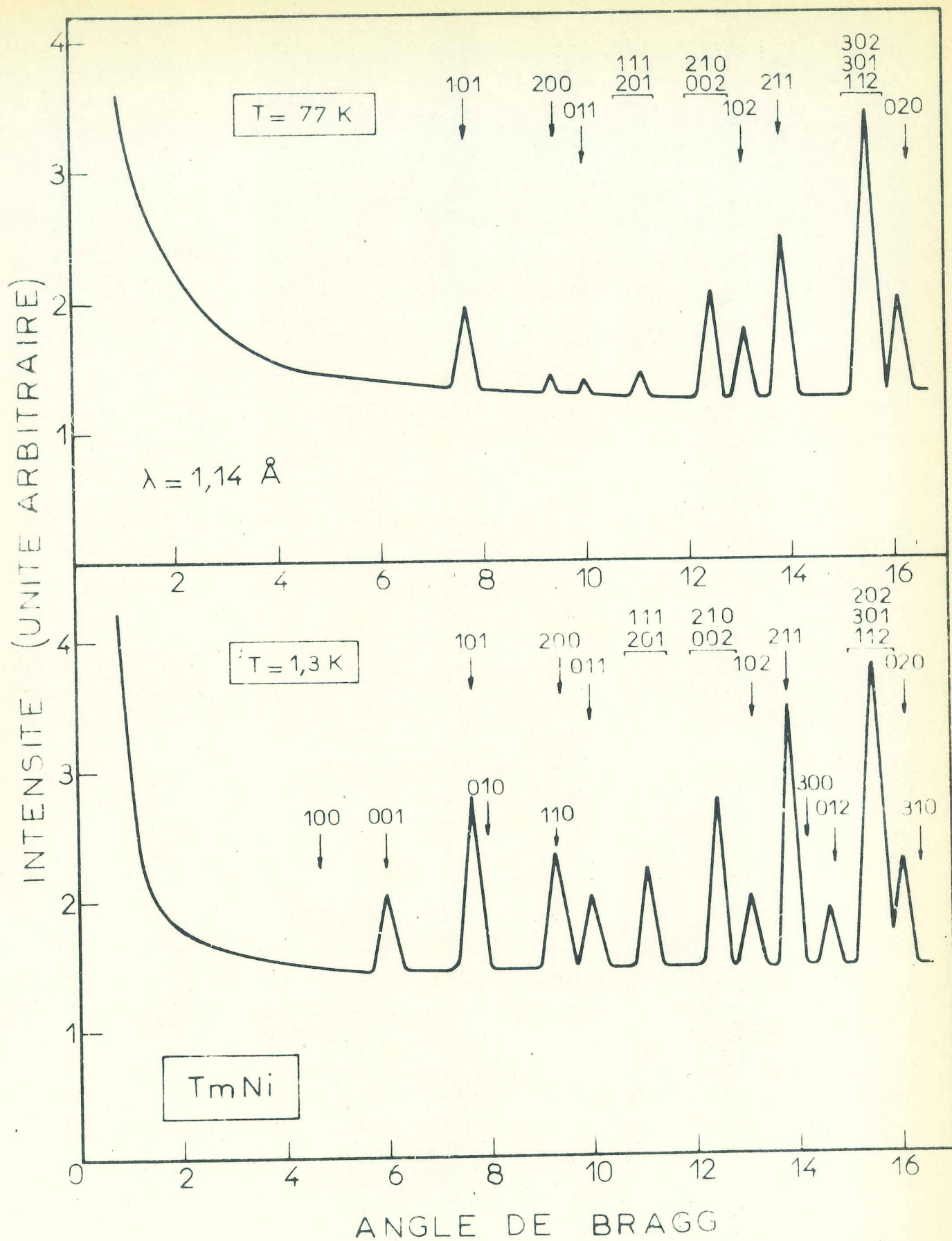
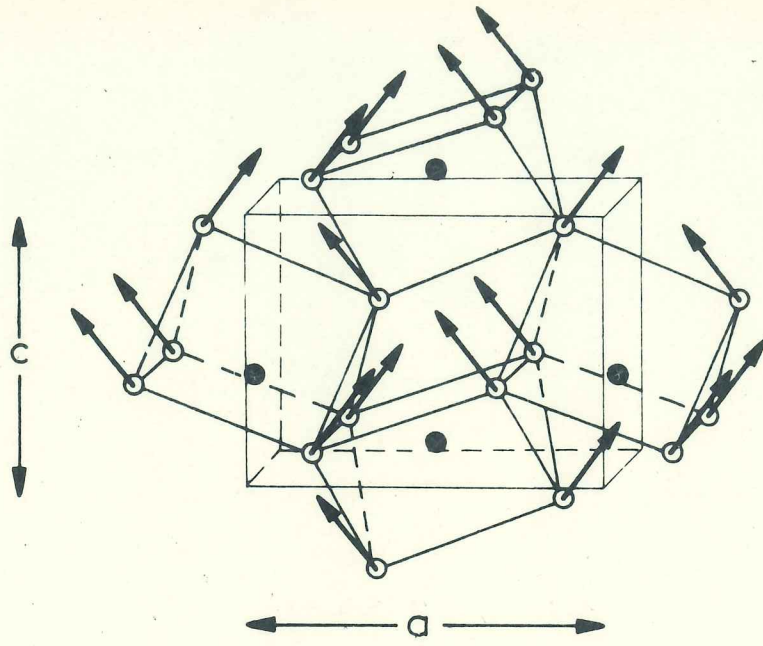


Figure 17: TmNi - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 1,3 K et 77 K.



Tm Ni

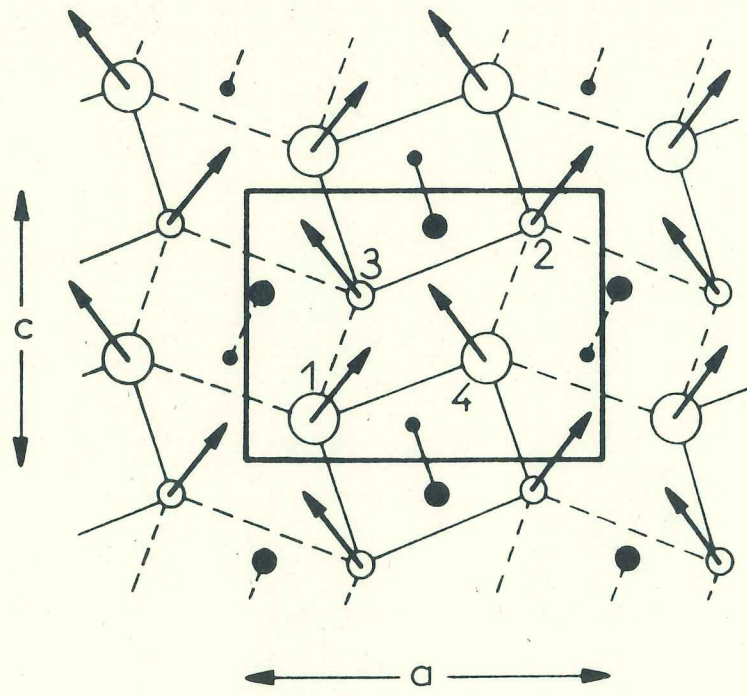


Figure 18 : TmNi - Structure magnétique

T A B L E A U 13

TmNi

Intensités observées et calculées - $\lambda_n = 1,14 \text{ \AA}$

h k l	θ	77 K		1,3 K				
		$I_{N_{cal}}$	$I_{N_{obs}}$	$I_{M_{cal}}$	$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}		
1 0 0	4,70	0	n.o.	0	0	n.o.		
0 0 1	6,06	0	n.o.	12,4	12,4	11,8		
1 0 1	7,68	17,3	16,5	30,8	48,1	40,3		
0 1 0	7,97	0	n.o.	0,0	0,0	n.o.		
1 1 0	9,27	0	10,3	28,6	43,8	54,1		
2 0 0	9,43	10,3		9,1			15,2	48,0
0 1 1	10,04	7,4	8,7	27,2	34,6	26,8		
1 1 1	11,11	3,0	3,1	36,5	44,2	47,3		
2 0 1	11,25	0,1		3,0			7,7	46,9
0 0 2	12,20	0,5	55,8	0,0	44,9	100,7		
2 1 0	12,39	55,3		53,7			44,9	96,5
1 0 2	13,10	35,3	42,3	6,2	41,5	42,6		
2 1 1	13,84	104,4	102,4	47,2	151,6	155,5		
3 0 0	14,23	0	n.o.	0	0	n.o.		
0 1 2	14,64	0	n.o.	35,9	35,9	45,7		
1 1 2	15,40	193,9	242,2	10,1	50,6	292,8		
2 0 2	15,51	48,3		245,6			15,1	311,1
3 0 1	15,52	0,0		:			25,4	
0 2 0	16,10	78,9	78,9	28,6	28,8	107,7		
3 1 0	16,39	0		73,4			0,2	100,7

R = 4,2 %

R = 7,2 %

magnétique de TmNi, elle appartient au groupe d'espace magnétique Pn'm'a. On remarque que dans TmNi les moments magnétiques sont pratiquement perpendiculaires aux moments des ions correspondants dans DyNi.

b - Composé ErNi

ErNi présente un comportement ferromagnétique au-dessous de sa température de Curie $T_c = 13$ K. L'étude par diffraction neutronique précise que sa structure magnétique est isomorphe de celle de TmNi. A 4,2 K les atomes d'erbium ont un moment de $7,0 \pm 0,5 \mu_B$; le moment (1) fait un angle $\psi_{obs} = -61^\circ \pm 2^\circ$ avec l'axe \vec{a} .

Remarque

On peut rendre compte de ces deux types de structures en utilisant la théorie des groupes comme l'a proposé M. Bertaut⁽³²⁾. La maille magnétique étant identique à la maille chimique le vecteur de propagation de la structure est $\vec{q} = 0$; les représentations et les vecteurs de base du groupe cristallographique Pnma pour $\vec{q} = 0$ sont représentés dans le tableau 14. Les vecteurs de base sont définis à l'aide des vecteurs \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} , \vec{A} qui sont les combinaisons linéaires suivantes des moments des atomes du site 4 c :

$$\vec{F} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4$$

$$\vec{G} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4$$

$$\vec{C} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 - \vec{M}_3 - \vec{M}_4$$

$$\vec{A} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 - \vec{M}_3 + \vec{M}_4.$$

La structure magnétique du type DyNi est décrite à l'aide des vecteurs de base F_x et C_z ; elle appartient à la représentation Γ_3 ; celle de TmNi est décrite à l'aide de C_x et F_z ; elle appartient à la représentation Γ_2 .

L'énergie magnétique du second ordre est invariante dans les opérations de symétrie du groupe Pnma et s'écrit à l'aide des produits des vecteurs de base décrivant la structure. Sa forme analytique montre que ces deux types de structures peuvent résul-

T A B L E A U 14

Représentations irréductibles et vecteurs de base du groupe Pnma associés à $\vec{q} = 0$

Eléments Représentations	E	2_{1x}	2_{1y}	2_{1z}	$\bar{1}$	$2_{1x} \cdot \bar{1}$	$2_{1y} \cdot \bar{1}$	$2_{1z} \cdot \bar{1}$	Vecteurs de base Site 4c		Vecteurs de base Site 8d	
									C_x	C_y	F_x	F_y
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	C_y	V_{5x}	V_{7z}
Γ_2	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	C_x	F_z	V_{3x}	V_{1z}
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	F_x	C_z	V_{1x}	V_{3z}
Γ_4	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	F_y	V_{7x}	V_{5z}
Γ_5	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_x	G_z	V_{4x}	V_{2z}
Γ_6	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-	A_y	V_{6x}	V_{6z}
Γ_7	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-	G_y	V_{8x}	V_{6z}
Γ_8	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	G_x	A_z	V_{2x}	V_{4z}

ter d'une compétition entre des interactions isotropes du type Heisenberg, des interactions d'échange anisotropes (de type Dzialoshinski en particulier) et une anisotropie à un ion.

3-3-3 - Interprétation à l'aide d'un calcul de champ cristallin ⁽³³⁾

Pour interpréter les structures magnétiques rencontrées nous avons calculé les effets du champ cristallin sur les ions terres rares dans les composés suivants : $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$, $DyNi$, $HoNi$, $ErNi$ et $TmNi$.

La maille cristallographique possède quatre ions terres rares qui occupent un site 4c de très basse symétrie m (C_2). Dans le chapitre 2 nous avons montré dans quelles conditions la direction du moment magnétique dans le plan miroir peut être prévue.

A l'aide d'un modèle de charges ponctuelles nous avons calculé les paramètres de champ cristallin pour l'ion terre rare en position (1). Pour définir un axe de quantification OZ perpendiculaire au plan miroir nous avons choisi le système de coordonnées OXYZ de la façon suivante : $OX // \vec{c}$, $OY // \vec{a}$ et $OZ // \vec{b}$ (figure 19a). Ceci revient à décrire la structure dans le groupe d'espace Pbnm. Les coordonnées atomiques utilisées sont celles qui ont donné le meilleur accord entre les intensités calculées et observées par diffraction neutronique : celles de $TmNi$ sont portées dans le tableau 5, celles des autres composés sont celles de $DyNi$ données précédemment. Nous avons pris une charge $+3e$ pour les ions terres rares et une charge nulle sur le nickel. Cette dernière hypothèse est justifiée car le nickel n'est pas magnétique dans ces composés. Nous n'avons pas tenu compte de la contribution au champ cristallin des électrons de conduction. Les coefficients de champ cristallin d'ordre deux sont multipliés par $(1 - \sigma_2)$ où σ_2 est un coefficient d'écrantage, surtout sensible sur les termes d'ordre deux ; pour les terres rares considérées il est généralement pris égal à 0,6.

Les différentes valeurs des coefficients V_l^m calculés pour les ions terres rares étudiés sont portées dans le tableau 15. Les termes d'ordre deux sont donc prépondérants dans l'hamil-

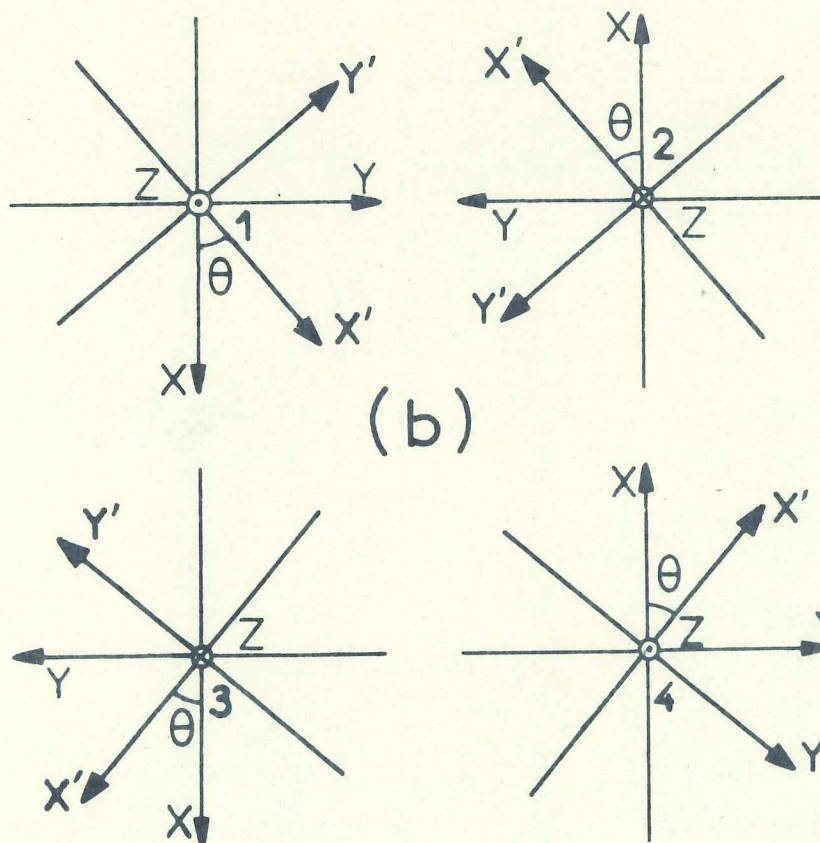
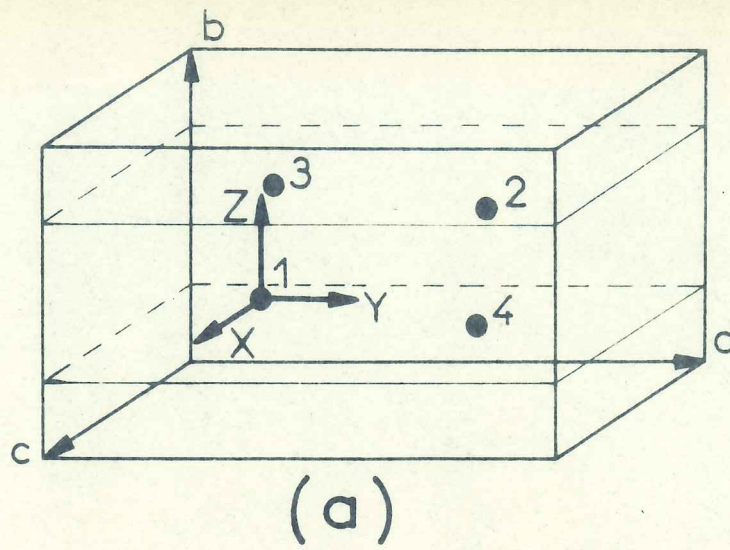


Figure 19 : a - Axes de références choisis pour le calcul de champ cristallin
 b - Axes avant et après la rotation d'angle θ .

T A B L E A U 15

Coefficients de champ cristallin V_2^m en cm^{-1}
avant et après rotation des axes d'un angle θ autour de OZ

Composé	$\text{Tb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}$		DyNi		HoNi		ErNi		TmNi	
	0	38	0	39	0	39	0	39	0	43
V_2^0	- 11,3	- 11,3	- 7,6	- 7,6	- 19,6	- 9,4	- 18,0	- 11,4	- 4,2	- 4,2
V_2^2	- 63,4	-297,7	- 53,1	-286,3	- 55,6	-279,0	- 66,8	-267,8	- 19,0	-270,9
V_2^{-2}	-291,1	0,6	-281,4	0,1	-270,9	0,6	-257,7	- 3,2	-270,2	0,0
V_4^0	6,9	6,9	7,0	7,0	6,4	6,4	6,1	6,1	7,1	7,1
V_4^2	- 48,9	- 37,4	- 48,1	- 35,7	- 44,6	- 33,4	- 42,5	- 31,9	- 51,0	- 35,1
V_4^{-2}	- 27,7	41,9	- 27,3	42,2	- 25,4	38,9	- 24,2	37,2	- 31,6	48,7
V_4^4	- 4,0	14,2	- 3,9	12,5	- 3,5	11,8	- 3,4	11,3	0,0	3,5
V_4^{-4}	25,6	- 21,7	24,3	- 21,2	22,7	- 19,7	21,7	- 18,9	25,9	- 25,6
V_6^0	- 0,5	- 0,5	- 0,5	- 0,5	- 0,4	- 0,4	- 0,4	- 0,4	- 0,3	- 0,3
V_6^2	3,0	2,1	2,8	1,8	2,5	1,7	2,3	1,5	2,1	1,2
V_6^{-2}	1,5	- 2,7	1,3	- 2,5	1,2	- 2,3	1,1	- 2,1	1,0	- 2,1
V_6^4	0,3	0,9	0,3	0,7	0,2	0,7	- 0,2	0,6	0,9	- 0,6
V_6^{-4}	2,9	- 2,7	2,7	- 2,6	2,4	- 2,3	2,2	- 2,1	1,9	- 2,0
V_6^6	- 1,9	1,1	- 1,8	1,0	- 1,7	0,9	- 1,5	0,8	- 1,1	0,0
V_6^{-6}	0,0	- 1,5	0,0	- 1,6	0,0	- 1,4	0,0	- 1,3	0,2	- 1,1

Les V_2^m ont été multipliés par le coefficient $1 - \sigma_2 = 0,4$.

tonien \mathcal{H}_c de champ cristallin. La rotation des axes d'un angle θ tel que $\text{tg}2\theta = V_2^{-2}/V_2^2$ définit le nouveau système d'axe $OX'Y'Z$ dans lequel le terme imaginaire d'ordre deux est nul. Les autres termes imaginaires V_ℓ^{-m} sont alors négligeables (tableau 15). L'hamiltonien de champ cristallin décrit dans ce nouveau système d'axes traduit une pseudo-symétrie D_2 d'axes binaires OX' , OY' et OZ . Sa diagonalisation fournit les niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes associées. Sur la figure 20 nous avons représenté la décomposition de chaque multiplet fondamental et nous l'avons comparé à l'énergie d'échange.

Ions non Kramers : Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}

En raison de la faible symétrie ponctuelle, le champ cristallin lève totalement la dégénérescence des multiplets des ions non Kramers ; tous les niveaux sont des singulets. Pour les ions Tb^{3+} et Ho^{3+} le niveau fondamental est composé de deux singulets $|a\rangle$ et $|b\rangle$ très proches, bien séparés des autres niveaux excités, et associés aux représentations ${}^1\Gamma_1$ et ${}^1\Gamma_2$ du groupe D_2 . La direction du moment magnétique de l'ion (1), déterminée par le produit ${}^1\Gamma_1 \times {}^1\Gamma_2$, est parallèle à la direction OY' ; on en déduit aisément l'angle ψ_{cal} avec OY , c'est-à-dire avec \vec{a} . La quantité $\langle a | g_J \mu_B J_Y | b \rangle$ fournit la grandeur du moment magnétique. Sur le tableau 16 nous avons comparés les valeurs calculées du moment et de l'angle ψ_{cal} avec celles déterminées par diffraction neutronique. L'accord est très satisfaisant pour l'ion Tb^{3+} . La différence entre les angles ψ_{cal} et ψ_{obs} dans $HoNi$ résulte des approximations faites ; la décomposition du multiplet par le champ cristallin est moins importante, les effets dus aux interactions d'échange doivent modifier la répartition des niveaux et en particulier augmenter la composante ferromagnétique.

Pour les ions Tm^{3+} et Tb^{3+} la décomposition est identique, mais la répartition des niveaux est inversée. En effet ces deux ions, pour lesquels les termes d'ordre deux (V_2^m) sont prépondérants, ont une même valeur de J et des valeurs de α_J égales et de signes contraires. Dans $TmNi$ le niveau fondamental de l'ion Tm^{3+} est alors composé de deux singulets associés aux représentations ${}^1\Gamma_1$ et ${}^1\Gamma_4$. La direction du moment magnétique déterminée par le produit ${}^1\Gamma_1 \times {}^1\Gamma_4$ est parallèle à l'axe OX' . Dans le tableau 16 nous comparons les valeurs calculées et celles observées.

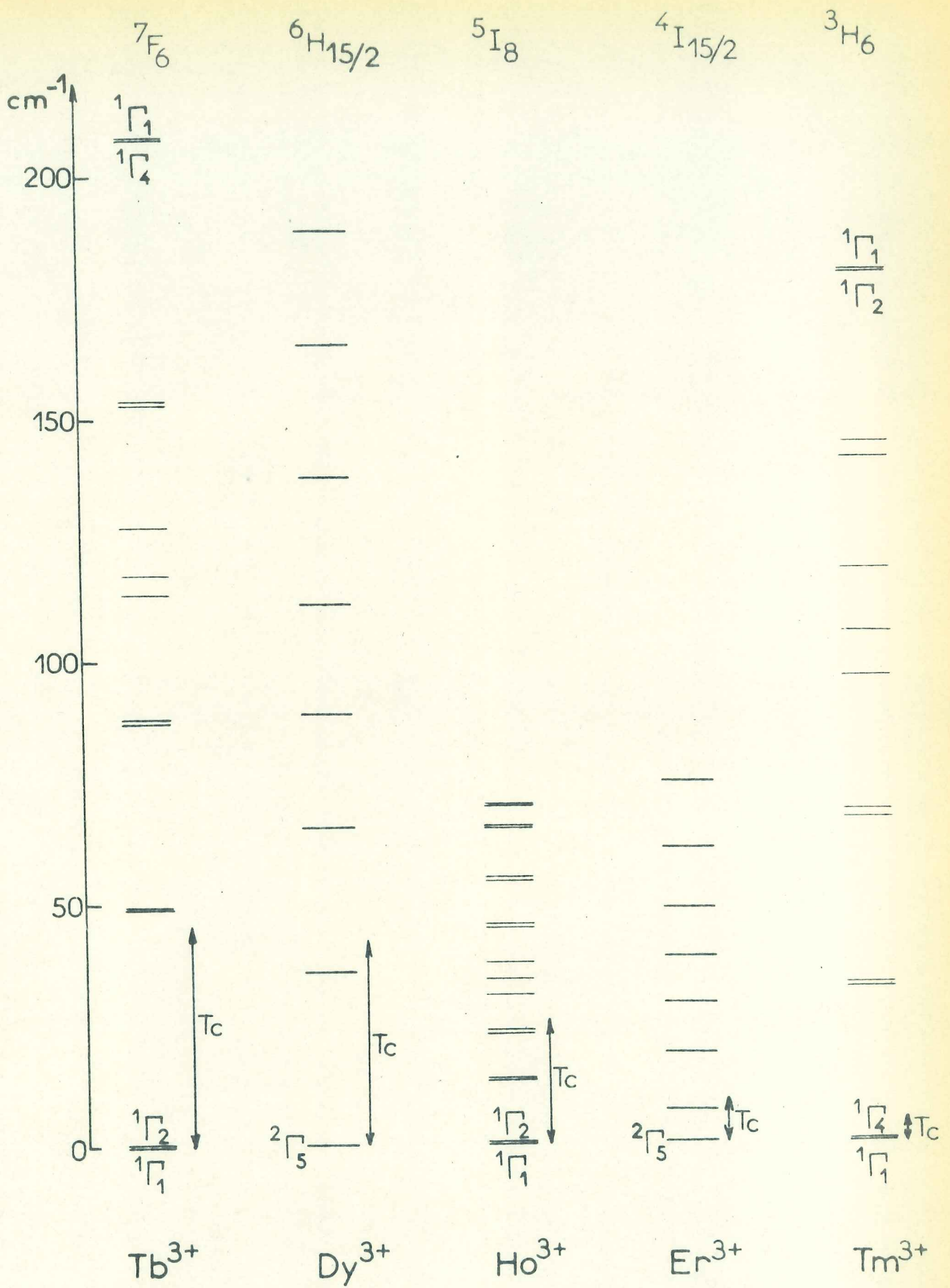


Figure 20 : Décompositions des multiplets fondamentaux par le champ cristallin.

T A B L E A U 16

Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales
du moment magnétique et de l'angle ψ

Composé	θ	ψ_{cal}	ψ_{obs}	$M_c (\mu_B)$	$M_o (\mu_B)$
Tb _{0,5} Y _{0,5} Ni	38°	38°	33°	9,0	9,0
DyNi	39°	39°	29°	7,5	8,6
HoNi	39°	39°	25°	9,6	8,6
ErNi	39°	-51°	-61°	6,4	7,0
TmNi	43°	-47°	-52°	6,9	5,9

A partir des opérations de symétrie du groupe Pnma nous déduisons la direction des moments magnétiques des trois autres ions terres rares de la maille (figure 19b). Les structures magnétiques ainsi générées sont identiques à celles déterminées par diffraction neutronique.

Ions Kramers : Dy³⁺, Er³⁺

Dans le cas des ions Kramers tous les niveaux sont des doublets. La rotation d'angle θ des axes, définie à partir des termes d'ordre deux de l'hamiltonien de champ cristallin, fournit les directions principales du tenseur d'anisotropie. Pour connaître la direction des moments il faut avoir recours aux fonctions d'onde et déterminer les valeurs des composantes $\langle M_{X_i} \rangle$ et $\langle M_{Y_i} \rangle$ du moment magnétique selon OX' et OY'. Le calcul montre que pour Dy³⁺ $\langle M_{Y_i} \rangle$ est supérieur à $\langle M_{X_i} \rangle$: le moment magnétique du dysprosium est dans la direction OY'. Le paramètre α_j est le signe contraire pour Er³⁺ ; la direction du moment de l'ion (1) est la direction OX' comme dans Tm³⁺. En appliquant les opérations de symétrie du groupe d'espace sur le moment de l'ion (1) la structure magnétique est engendrée. L'accord entre les valeurs calculées des moments et des angles et celles obtenues expérimentalement est très satisfaisant (tableau 16).

Bien que le modèle des charges ponctuelles soit très simplifié, les effets du champ cristallin qu'il permet de calculer rendent bien compte des structures magnétiques observées. Le terme V_2^2 étant prépondérant l'opérateur équivalent de Stevens correspondant indique que les moments sont dans le plan miroir. Lorsque le facteur α_j est positif les moments sont parallèles à OX' (Er^{3+} et Tm^{3+}), dans le cas contraire ils sont parallèles à OY' (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+}). La détermination des angles θ obtenue à l'aide du rapport entre les paramètres de champ cristallin d'ordre deux permet d'éliminer le carré moyen du rayon de la couche 4f ($\langle r^2 \rangle$) et les effets d'écrantage qui sont mal connus. Pour les ions non Kramers Ho^{3+} et Tm^{3+} les moments calculés sont légèrement supérieurs à ceux observés ; cet écart doit provenir d'une séparation de quelques Kelvin entre les deux singulets $|a\rangle$ et $|b\rangle$ que nous avons considéré comme niveau fondamental. La direction des moments magnétiques se déduisant des effets du champ cristallin sur les ions T^{3+} , les structures non colinéaires rencontrées résultent d'un compromis entre des interactions d'échange positives isotropes et une anisotropie à un ion qui divise les ions magnétiques en deux sous réseaux d'axes de facile aimantation différents. L'étude de la stabilité de ces structures magnétiques ne nécessite pas l'intervention d'une anisotropie de l'échange. Les angles ψ_{ca} calculés déterminent la direction de facile aimantation de chaque sous réseau ; les angles plus petits ψ_{obs} observés correspondent à la position d'équilibre des moments sous l'action de l'anisotropie et de l'échange. Nous évaluons le rapport entre ces deux types d'énergie dans le paragraphe suivant consacré à l'étude du monocristal de $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$.

3-3-4 - Etude magnétique d'un monocristal de $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$

a - Résultats expérimentaux

Nous avons étudié, sur une sphère monocristalline de 3mm de diamètre, les variations thermiques de la susceptibilité initiale et les variations de l'aimantation avec le champ suivant les trois axes d'ordre deux de la structure cristallographique orthorhombique.

Sur la figure 21 nous avons porté les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité initiale. Au-dessus de 150 K les inverses des susceptibilités suivent une loi de Curie-Weiss ; on définit ainsi trois températures de Curie paramagnétiques $\theta_a = 70$ K, $\theta_b = 11$ K et $\theta_c = 27$ K. Le moment effectif par atome de terbium, déduit de la constante de Curie, vaut $9,6 \mu_B$; il correspond à celui de l'ion libre Tb^{3+} ($9,7 \mu_B$).

Au-dessous de 66 K, lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe \vec{a} la susceptibilité croît brusquement, une aimantation spontanée apparaît. Selon les deux autres directions l'inverse de la susceptibilité passe par un minimum à 66 K.

Les variations de l'aimantation lorsque le champ est appliqué parallèlement à \vec{a} sont portées sur la figure 22 pour différentes températures. La variation thermique de l'aimantation spontanée déduite de ce réseau de courbes définit la température de Curie $T_c = 66$ K. Aux températures comprises entre 40 K et la température de Curie le cycle d'hystérésis est très étroit. En champ faible la courbe de première aimantation est une droite dont la pente est égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant ($3/4\pi$ u.e.m. cm^{-3}) ; dans les champs supérieurs au champ démagnétisant maximum, un terme d'aimantation variant linéairement avec le champ se superpose à l'aimantation spontanée. Au-dessous de 40 K le cycle d'hystérésis s'élargit ; à 4,2 K (figure 23) le champ coercitif atteint 8,8 kOe. Les courbes de première aimantation ne sont plus caractéristiques d'un libre déplacement des parois : l'aimantation varie peu et linéairement jusqu'à un champ seuil voisin du champ coercitif à partir duquel elle augmente brusquement. Le champ seuil décroît rapidement lorsque la température croît et s'annule de manière évanescence vers 40 K. La susceptibilité déterminée en champ faible sur la courbe de première aimantation est égale à la susceptibilité superposée mesurée dans des champs supérieurs au champ seuil. A 4,2 K l'aimantation rémanente vaut $7,55 \pm 0,05 \mu_B$ par atome de terbium.

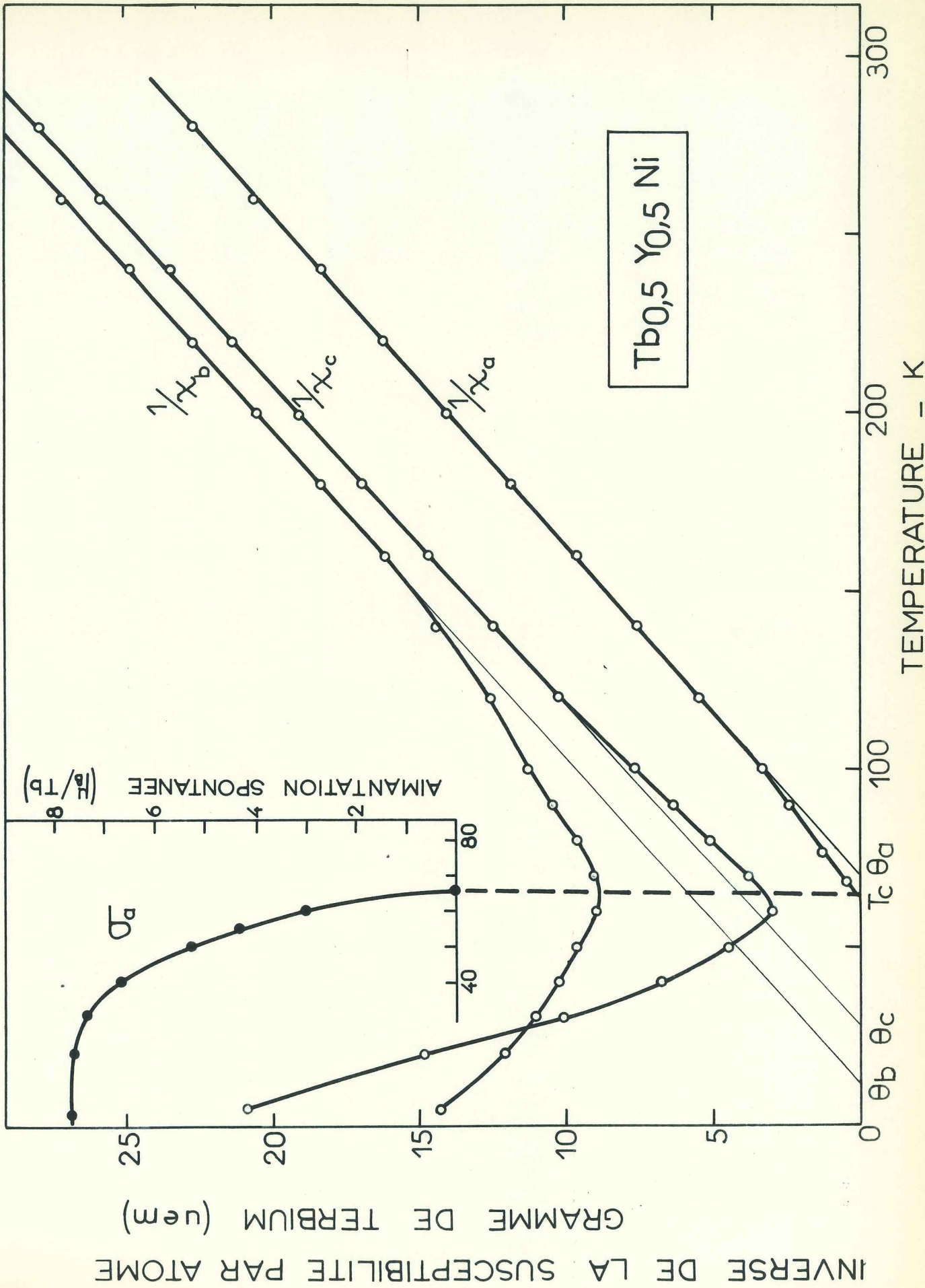


Figure 21 : Monocristal de Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni - Variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées suivant les axes a, b et c ; variation thermique de l'aimantation spontanée suivant l'axe a.

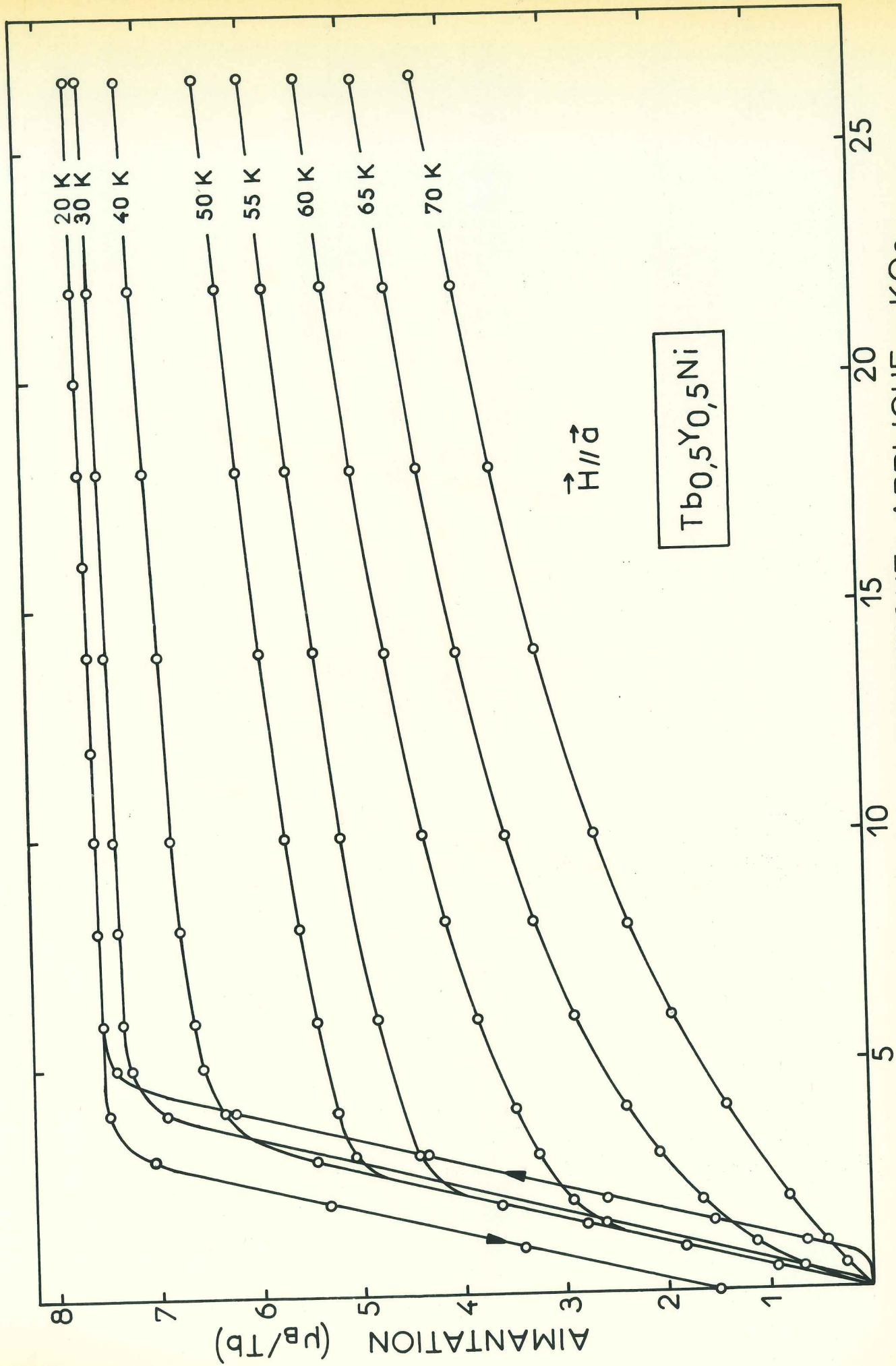
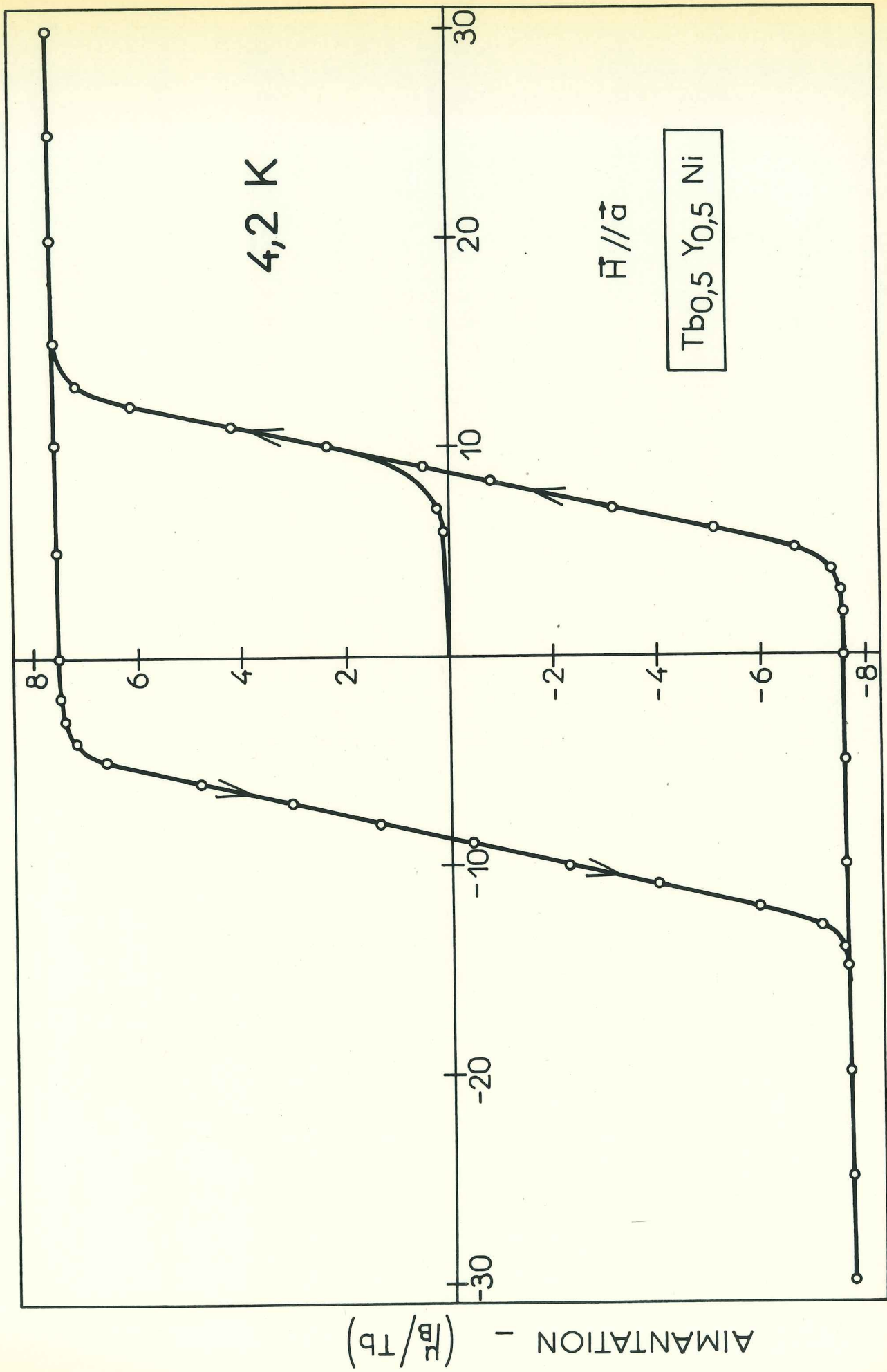


Figure 22 : Monocristal de Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni - Courbes d'aimantation suivant l'axe \vec{a} à différentes températures.



CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE - KOe

Figure 23 : Monocristal de $Tb_{0,5} Y_{0,5} Ni$ - Cycle d'hystérésis à 4,2 K, $\vec{H} // \vec{a}$.

L'axe \vec{b} est l'axe de plus difficile aimantation (figure 24). A 4,2 K l'aimantation croît peu et linéairement avec le champ ; la susceptibilité est cependant plus élevée que la susceptibilité superposée observée selon l'axe \vec{a} ; sous 80 kOe l'aimantation n'atteint que $1,2 \mu_B$ par atome de terbium.

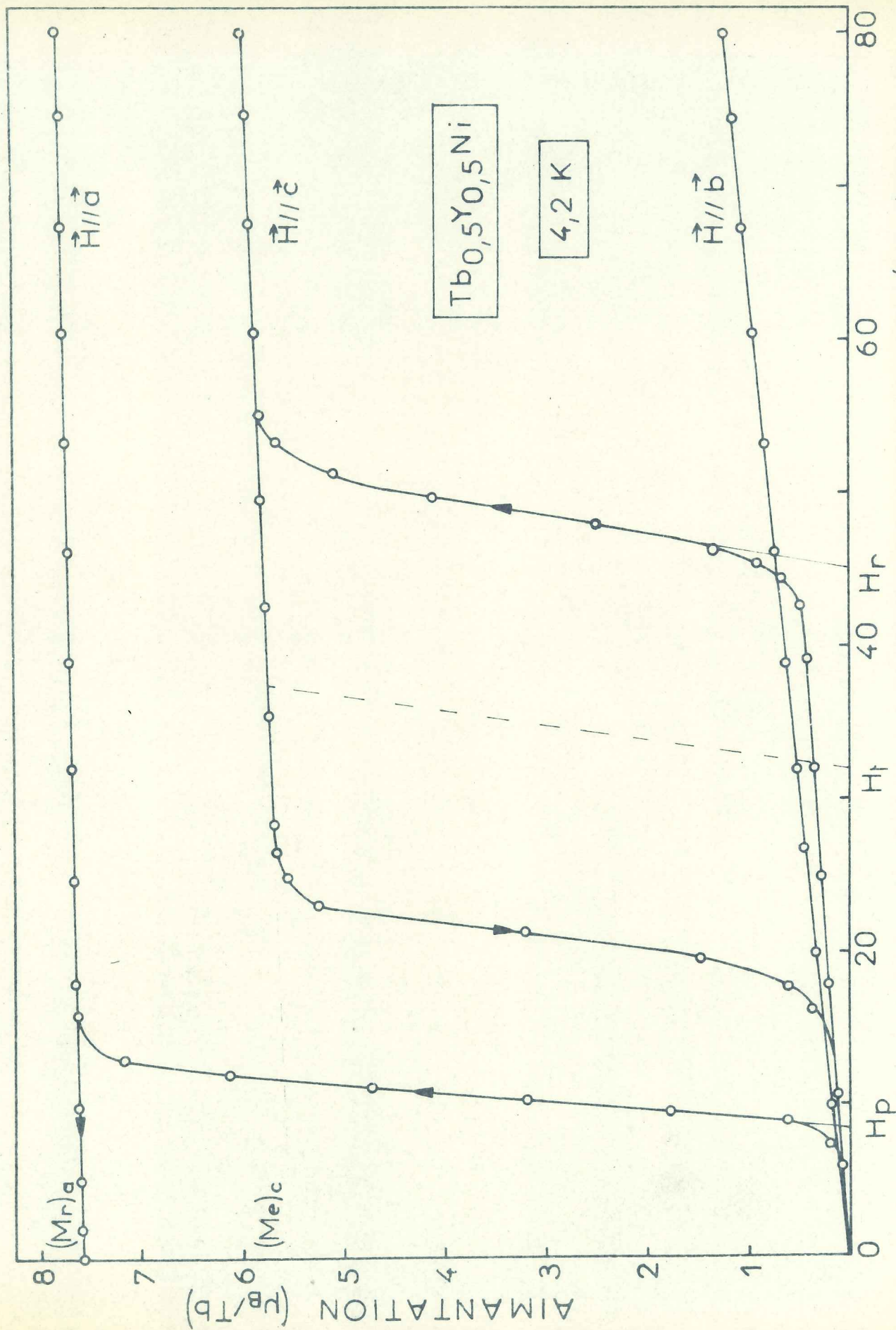
Selon l'axe \vec{c} (figure 24) la variation de l'aimantation dans le domaine ordonné présente une transition métamagnétique. En particulier à 4,2 K, en champ faible, la variation de l'aimantation est linéaire, à partir d'un champ seuil de 45,0 kOe l'aimantation croît brusquement puis tend à se saturer. Cependant la susceptibilité superposée en champ fort reste égale à la susceptibilité initiale. En champ décroissant, la transition présente une forte hystérésis ; le champ seuil est de 18,8 kOe. Le champ de transition moyen H_+ est de 31,9 kOe.

b - Discussion

L'étude par diffraction neutronique effectuée sur un échantillon polycristallin a permis de déterminer la structure magnétique de ce composé ; elle est non colinéaire, isotype de celle de DyNi. Les moments sont dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) . Les atomes magnétiques se répartissent en deux sous-réseaux A et B d'axes de facile aimantation Δ_A et Δ_B symétriques par rapport à l'axe \vec{a} . L'angle que font ces axes de facile aimantation avec l'axe \vec{a} est égal à l'angle Ψ_{cal} calculé précédemment dans le modèle des charges ponctuelles. Le faible écart entre l'angle calculé ($\Psi_{cal} = 38^\circ$) et celui observé par diffraction neutronique ($\Psi_{obs} = 33^\circ$) montre l'importance de l'anisotropie magnétocristalline face à l'énergie d'échange. Soit $K \sin^2 \alpha$ l'énergie d'anisotropie magnétocristalline par cm^3 ; α est l'angle entre l'aimantation M_A (ou M_B) et l'axe de facile aimantation Δ_A (ou Δ_B) (figure 25). L'énergie d'échange entre les deux sous-réseaux s'écrit : $-W \vec{M}_A \vec{M}_B$ ($|\vec{M}_A| = |\vec{M}_B| = \frac{M}{2}$) où W désigne le coefficient de champ moléculaire entre les deux sous réseaux. La position d'équilibre des moments est définie par :

$$\operatorname{tg} 2 \Psi_{obs} = 2K \sin 2 \Psi_{cal} / (WM^2 + 2K \cos 2 \Psi_{cal}).$$

Les valeurs de Ψ_{cal} et Ψ_{obs} à 4,2 K, bien que très approximatives donnent un ordre de grandeur du rapport K/WM^2 voisin de 2,5.



CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE (Koe)

Figure 24 : Monocristal de $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$ - Courbes de première aimantation à 4,2 K suivant les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c}

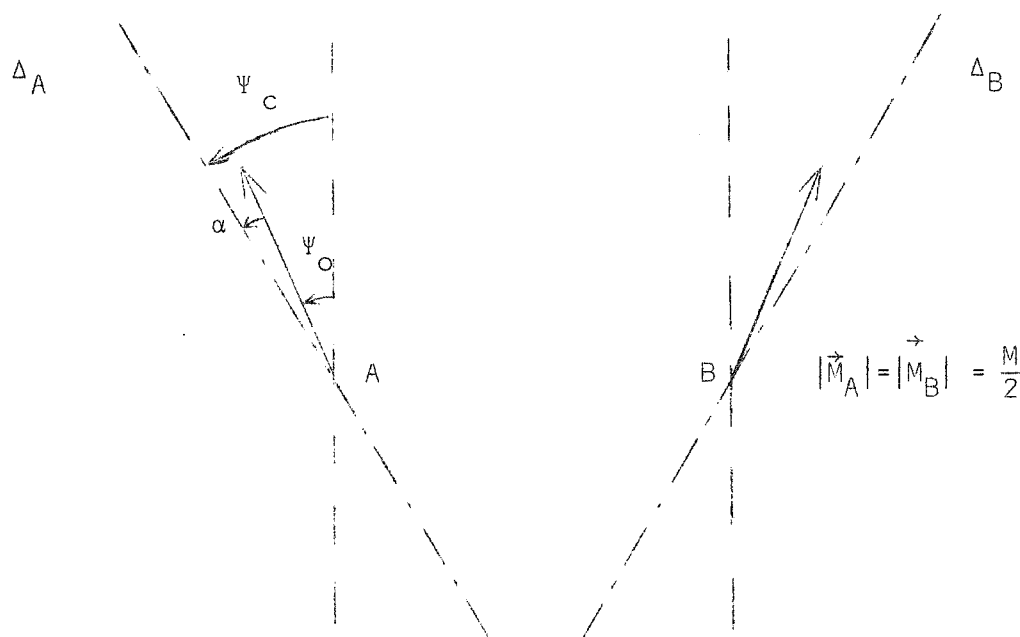


Figure 25 : Positions d'équilibre des moments sur chaque sous-réseau.

L'ordre de grandeur de l'énergie d'anisotropie peut être estimé à partir des mesures d'aimantation effectuées à 4,2 K suivant les trois directions cristallographiques. Dans l'approximation d'une anisotropie due aux seuls termes d'ordre deux nous définissons deux constantes d'anisotropie K et K_b qui en raison de la pseudo-symétrie D_2 mise en évidence par le calcul de champ cristallin, correspondent à l'anisotropie dans les plans XOY et Y'OZ (figure 24). Les différences entre les travaux à fournir pour aimanter à saturation le cristal dans les différentes directions sont proportionnelles à ces constantes d'anisotropie. Par extrapolation des courbes d'aimantation mesurées à 4,2 K et en négligeant les effets de l'échange sur l'anisotropie dans le plan (\vec{a}, \vec{c} on obtient : $2K = K_b = 1,1 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$.

Cette forte anisotropie magnétocristalline est responsable de l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique. Les écarts à la loi de Curie-Weiss au-dessous de 150 K proviennent de la décomposition, par l'anisotropie à un ion, des atomes magnétiques en deux sous-réseaux.

A basse température l'énergie d'anisotropie étant supérieure à l'énergie d'interaction entre les deux sous-réseaux (K/Wm^2 voisin de 2,5) les parois entre domaines s'étendent sur

une seule distance interatomique^(34,35,36) ; elles sont entièrement bloquées par l'anisotropie. Le retournement de l'aimantation au niveau de la paroi ne peut avoir lieu que si le champ appliqué compense le champ moléculaire agissant sur les ions. La projection du champ de propagation H_p sur la direction des moments est alors égale au champ moléculaire créé par les ions sur la paroi, c'est-à-dire par les ions d'un même sous-réseau ; les effets des autres ions s'annulent deux à deux puisque les aimantations des deux domaines sont opposées⁽³⁷⁾. On obtient $H_p \cos \Psi = MW'/2$ (6) où W' désigne le coefficient de champ moléculaire dans le même sous-réseau (figure 26).

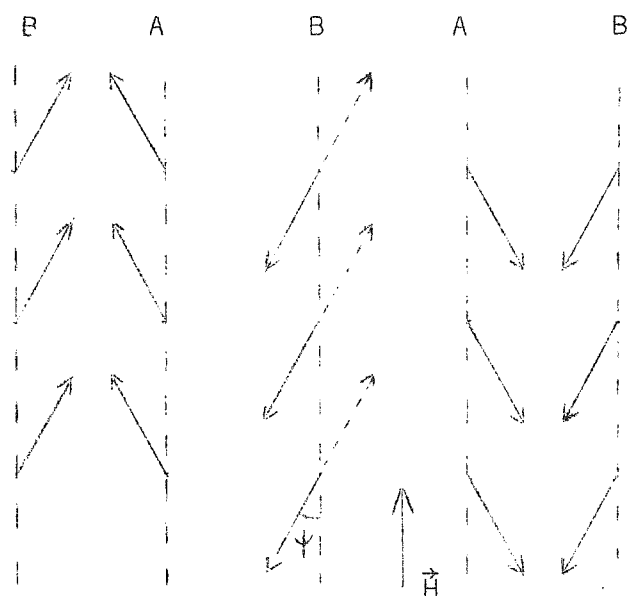


Figure 26 : Parois étroites dans un composé ferromagnétique non colinéaire à deux sous-réseaux A et B

La transition métamagnétique observée selon l'axe \vec{c} correspond au renversement de l'aimantation d'un des sous-réseaux. En utilisant le modèle proposé par Néel pour interpréter le métamagnétisme des composés antiferromagnétiques^(38,39,40) nous désignons par \vec{H}_A et \vec{H}_B les champs moléculaires agissant sur les ions des sous réseaux A et B :

$$\vec{H}_A = W'\vec{M}_A + W\vec{M}_B \quad \text{et} \quad \vec{H}_B = W'\vec{M}_B + W\vec{M}_A,$$

avec $|\vec{M}_A| = |\vec{M}_B| = \frac{M}{2}$. Dans le cas considéré les coefficients W et W' sont tous les deux positifs. Les angles Ψ_{cal} et Ψ_{obs} étant très voisins la différence d'énergie entre la configuration stable I en champ nul et celle induite II par le champ après la transition (figure 27) ne dépend en première approximation

que des interactions d'échange entre les deux sous-réseaux :

$$E_2 - E_1 = \frac{WM^2 \cos 2\Psi}{2}$$

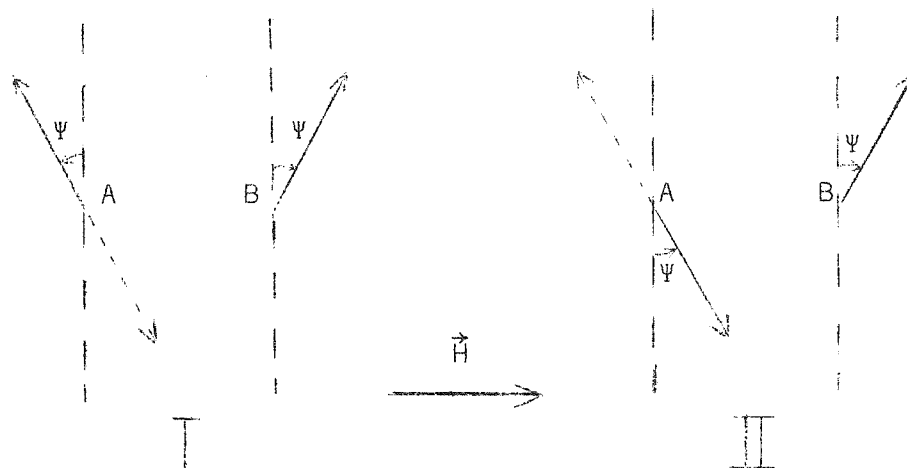


Figure 27 : Comportement métamagnétique d'un composé ferromagnétique non colinéaire lorsque le champ est appliqué parallèlement à la direction d'antiferromagnétisme.

Pour que le renversement de l'aimantation puisse être envisagé l'énergie du champ appliqué doit compenser cette différence d'énergie. Le champ de transition H_T est alors défini par :

$$MH_T \sin\Psi = WM^2 \cos 2\Psi / 2 \text{ d'où } H_T = WM \cos 2\Psi / 2 \sin\Psi \quad (7)$$

Sa composante dans la direction de facile aimantation Δ_A s'oppose à celle du champ moléculaire créé par les interactions entre sous réseaux.

En raison de la forte anisotropie le renversement ne peut pas s'effectuer par rotation de l'aimantation. La configuration stable en champ nul reste dans un état métastable tant que la composante du champ appliqué dans la direction des moments est inférieure au champ moléculaire total agissant sur l'ion. Le champ de retournement est défini par :

$$H_r \sin\Psi = M(W \cos 2\Psi + W') / 2 \quad (8)$$

Il rend compte de l'hystérésis de la transition.

Les relations (6), (7) et (8) lient les valeurs de H_p , H_r et H_t , déterminées expérimentalement à partir des courbes de première aimantation, à celle de l'angle Ψ : $\text{tg}\Psi = H_p / (H_r - H_t)$. Dans l'approximation considérée le rapport entre les aimantations spontanées des configurations I et II est égal à $\text{tg}\Psi$:

$$\text{tg}\Psi = \frac{(M_e)_c}{(M_r)_a} .$$

Ces aimantations sont obtenues par extrapolation en champ nul des aimantations induites par les champs seuils H_p et H_r . Sur le tableau 17 nous avons comparé ces deux valeurs de l'angle Ψ à celles résultant du calcul de champ cristallin et de la détermination de la structure magnétique. Les quatre valeurs de Ψ sont en parfait accord.

T A B L E A U 17

$\text{Tb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}$: Comparaison entre les valeurs de l'angle Ψ entre les moments et l'axe \vec{a} déterminées de quatre manières différentes.

Origine de la valeur obtenue	Ψ
Diffraction neutronique	33°
Calcul de champ cristallin	38°
$\text{tg}\Psi = (M_e)_c / (M_r)_a$	36°
$\text{tg}\Psi = H_p / (H_r - H_t)$	34°

Le coefficient de champ moléculaire W entre les deux sous-réseaux se calcule à partir du champ de transition ; il vaut 60 (M par cm^3). L'énergie de couplage comparée à l'énergie d'anisotropie dans le plan (\vec{a} , \vec{c}) conduit à un rapport $K/WM^2 = 2,3$, valeur très voisine de celle déduite de la position d'équilibre des moments. Le champ seuil H_p associé à la propagation des parois donne la même valeur du coefficient d'échange dans le même sous-réseau $W' = 7$ que le champ de retournement H_r . Les pertes par hystérésis,

qui traduisent les barrières d'énergie à franchir, sont les mêmes, aux erreurs d'expériences près, dans le processus d'aimantation dû aux parois étroites et dans le processus métamagnétique lorsque le champ est appliqué selon \vec{c} . Ce résultat confirme le caractère microscopique du déplacement des parois étroites. La valeur de W' obtenue est très faible car nous n'avons pas tenu compte du phénomène de traînage observé au niveau des champs seuils⁽⁴¹⁾. Le retournement de l'aimantation au niveau d'une paroi étroite ou d'une transition métamagnétique est facilité par des phénomènes de nucléation.

3-4 - COMPOSES ANTIFERROMAGNETIQUES DU TYPE $TbNi_{1-x}Cu_x$ AVEC $x \geq 0,35$

3-4-1 - Propriétés magnétiques

Nous avons décrit dans le paragraphe 3-3-1, les propriétés magnétiques très anisotropes des composés les moins riches en cuivre ($x < 0,35$). Ils s'ordonnent magnétiquement dans la même structure que $DyNi$; leur température de Curie diminue avec la teneur en nickel. Pour $x > 0,35$ la température d'ordre devient pratiquement indépendante de la concentration en cuivre. Dans le domaine ordonné, les courbes de première aimantation sont toutes caractérisées par l'existence d'un champ seuil, même au voisinage de la température d'ordre. En particulier à 4,2 K la variation avec le champ de l'aimantation du composé $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$ (figure 28) est analogue à celle du composé $TbNi_{0,7}Cu_{0,3}$ (figure 14) dont les parois entre domaines sont bloquées par l'anisotropie ; à basse température on observe une forte hystérésis et un cycle constricté. Cependant la susceptibilité dans les champs faibles des composés riches en cuivre est plus élevée ; elle varie peu avec la température. Un maximum est observé à la température d'ordre (T_N) ; il correspond également à la disparition du champ seuil dans les courbes de première aimantation. Le composé $TbNi_{0,65}Cu_{0,35}$ présente un comportement intermédiaire entre celui de $TbNi_{0,7}Cu_{0,3}$ et celui de $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$. Sur le tableau 20 nous avons porté les valeurs de la température de Néel et du champ seuil à 4,2 K pour les différents composés étudiés.

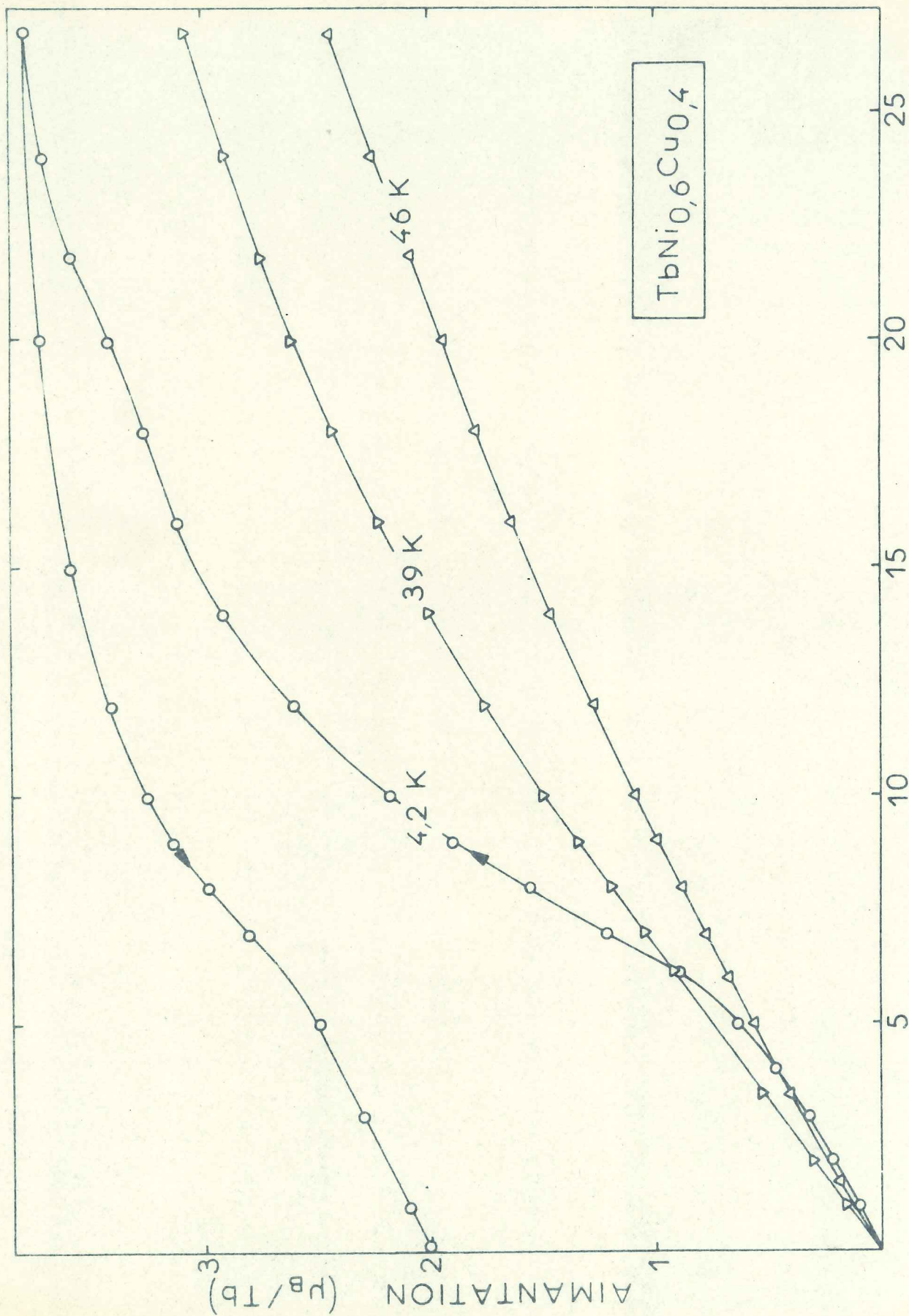


Figure 2B : $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$ - Variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K, 39 K et 46 K.

3-4-2 - Structures magnétiques

a - Composés $\text{TbNi}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ (42)

Nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique à 77 K et à 1,3 K. A 77 K le diagramme est caractéristique de la structure cristallographique du type FeB dans laquelle les atomes de cuivre et de nickel sont répartis statistiquement sur le même site. Sur la figure 29 nous comparons le diagramme enregistré à 1,3 K avec celui, enregistré à 4,2 K, du composé $\text{TbNi}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$ dont la structure magnétique est du type DyNi. Dans le diagramme du composé le plus riche en cuivre toutes les raies magnétiques caractéristiques de la structure du type DyNi sont remplacées par deux raies satellites ; en particulier à bas angle la raie satellite de l'origine (000^+) est très intense. L'indexation d'un tel diagramme s'effectue à l'aide d'un vecteur de propagation \vec{q} , parallèle à l'axe \vec{b} , dont les composantes dans le réseau réciproque sont $[0 \ 0,136 \ 0]$. La maille magnétique n'est plus commensurable avec le réseau cristallin, sa période dans la direction \vec{b} est de 32,0 Å, c'est-à-dire 7,3 b. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 ce type de diagramme est caractéristique d'une structure dans laquelle l'arrangement des moments dans la maille cristallographique est identique à celui correspondant au diagramme sans satellite. L'arrangement des moments dans $\text{TbNi}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ est identique à celui de $\text{TbNi}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$, c'est-à-dire de DyNi, mais l'amplitude des moments varie sinusoidalement avec la projection de la distance le long de l'axe \vec{b} . Le moment magnétique du j^{ème} atome de la n^{ème} maille s'écrit :

$$\vec{M}_{nj} = \vec{M}_j \cos 2\pi \vec{q} \cdot \vec{R}_{nj} \quad \text{avec} \quad \vec{R}_{nj} = \vec{R}_n + \vec{r}_j.$$

Avec un tel modèle le meilleur accord entre les intensités observées et calculées (tableau 18) a été obtenu en prenant un moment nul sur le métal de transition et un moment maximum \vec{M}_j de $7,9 \pm 0,5 \mu_B$ par atome de terbium ; l'angle ψ_{obs} des moments avec l'axe \vec{a} est de $38^\circ \pm 2^\circ$.

L'étude par diffraction neutronique d'une sphère monocristalline de 1,5 mm de diamètre de $\text{TbNi}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ a confirmé les résultats précédents. Un cryostat à température variable nous a permis d'étudier sur ce monocristal l'influence de la température sur la structure observée à 1,3 K. En particulier la périodicité

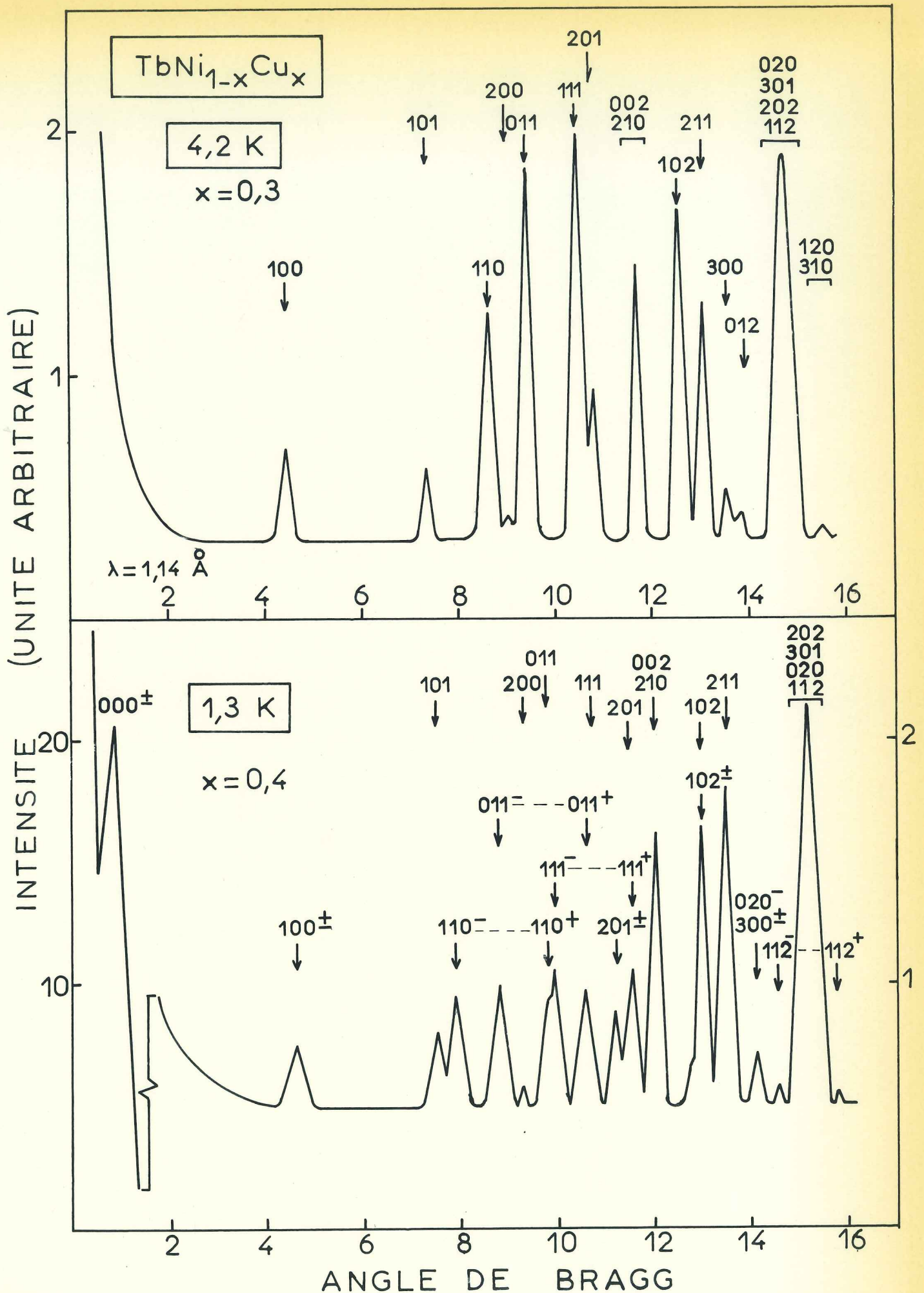
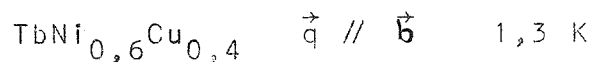


Figure 29 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction neutronique de $TbNi_{0,7}Cu_{0,3}$ et de $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$ enregistrés respectivement à $4,2\text{ K}$ et $1,3\text{ K}$.

T A B L E A U 18



Intensités observées et calculées - $\lambda_n = 1,14 \text{ \AA}$

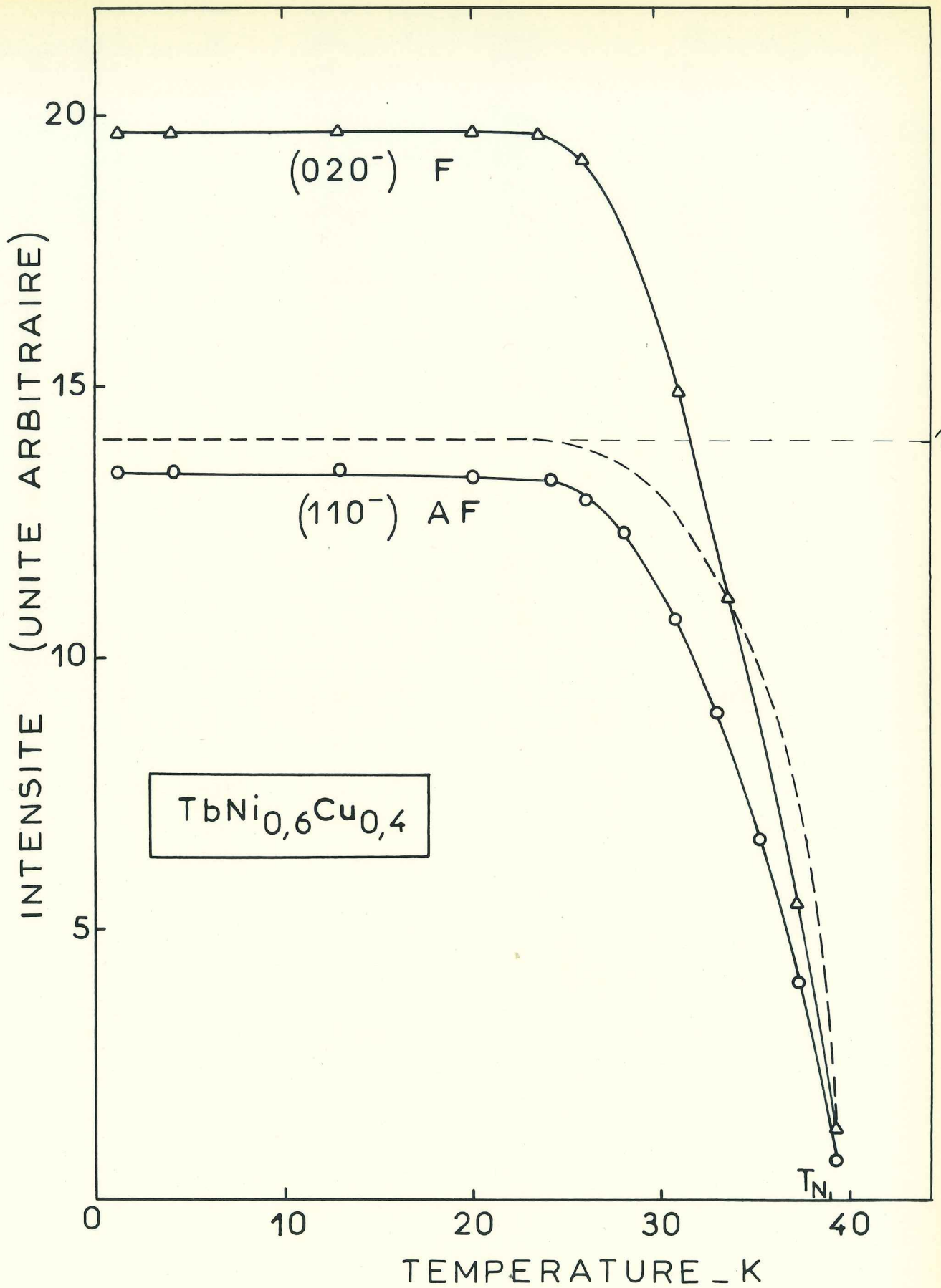
h k l	θ	$I_{M_{cal}}$		$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}
0 0 0 [±]	1,02	22,6		22,6	22,5
1 0 0 [±]	4,75	4,0		4,0	5,1
1 0 1	7,65	0	} 1,8	12,5	10,1
1 0 1 [±]	7,72	1,8			
1 1 0 ⁻	8,04	19,4		19,4	16,0
0 1 1 ⁻	8,95	21,7		21,7	25,5
2 0 0	9,35	0		2,7	1,5
0 1 1	9,72	0	} 45,2	45,9	42,7
1 1 0 ⁺	9,80	18,0			
1 1 1 ⁻	10,10	27,2			
0 1 1 ⁺	10,55	20,3	} 20,3	30,9	39,6
1 1 1	10,80	0			
2 0 1	11,17	0	} 23,4	23,9	22,1
2 0 1 [±]	11,23	23,4			
2 1 0 ⁻	11,42	5,8	} 31,6	31,6	39,3
1 1 1 ⁺	11,58	25,8			
2 1 0	12,10	0	} 1,0	67,7	67,7
0 0 2	12,17	0			
0 0 2 [±]	12,22	1,0			
2 1 0 ⁺	12,75	7,6	} 59,4	113,4	102,4
2 1 1 ⁻	12,99	6,4			
1 0 2	13,10	0			
1 0 2 [±]	13,13	45,4			
2 1 1	13,55	0		126,7	121,1
0 1 2 ⁻	13,90	3,8	} 41,9	41,9	34,6
3 0 0 [±]	14,14	15,2			
0 2 0 ⁻	14,21	14,2			
2 1 1 ⁺	14,29	8,7			
1 1 2 ⁻	14,70	6,4		6,4	8,4
0 1 2 ⁺	14,99	5,2	} 18,6	340,9	346,5
1 2 0 ⁻	14,99	2,6			
1 1 2	15,20	0			
0 2 0	15,28	0			
3 0 1	15,40	0			
3 0 1 [±]	15,44	0,3			
2 0 2	15,47	0			
2 0 2 [±]	15,50	3,2			
0 2 1 ⁻	15,50	5,5			
3 1 0 ⁻	15,60	1,8			
1 1 2 ⁺	15,76	6,4		6,4	6,0

de la maille magnétique ne change pas entre 1,3 K et la température de Néel ($T_N = 39$ K). Sur la figure 30 nous avons porté la variation thermique de l'intensité de la raie satellite 020^- proportionnelle au carré de la composante ferromagnétique et celle de la raie satellite 110^- proportionnelle au carré de la composante antiferromagnétique. Ces intensités sont pratiquement constantes jusqu'à 25 K avant de décroître rapidement pour s'annuler à la température d'ordre. La variation thermique de l'aimantation réduite, déduite de ces variations, ne peut s'interpréter dans un modèle de champ moléculaire ; la forte anisotropie réduit toute fluctuation de l'aimantation à basse température. Le rapport entre les intensités des deux satellites dépend uniquement de l'angle que font les moments avec l'axe \vec{a} ; il reste invariant de 1,3 K jusqu'à la température d'ordre.

b - Composés $TbNi_{1-x}Cu_x$ avec $0,5 \leq x \leq 0,65$

Lorsque $0,5 \leq x \leq 0,65$ le diagramme de diffraction neutronique enregistré dans l'état ordonné magnétiquement est modifié (figure 31). Les satellites 110^- et 110^+ sont confondus alors que les satellites 102^- et 102^+ se positionnent de part et d'autre de la raie 102. La périodicité reste incommensurable avec le réseau cristallin mais le vecteur de propagation \vec{q} devient parallèle à l'axe \vec{c} . Dans le composé $TbNi_{0,45}Cu_{0,55}$ les composantes de \vec{q} dans le réseau réciproque sont $[0 \ 0 \ 0,194]$; la périodicité dans la direction \vec{c} est de $27,9 \text{ \AA}$ c'est-à-dire $5,2 \text{ c.}$ Comme dans le composé $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$, les satellites proviennent de la décomposition des raies magnétiques de la structure type DyNi. L'arrangement des moments dans la maille cristallographique est donc le même, seule l'amplitude des moments varie sinusoidalement avec la projection de la distance le long de l'axe \vec{c} . Le meilleur accord entre les intensités observées et celles calculées (tableau 19) à 1,3 K a été obtenu avec un moment nul sur l'atome de transition et un moment maximum de $8,8 \pm 0,5 \mu_B$ par atome de terbium ; l'angle entre les moments et l'axe \vec{a} est de $37^\circ \pm 2^\circ$.

Nous avons étudié les diagrammes de diffraction neutronique des composés avec $x = 0,5$ et $x = 0,65$. Les structures magnétiques sont identiques à la précédente. Sur le tableau 20 nous avons résumé les principales caractéristiques de ce type de structure.



--- AIMANTATION REDUITE

Figure 30 : $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$ - Variation thermique de l'intensité des raies satellites 020^- (mode ferromagnétique) et 110^- (mode antiferromagnétique) ; variation thermique de l'aimantation réduite.

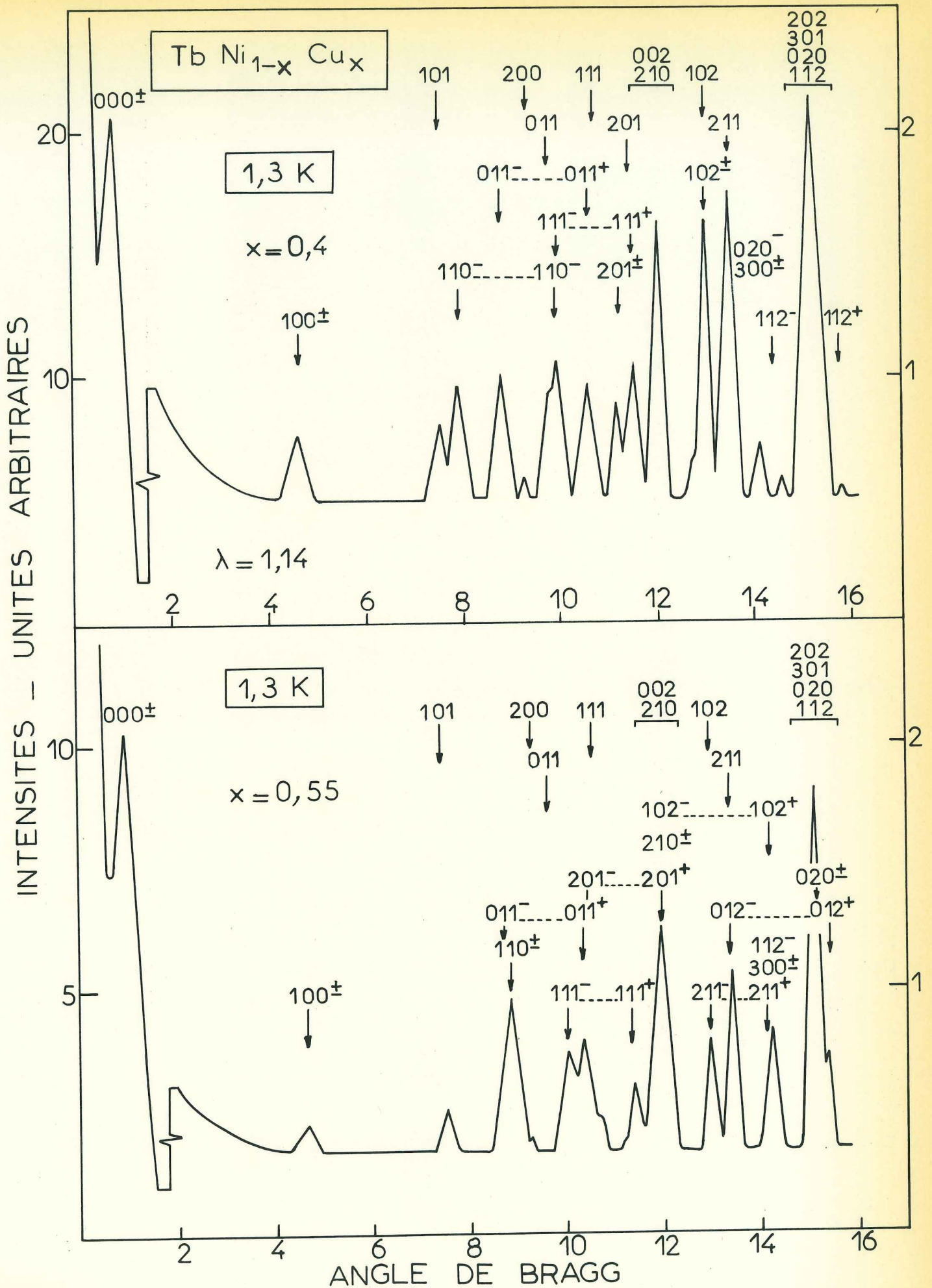


Figure 31 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction neutronique de $\text{TbNi}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ et $\text{TbNi}_{0,45}\text{Cu}_{0,55}$ enregistrés à 1,3 K.

T A B L E A U 19

TbNi_{0,45}Cu_{0,55} $\vec{q} // \vec{c}$ 1,3 KIntensités observées et calculées - $\lambda_n = 1,14 \text{ \AA}$

h k l	θ	$I_{M_{cal}}$		$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}
0 0 0 [±]	1,17	28,1		28,1	26,6
1 0 0 [±]	4,77	5,4		5,4	4,1
1 0 1 ⁻	6,70	0,1		0,1	n.o.
1 0 1	7,60	11,4		11,4	10,4
1 0 1 ⁺	8,58	0,1	} 68,9	68,9	63,3
1 1 0 [±]	8,92	42,0			
0 1 1 ⁻	8,94	26,8			
2 0 0	9,38		} 0	3,8	4,1
0 1 1	9,66				
1 1 1 ⁻	10,12	33,4		33,4	47,7
0 1 1 ⁺	10,45	25,1	} 38,5	49,9	63,9
2 0 1 ⁻	10,59	12,8			
1 1 1 ⁻	10,75	0			
0 0 2 ⁻	10,93	0,6			
2 0 1	11,20	0	} 32,7	35,1	34,4
1 1 1 ⁺	11,47	32,7			
2 0 1 ⁺	11,89	14,9	} 62,8	124,0	131,3
1 0 2 ⁻	11,99	28,3			
2 1 0 [±]	12,04	0			
2 1 0 [±]	12,10	19,6			
0 0 2	12,21	0			
2 1 1 ⁻	13,02	10,2	} 10,2	58,4	55,2
1 0 2	13,10	0			
0 0 2 ⁺	13,35	0,6	} 7,7	116,0	101,5
0 1 2 ⁻	13,37	7,1			
2 1 1	13,53	0			
2 1 1 ⁺	14,11	7,6	} 66,3	66,3	62,1
1 1 2 ⁻	14,19	10,3			
3 0 0 [±]	14,20	19,3			
1 0 2 ⁺	14,24	25,9			
2 0 2 ⁻	14,54	3,2			
3 0 1 ⁻	15,00	0,3	} 38,2	372,2	360,1
0 2 0	15,10	0			
0 2 0 [±]	15,15	33,5			
1 1 2	15,16	0			
0 1 2 ⁺	15,43	4,4			
3 0 1	15,44	0			
2 0 2	15,48	0			

R = 8,4 %

T A B L E A U 20

Résumé des propriétés et des structures magnétiques des composés $\text{TbNi}_{1-x}\text{Cu}_x$. $P(\text{Å})$ désigne la périodicité magnétique

$$\text{et } R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$$

	0,1	0,2	0,3	0,35	0,4	0,5	0,55	0,65
\vec{q}	0	0	0	0 et 0,139 \vec{b}^*	0,136 \vec{b}^*	0,169 \vec{c}^*	0,194 \vec{c}^*	0,220 \vec{c}^*
$P(\text{Å})$				31,2	32,0	32,2	27,9	24,7
$M_{\text{max}} (\mu_B)$	8,6	8,7	8,8	5,7+3,3	7,9	8,8	8,8	8,8
Ψ_{obs}	35°	33°	31°	34°	38°	37°	37°	37°
R (%)	8,3	5,1	4,5	11,5	7,1	9,1	8,4	7,9
T_N					39	40	42	43
T_c	77	65	54	45				
H_s (kOe) à 4,2 K	1,1	2,1	2,4	2,3	2,4	3,7	6,0	5,0

c - Composé $\text{TbNi}_{0,65}\text{Cu}_{0,35}$

Le passage de la structure type DyNi à la structure modulée s'effectue au voisinage de la composition critique $x = 0,35$. Nous avons étudié par diffraction neutronique le composé $\text{TbNi}_{0,65}\text{Cu}_{0,35}$ à 77 K et à 1,3 K. Sur la figure 32 nous avons porté les diagrammes de diffraction enregistrés dans l'état ordonné magnétiquement des composés $\text{TbNi}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$ à 4,2 K et $\text{TbNi}_{0,65}\text{Cu}_{0,35}$ à 1,3 K. Le diagramme de ce dernier composé peut être considéré comme la superposition des diagrammes magnétiques des composés de part et d'autre de la composition critique. Un tel diagramme peut s'interpréter de deux façons :

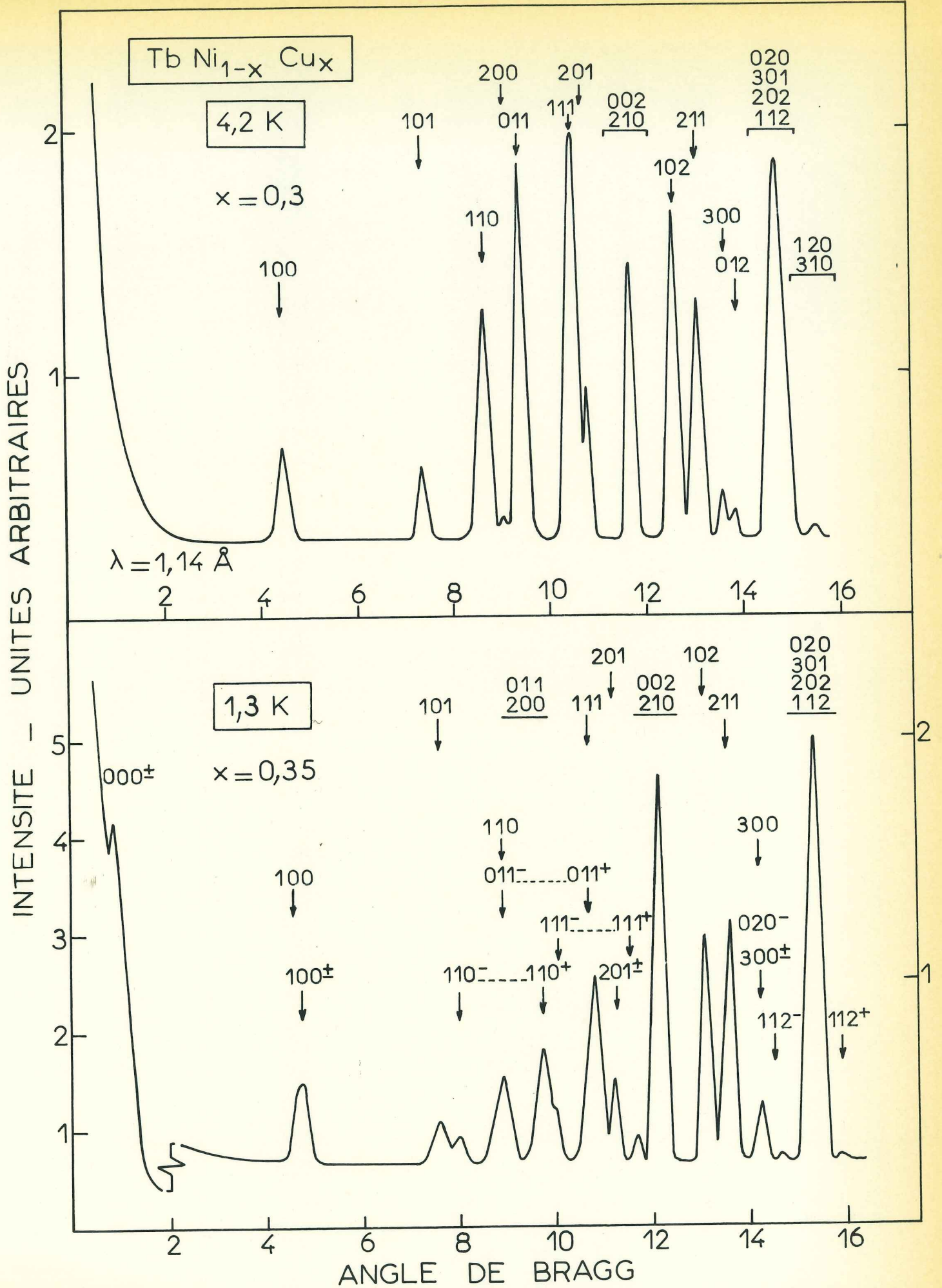


Figure 32 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction neutronique de $TbNi_{0,7}Cu_{0,3}$ et $TbNi_{0,65}Cu_{0,35}$ enregistrés respectivement à 4,2 K et 1,3 K.

- Deux phases magnétiques coexistent dans le composé : l'une isomorphe de $TbNi_{0,7}Cu_{0,3}$ et l'autre isomorphe de $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$ avec un vecteur de propagation \vec{q} de composantes $[0 \ 0,139 \ 0]$. Dans cette hypothèse, en prenant comme angle entre les moments et l'axe \vec{a} la valeur moyenne $\frac{1}{2} (\Psi(x = 0,3) + \Psi(x = 0,4)) = 34^\circ$, un facteur de confiance de 11,5 % est obtenu entre les intensités calculées et observées ; 75 % de l'échantillon a la phase magnétique DyNi et 25 % la structure modulée. Le moment maximum de la structure modulée, égal à celui de la structure type DyNi, vaut $6,6 \mu_B$.
- Une seule phase magnétique avec deux vecteurs de propagation existe dans le composé. L'arrangement des moments dans la maille cristallographique est analogue à celui de la structure DyNi mais la valeur des moments dépend de la projection de la distance sur l'axe \vec{b} et s'écrit :

$$\vec{M}_{nj} = \vec{M}_0 + \vec{M}_j \cos 2\pi \vec{q} \cdot \vec{R}_{nj}.$$

Avec le même angle moyen $\Psi = 34^\circ$ l'accord précédent entre les intensités observées et calculées est obtenu avec $M_0 = 5,7 \mu_B$ et $M_j = 3,3 \mu_B$. Le moment maximum d'un atome vaut $9,0 \mu_B$, le moment minimum $2,4 \mu_B$.

Dans la première hypothèse la valeur du moment obtenue est faible ($6,6 \mu_B$) comparée à celle mesurée dans les autres composés, la seconde hypothèse semble donc plus probable.

3-4-3 - Discussion

Les interactions, qui s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de conduction, sont à longue portée et oscillantes dans le réseau cristallin^(43 à 46). Leur transformée de Fourier dans le réseau réciproque est fonction de la susceptibilité généralisée de la bande de conduction. Elle peut présenter un maximum pour une valeur non nulle \vec{q} du vecteur d'onde et ainsi stabiliser des structures magnétiques non commensurables avec le réseau comme dans les terres rares métalliques. Une explication plus phénoménologique consiste à discuter la compétition, dans le réseau cristallin, d'interactions positives et négatives entre ions premiers et seconds voisins.

Lorsque l'anisotropie impose une direction aux moments magnétiques, la périodicité magnétique, définie par la bande de conduction, entraîne une variation sinusoïdale de l'amplitude des moments avec la distance. Elliott⁽¹³⁾ et Kaplan⁽¹⁴⁾ ont montré que ces structures magnétiques modulées ne sont stables qu'au voisinage de la température d'ordre en raison de la forte entropie associée à la modulation ; aux basses températures elles se transforment en des structures de moments égaux. Dans ces théories le moment magnétique de chaque ion à 0 K a sa valeur maximale $M = g_J \mu_B J$; les faibles valeurs de l'aimantation dans une structure modulée résultent du peuplement des niveaux supérieurs qui ne peut avoir lieu que si la température le permet. Les résultats obtenus sur les composés du terbium sont en désaccord avec ces théories ; en effet les structures modulées sont encore observées à 1,3 K alors que leur température d'ordre est voisine de 40 K.

L'action d'un champ cristallin de basse symétrie sur l'ion non Kramers Tb^{3+} décompose totalement le multiplet fondamental ; chaque niveau devient un singulet. Le moment magnétique de l'ion à 0 K dépend du rapport R entre l'énergie due au champ agissant sur l'ion et l'écart d'énergie entre les deux premiers singulets. Il peut prendre toute valeur inférieure à $g_J \mu_B J$ sans pour autant augmenter l'entropie du système. Lorsque l'évolution de la bande de conduction avec le nombre d'électrons supplémentaires introduits par le cuivre, favorise une structure modulée, cette dernière reste stable jusqu'à 0 K. La modulation des moments magnétiques correspond à une modulation du champ d'échange qui modifie le rapport R.

Pour un composé donné la périodicité de la modulation est constante ; les interactions d'échange sont donc pratiquement indépendantes de la température. Le rôle capital de l'anisotropie dans ces composés se traduit par une valeur constante de l'angle ψ des moments avec l'axe \vec{a} lorsque la température varie.

La structure intermédiaire $\vec{M}_{nj} = \vec{M}_0 + \vec{M}_j \cos 2\pi \vec{q} \cdot \vec{R}_{nj}$ observée pour $x = 0,35$ peut résulter d'un champ d'échange variable conservant une valeur moyenne non nulle. Le changement de direction du vecteur de propagation pour x voisin de 0,45 provient de

la modification progressive de la polarisation locale de la bande de conduction avec l'augmentation du nombre d'électrons ; dans la structure orthorhombique considérée la transformée de Fourier de l'interaction d'échange doit d'abord présenter un maximum dans la direction \vec{b}^* puis dans la direction \vec{c}^* .

Pour expliquer les structures modulées observées nous avons montré que le moment magnétique devait être une fonction du champ agissant sur l'ion. Ce résultat est en accord avec la forte augmentation de la susceptibilité initiale observée dans l'état ordonné lorsque le taux de cuivre est suffisant pour entraîner la modulation des moments.

L'aimantation rémanente obtenue après refroidissement sous un champ supérieur au champ démagnétisant est importante et indépendante de la concentration en cuivre ; l'aimantation présente alors un large cycle d'hystérésis. La structure magnétique induite par le champ est celle de type DyNi. Lorsque l'échantillon est refroidi en champ nul la minimisation de l'énergie magnétostatique favorise la structure modulée qui n'est observée que sous cette condition.

Les structures modulées observées confirment l'importance de l'anisotropie à un ion dans ces composés. En effet, deux interprétations peuvent rendre compte des arrangements non colinéaires des moments dans DyNi.

Si les atomes magnétiques sont répartis en deux sous-réseaux d'axes de facile aimantation différents comme nous l'avons montré l'étude des effets du champ cristallin, l'angle 2ψ entre les moments résulte alors de la compétition entre l'énergie d'anisotropie à un ion et l'énergie d'échange isotrope de type Heisenberg. Dans ces conditions une structure magnétique incommensurable avec le réseau ne peut être que modulée.

Un autre compromis entre des interactions d'échange isotropes et anisotropes de type Dzialoshinski conduit au même arrangement non colinéaire ; le vecteur de Dzialoshinski est

perpendiculaire au plan (\vec{a}, \vec{c}) contenant les moments. Dans ce cas, lorsque le cuivre favorise une structure non commensurable de vecteur d'onde parallèle à \vec{b} , la structure devrait devenir hélimagnétique et les moments tourner autour de l'axe \vec{b} en conservant l'angle 2Ψ .

CHAPITRE 4

COMPOSES T_3Co A STRUCTURE CEMENTITE

4-1 - HISTORIQUE

En 1961, Cramer et Larson⁽⁴⁷⁾ étudient sur un monocristal la structure orthorhombique du composé La_3Co et montrent qu'elle est du même type que celle de la cémentite Fe_3C . Un an plus tard⁽⁴⁸⁾ ils signalent que le composé Ce_3Co n'existe pas ; le composé le plus riche en cérium a la formule $Ce_{24}Co_{11}$, sa structure est hexagonale. En 1966 Buschow⁽⁴⁹⁾ étudie le diagramme d'état erbium-cobalt ; la phase la plus riche en erbium a la composition Er_3Co et cristallise dans la même structure que La_3Co . De cette étude il résulte que les composés Gd_3Co , Y_3Co , Er_3Co et La_3Co sont isomorphes. L'étude systématique de la stabilité de la structure de la cémentite dans les alliages terres rares-cobalt a fait l'objet d'une partie de ma thèse de Troisième Cycle⁽⁵⁰⁾. Comme Fruchart⁽⁵¹⁾ l'avait signalé à propos d'autres composés à structure cémentite nous soulignons le rôle prépondérant du facteur électronique dans la stabilité de cette structure. D'autres études plus récentes confirment les résultats obtenus^(52,53). Nous présentons également les propriétés magnétostatiques complexes des composés T_3Co . Les températures d'ordre sont inférieures à la température ambiante. Les interactions magnétiques s'effectuent essentiellement par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans le domaine ordonné la variation de l'aimantation est souvent caractéristique de transitions induites par le champ. Ces propriétés particulières ont conduit d'autres chercheurs à préciser les effets de champs pulsés très intenses^(54 à 60). Récemment nous avons pu établir une loi phénoménologique traduisant les effets de traînage magnétique observés dans ces composés⁽⁴¹⁾.

4-2 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les composés T_3Co avec $T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm cristallisent dans la structure orthorhombique du type cémentite Fe_3C ; leur groupe d'espace est $Pnma$. La maille cristallographique contient douze atomes de terres rares numérotés de 1 à 12 situés sur les sites 4c et 8d de très basse symétrie ; les atomes de cobalt sont dans le site 4c. Sur le tableau 21 nous portons les coordonnées des quatre atomes équivalents du site 4c et celles des huit atomes équivalents du site 8d. Les coordonnées des atomes et les facteurs de température du composé Tb_3Co sont inscrits sur le tableau 22 ; d'un composé à l'autre ces coordonnées diffèrent très peu. Les distances interatomiques dans le composé Tb_3Co sont consignées dans le tableau 23. La structure peut être décrite à l'aide des prismes trigonaux déjà rencontrés dans la structure des composés TNi isotypes de FeB . Les prismes se disposent en couches dans lesquelles l'arrangement est analogue à celui des prismes dans la structure FeB ; les couches s'empilent suivant l'axe \vec{b} et se déduisent les unes des autres au moyen de l'opération $\bar{1}$ (figures 33 et 34). Le composé Ce_3Co n'existe pas ; le composé le plus riche en cérium est $Ce_{24}Co_{11}$ à structure hexagonale comme l'ont montré Cramer et Larson⁽⁴⁸⁾. Nous n'avons pas étudié les alliages avec l'euprium et l'ytterbium. Ces métaux, généralement divalents, ont des propriétés métallurgiques différentes ; les composés à structure cémentite ne doivent pas exister. Sur le tableau 24 nous avons porté les paramètres des mailles des différents composés T_3Co . Les variations de ces paramètres en fonction du numéro atomique de la terre rare alliée suivent la loi de contraction des lanthanides.

4-3 - COMPOSE Gd_3Co ⁽⁶¹⁾

4-3-1 - Résultats expérimentaux

Au-dessus de 240 K l'inverse de la susceptibilité initiale de Gd_3Co suit une loi de Curie Weiss définissant une température de Curie paramagnétique à 150 K. Le moment effectif de $8,1 \mu_B$ par atome de gadolinium déduit de la constante de Curie est en bon accord avec la valeur théorique de l'ion libre Gd^{3+} ($7,94 \mu_B$). Au-dessous de 240 K l'inverse de la susceptibilité

T A B L E A U 21

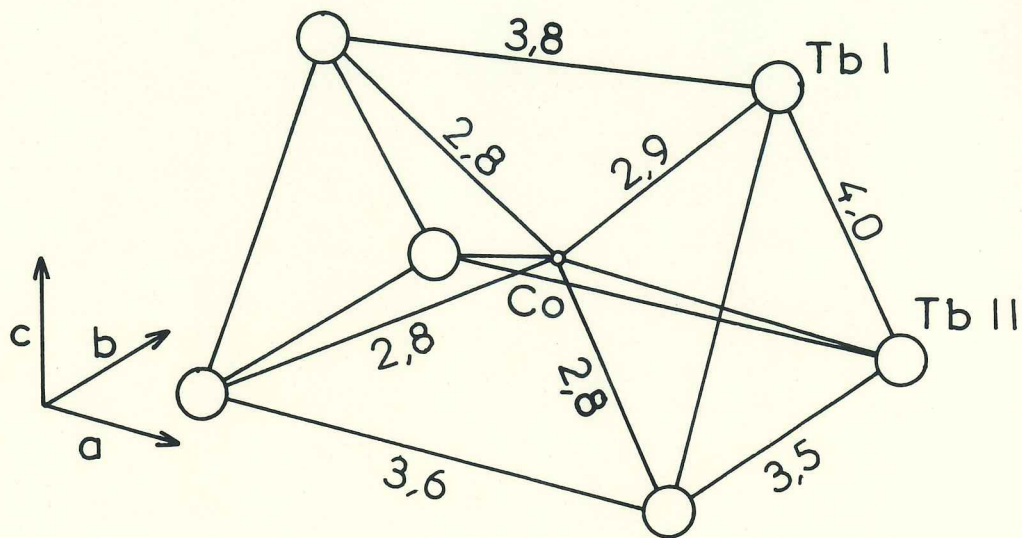
Coordonnées des atomes équivalents des sites 4c et 8d
respectivement de symétrie m et 1

Atomes	Sites	x	y	z
1	4c	x	1/4	z
2	"	-x	-1/4	z
3	"	1/2-x	-1/4	1/2+z
4	"	1/2+x	1/4	1/2-z
5	8d	x	y	z
6	"	-x	-y	-z
7	"	1/2-x	1/2+y	1/2+z
8	"	1/2+x	1/2-y	1/2-z
9	"	x	1/2-y	z
10	"	-x	1/2+y	-z
11	"	1/2-x	-y	1/2+z
12	"	1/2+x	y	1/2-z

T A B L E A U 22

Paramètres de position de Tb₃Co - groupe d'espace Pnma

Atomes	Sites	x	y	z	B(Å) 300 K
Tb(1)	4c	0,033	1/4	0,135	0,5
Tb(2)	8d	0,180	0,064	0,680	0,5
Co	4c	0,391	1/4	0,936	0,8



DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

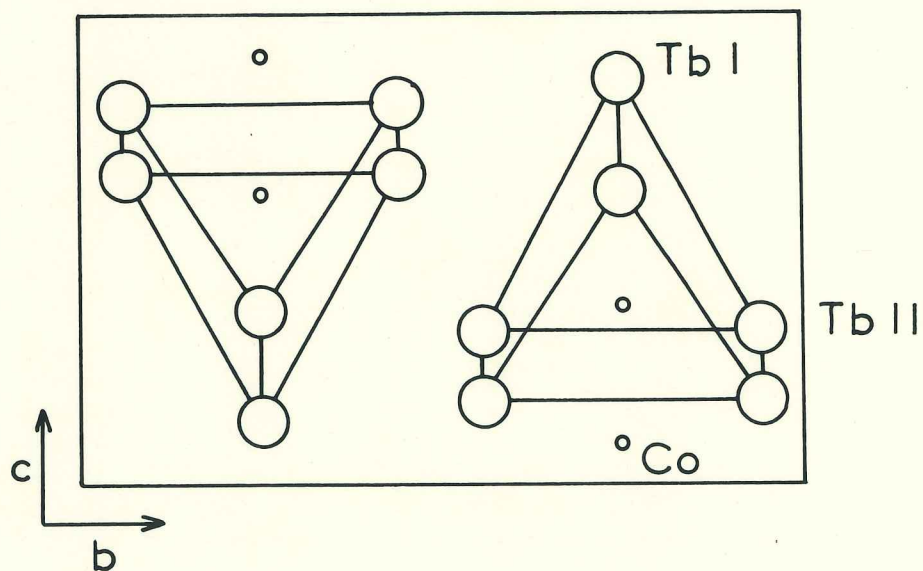


Figure 33 : Tb_3Co - Motif fondamental de la structure cristallographique ; projection de la structure sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

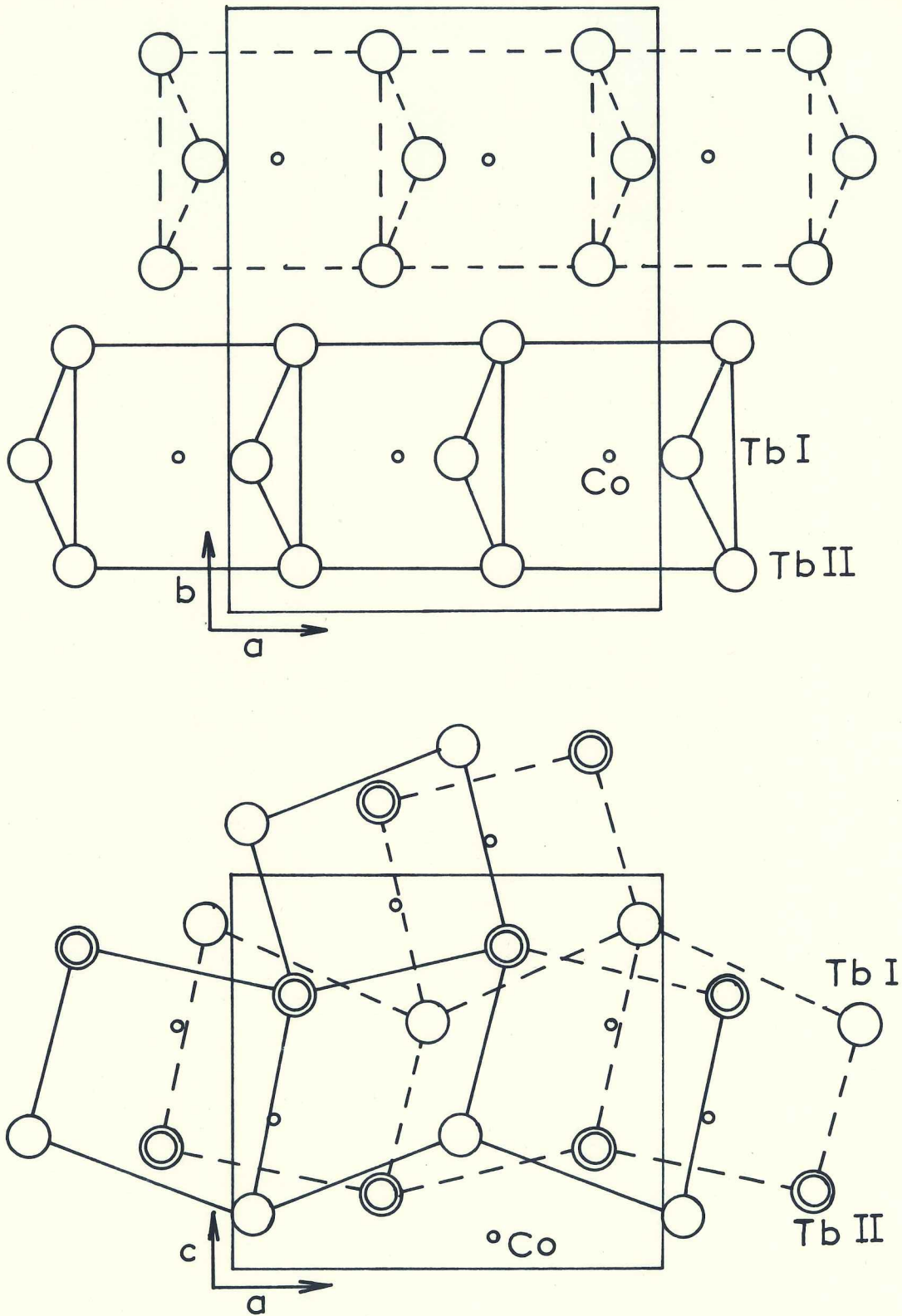


Figure 34 : Tb_3Co - Projection de la structure cristallographique sur les plans (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{a}, \vec{c}) .

initiale s'écarte de la loi de Curie-Weiss, elle présente un minimum à 127 K caractéristique d'une température de Néel.

T A B L E A U 23

Distances interatomiques en Å dans Tb₃Co

Atomes	Voisins	Nombre de voisins	Distance Å
Tb (1)	Tb (1)	2	3,8
Tb (1)	Tb (2)	2	3,5
Tb (1)	Tb (2)	2	3,7
Tb (1)	Tb (2)	2	3,6
Tb (1)	Tb (2)	2	3,6
Tb (1)	Co	1	2,8
Tb (1)	Co	1	2,8
Tb (2)	Tb (2)	2	3,5
Tb (2)	Tb (2)	2	3,6
Tb (2)	Tb (2)	1	3,5
Tb (2)	Tb (2)	1	3,6
Tb (2)	Co	1	2,8
Tb (2)	Co	1	2,8
Co	Co	2	4,2

Au-dessous de T_N , Gd₃Co a un comportement métamagnétique : en champ faible l'aimantation croît d'abord linéairement avec le champ ; au-dessus d'un champ critique elle croît rapidement et tend ensuite à se saturer ; la transition métamagnétique ne présente qu'une faible hystérésis en champ. Nous avons représenté sur la figure 35 les variations de l'aimantation en fonction du champ interne pour différentes températures. L'aimantation à saturation absolue, déduite des courbes d'aimantation aux basses températures, est de $22,0 \pm 0,3 \mu_B$ par formule Gd₃Co.

T A B L E A U 24

Variations des paramètres de la maille
en fonction de la terre rare alliée

Composés	a	b	c
	° Å	° Å	° Å
La ₃ Co	7,28	10,09	6,58
Pr ₃ Co	7,12	9,81	6,43
Nd ₃ Co	7,11	9,76	6,41
Sm ₃ Co	7,06	9,61	6,35
Gd ₃ Co	7,03	9,51	6,30
Tb ₃ Co	6,99	9,43	6,27
Dy ₃ Co	6,97	9,34	6,25
Ho ₃ Co	6,96	9,30	6,20
Er ₃ Co	6,90	9,19	6,19
Tm ₃ Co	6,91	9,12	6,19
Lu ₃ Co	6,88	9,03	6,15
Y ₃ Co	7,01	9,39	6,34

AIMANTATION EN MAGNETONS DE BOHR PAR GADOLINIUM

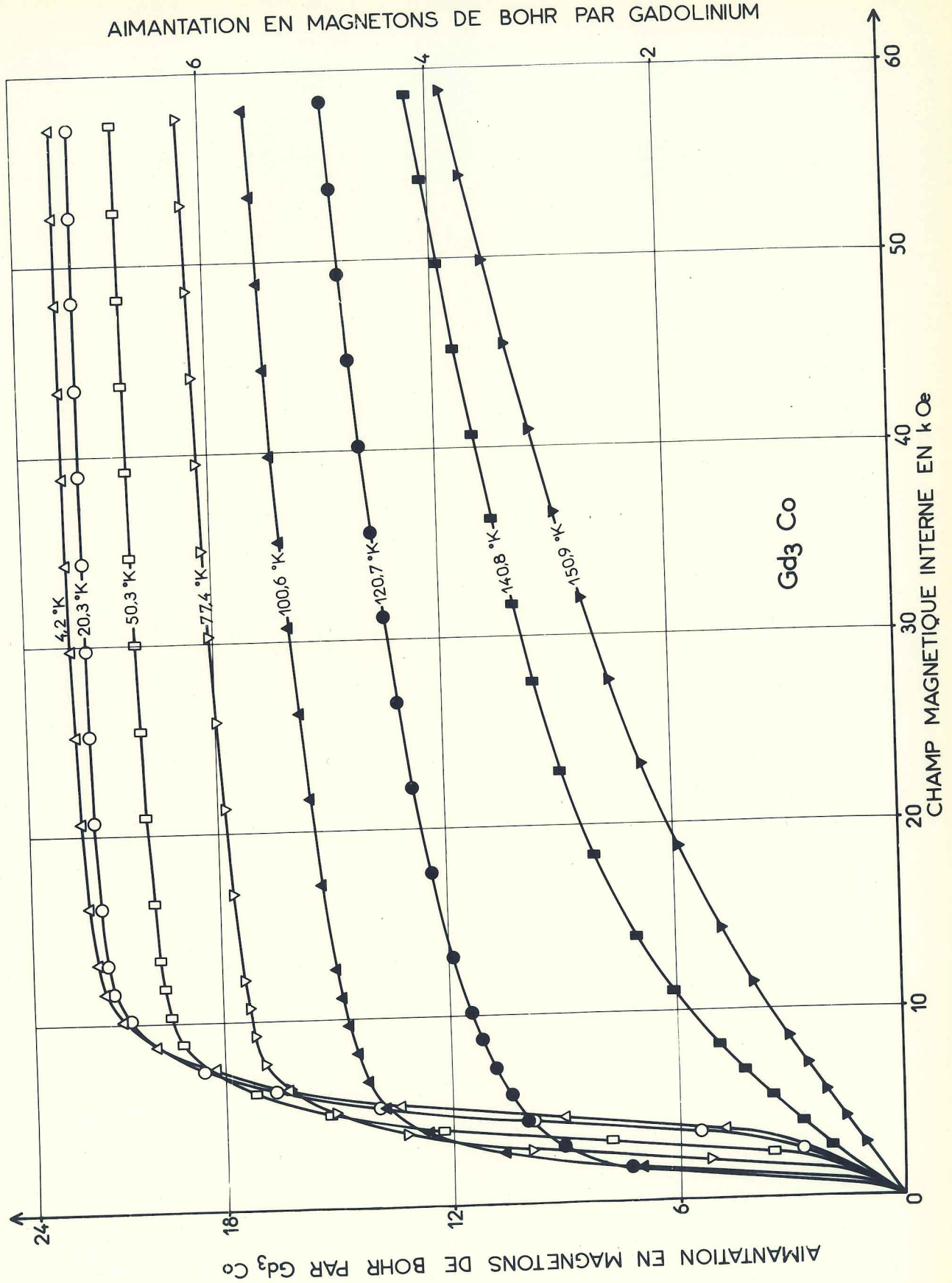


Figure 35 : Gd₃Co - Variations isothermes de l'aimantation.

4-3-2 - Discussion

Les ions Gd^{3+} étant dans un état S leur moment magnétique est peu sensible au champ cristallin ; il a pour valeur celle de l'ion libre ($7 \mu_B$). La forte aimantation induite par le champ résulte de l'alignement des moments des ions et de la polarisation des électrons de conduction par les couches 4f. Cette polarisation peut également donner lieu à une faible contribution de la bande 3d du cobalt car le composé Y_3Co présente un fort paramagnétisme de Pauli ($\chi = 2.10^{-6}$ u.e.m./g).

Nous avons interprété le métamagnétisme de Gd_3Co à l'aide du modèle proposé par Néel^(38,39,40). Nous considérons comme seuls atomes magnétiques, les atomes de gadolinium et nous les divisons en deux sous-réseaux équivalents couplés antiferromagnétiquement. Soient W le coefficient de champ moléculaire entre les deux sous-réseaux, W' celui d'un même sous-réseau et $M/2$ l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau. Néel a montré qu'une compétition entre l'énergie due au champ extérieur, l'énergie d'échange et l'énergie magnétocristalline conduit à des transitions métamagnétiques. Lorsque la valeur maximale de l'énergie d'anisotropie est supérieure à l'énergie d'échange entre les sous-réseaux, on peut passer directement d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique, par application d'un champ parallèle à l'axe d'anisotropie. Avec un échantillon polycristallin, la transition est moins brusque en raison de l'orientation au hasard des différents cristallites par rapport au champ appliqué.

Le champ de transition H_+ est donné dans notre hypothèse par la relation :

$$H_+ = \frac{WM}{2} .$$

On détermine, à partir des valeurs de H_+ et de l'aimantation spontanée, le coefficient de champ moléculaire W entre les deux sous réseaux ; à 4,2 K, il est de 5, l'aimantation étant exprimée par cm^3 . Lorsque l'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'écrit en première approximation $E_A = K \sin^2\theta$, la susceptibilité initiale s'exprime par :

$$X_i = \frac{3}{2} \frac{1}{W(1 + \frac{2K}{WM^2})}$$

La connaissance de W nous permet de déterminer l'énergie d'anisotropie magnétocristalline K qui vaut $5,1 \cdot 10^6$ ergs/cm³ à 4,2 K. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle déjà mesurée sur le gadolinium métallique⁽⁶²⁾ à 4,2 K ($1,0 \cdot 10^6$ ergs/cm³).

Nous avons déterminé l'ordre de grandeur du coefficient de champ moléculaire W' dans un même sous-réseau, à partir de la température de Néel du composé. Il vaut 650, le rapport W'/W est ainsi très élevé comme nous l'avons admis. Le modèle simple considéré rend donc compte du processus d'aimantation observé.

4-4 - COMPOSE Er₃Co⁽⁶³⁾

4-4-1 - Propriétés magnétiques

Au-dessus de 80 K, l'inverse de la susceptibilité de Er₃Co suit une loi de Curie-Weiss qui définit une température de Curie paramagnétique de 20 K. Le moment effectif déduit de la constante de Curie est de $9,4 \mu_B$ par atome d'erbium ; il est en bon accord avec celui de l'ion libre Er³⁺ ($9,6 \mu_B$). Au-dessous de 7 K Er₃Co présente une forte aimantation spontanée ; son comportement est ferromagnétique. La température de Curie $T_c = 7$ K est définie à partir de la variation thermique de l'aimantation sous 100 Oe (figure 36). A 4,2 K la saturation n'est pas encore atteinte sous 57 kOe (figure 36) ; l'aimantation vaut $6,0 \mu_B$ par atome d'erbium.

4-4-2 - Structure magnétique

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction neutronique à 4,2 K et à 300 K (figure 37). La longueur d'onde des neutrons utilisés est de $1,11 \text{ \AA}$. Les raies de diffraction observées à 300 K s'interprètent par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. En particulier les règles d'extinction du groupe d'espace cristallographique Pnma sont respectées : les raies $hk0$ avec $h = 2n+1$ et $0kl$ avec $k+l = 2n+1$ sont nulles. Un facteur de confiance de 8,3 % entre les intensités calculées et celles observées (tableau 25) a été obtenu en prenant les paramètres de position donnés précédemment pour Tb₃Co.

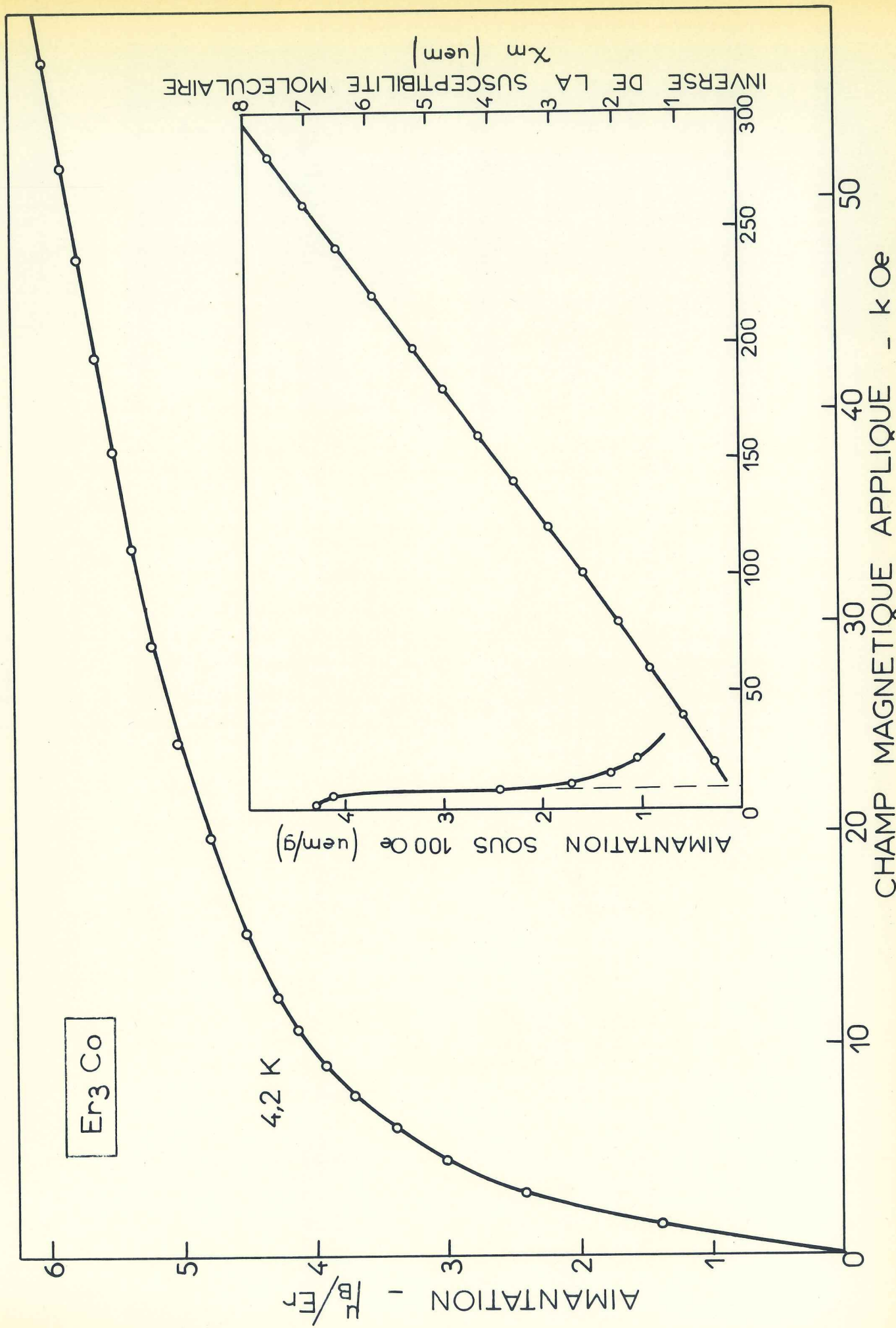


Figure 36 : Er₃Co - Courbe d'aimantation à 4,2 K ; variation thermique de l'inverse de la susceptibilité et de l'aimantation sous 100 Oe.

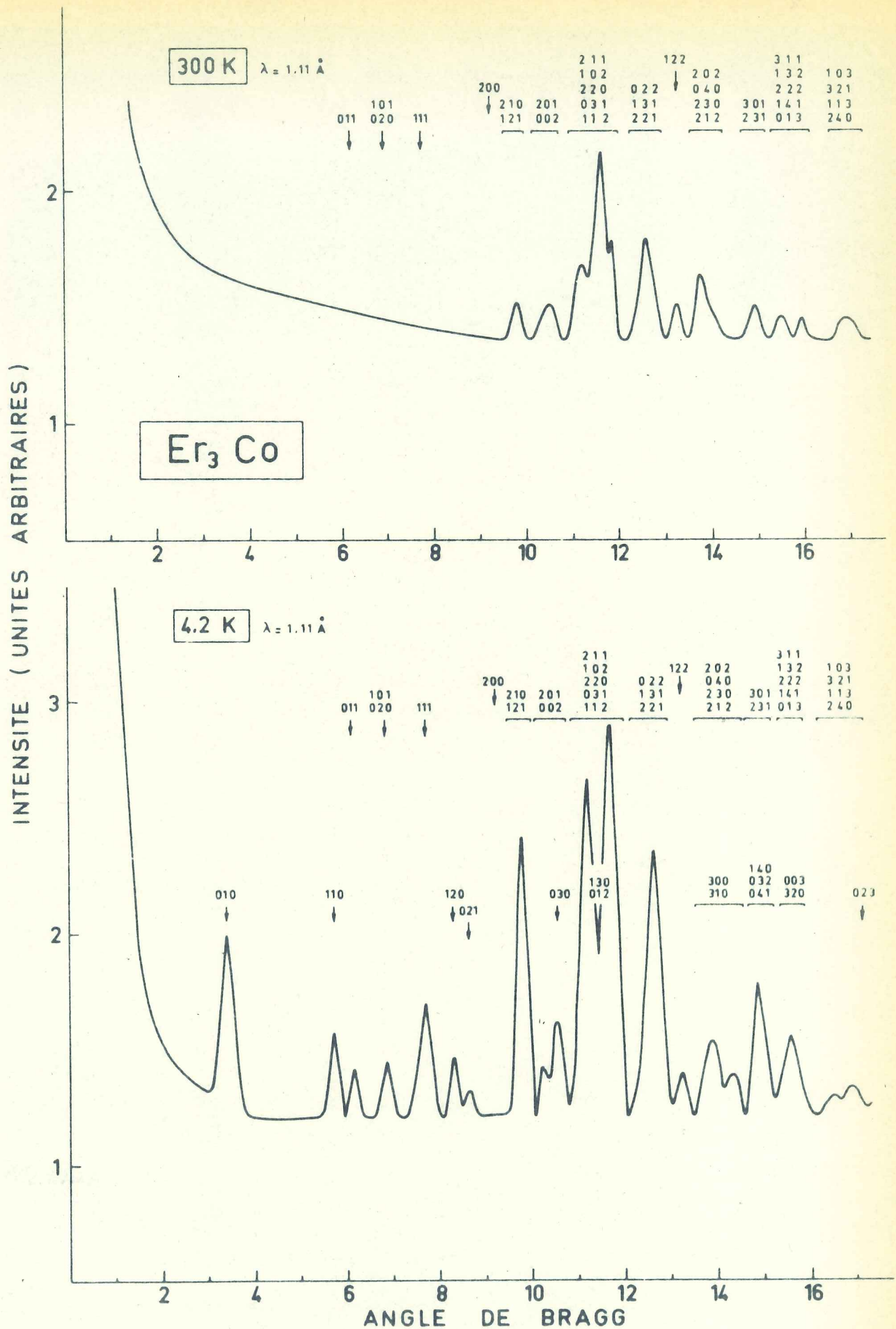


Figure 37 : Er₃Co - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K et 300 K.

T A B L E A U 25

Er₃CoIntensités calculées et observées - $\lambda_n = 1,11 \text{ \AA}$

h k l	θ	300 K		4,2 K		
		$I_{N_{cal}}$	I_{obs}	$I_{M_{cal}}$	$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}
0 1 0	3,46	0		21,1	21,1	23,0
1 0 0	4,61	0		0	0	
0 0 1	5,14	0		0	0	
1 1 0	5,77	0		26,3	26,3	32,9
0 1 1	6,20	0,3	n.o.	20,4	20,7	17,8
1 0 1	6,92	0,2	0,2	18,0	18,0	22,1
0 2 0	6,94	0,0		0		
1 1 1	7,74	0,2	n.o.	96,8	97,0	98,8
1 2 0	8,34	0		71,7	71,7	51,9
0 2 1	8,65	0		20,2	20,2	19,1
2 0 0	9,25	3,7	n.o.	0,2	4,0	n.o.
1 2 1	9,82	41,4	66,6	105,1	191,3	309,7
2 1 0	9,89	25,2		86,2		
0 0 2	10,33	19,4	55,8	69,0	146,9	203,8
0 3 0	10,44	0		0,9		
2 0 1	10,61	36,4		77,0		
0 1 2	10,91	0	655,3	9,8	1150,1	1821,6
2 1 1	11,17	100,0		300,3		
1 0 2	11,34	94,3		241,7		
1 3 0	11,43	0		2,0		
2 2 0	11,60	102,8		132,4		
0 3 1	11,66	214,8		80,9		
1 1 2	11,87	143,4		383,0		
0 2 2	12,49	34,5	279,5	72,6	434,1	724,3
1 3 1	12,57	107,3		87,7		
2 2 1	12,72	137,7		273,8		
1 2 2	13,34	55,7	57,1	11,2	69,2	81,7
2 0 2	13,94	13,3	137,0	28,1	160,4	302,7
3 0 0	13,96	0		0		
0 4 0	13,98	20,4		0		
2 3 0	14,02	68,4		17,6		
2 1 2	14,38	34,9		23,4		
3 1 0	14,40	0		91,3		
1 4 0	14,75	0	116,6	88,3	274,3	396,7
0 3 2	14,77	0		1,1		
3 0 1	14,92	105,1		150,6		
0 4 1	14,93	0		25,2		
2 3 1	14,97	11,5	9,1			
3 1 1	15,33	31,8	103,4	63,4	264,7	372,1
1 3 2	15,51	11,9		21,5		
0 0 3	15,61	0		0		
2 2 2	15,64	29,4		78,8		
3 2 0	15,65	0		2,7		
1 4 1	15,66	20,8		75,1		
0 1 3	16,01	9,5		23,2		
1 0 3	16,31	0,0	76,8	0,8	195,8	277,0
3 2 1	16,52	2,9		79,3		
1 1 3	16,69	37,6		38,9		
2 4 0	16,87	36,3		76,8		
0 2 3	17,15	0		0		

R = 8,3 %

R = 7,4 %

A 4,2 K le diagramme diffère du précédent par un ensemble de raies nouvelles indexées dans la maille cristallographique et par une forte augmentation des raies nucléaires. Les règles d'extinction du groupe d'espace cristallographique ne sont plus respectées. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 l'ensemble de raies nouvelles est caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments. L'augmentation des raies nucléaires doit être associée à la forte composante ferromagnétique. L'arrangement des douze moments magnétiques de la maille est donc complexe. Pour faciliter l'interprétation du diagramme de diffraction neutronique nous avons utilisé la théorie des groupes selon la méthode proposée par Bertaut⁽³²⁾ pour classer les différentes configurations possibles des moments. Si l'on suppose que l'énergie magnétique est du second ordre, l'arrangement des moments doit être représenté par les vecteurs de base d'une seule représentation irréductible Γ_j du groupe Pnma associé au vecteur $\vec{q} = 0$. Les représentations irréductibles sont unidimensionnelles, le groupe étant abélien. Les vecteurs de base associés à ces représentations (tableau 14) sont formés à partir des combinaisons linéaires des moments des atomes du site 4c et du site 8d définies dans le tableau 26.

La coexistence d'un arrangement ferromagnétique et d'un arrangement antiferromagnétique ne s'observe que dans les structures magnétiques associées aux représentations Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 . La forte intensité de la raie 010 se s'interprète que par une forte composante antiferromagnétique V_{5z} . Seule la configuration associée à la représentation Γ_4 peut alors rendre compte des intensités observées. La structure magnétique, décrite à l'aide des vecteurs de base F_y , V_{7x} , V_{1y} et V_{5z} , n'est ni colinéaire ni coplanaire. Elle appartient au groupe d'espace magnétique Pn'ma'. Les moments des atomes d'erbium dans chacun des sites cristallographiques sont caractérisés par leur grandeur M_{4c} et M_{8d} et par leurs cosinus directeurs. A 4,2 K, en prenant un moment nul sur les atomes de cobalt, un facteur de confiance de 7,4 % a été obtenu avec le même moment sur les atomes d'erbium des deux sites :
 $M_{4c} = M_{8d} = 6,0 \pm 0,5 \mu_B$ et avec $\alpha_y^{4c} = 1$, $\alpha_x^{8d} = 0,28 \pm 0,01$,
 $\alpha_y^{8d} = 0,80 \pm 0,01$ et $\alpha_z^{8d} = -0,52 \pm 0,01$. Sur la figure 38 nous représentons les projections de la structure sur les plan (\vec{a}, \vec{b})

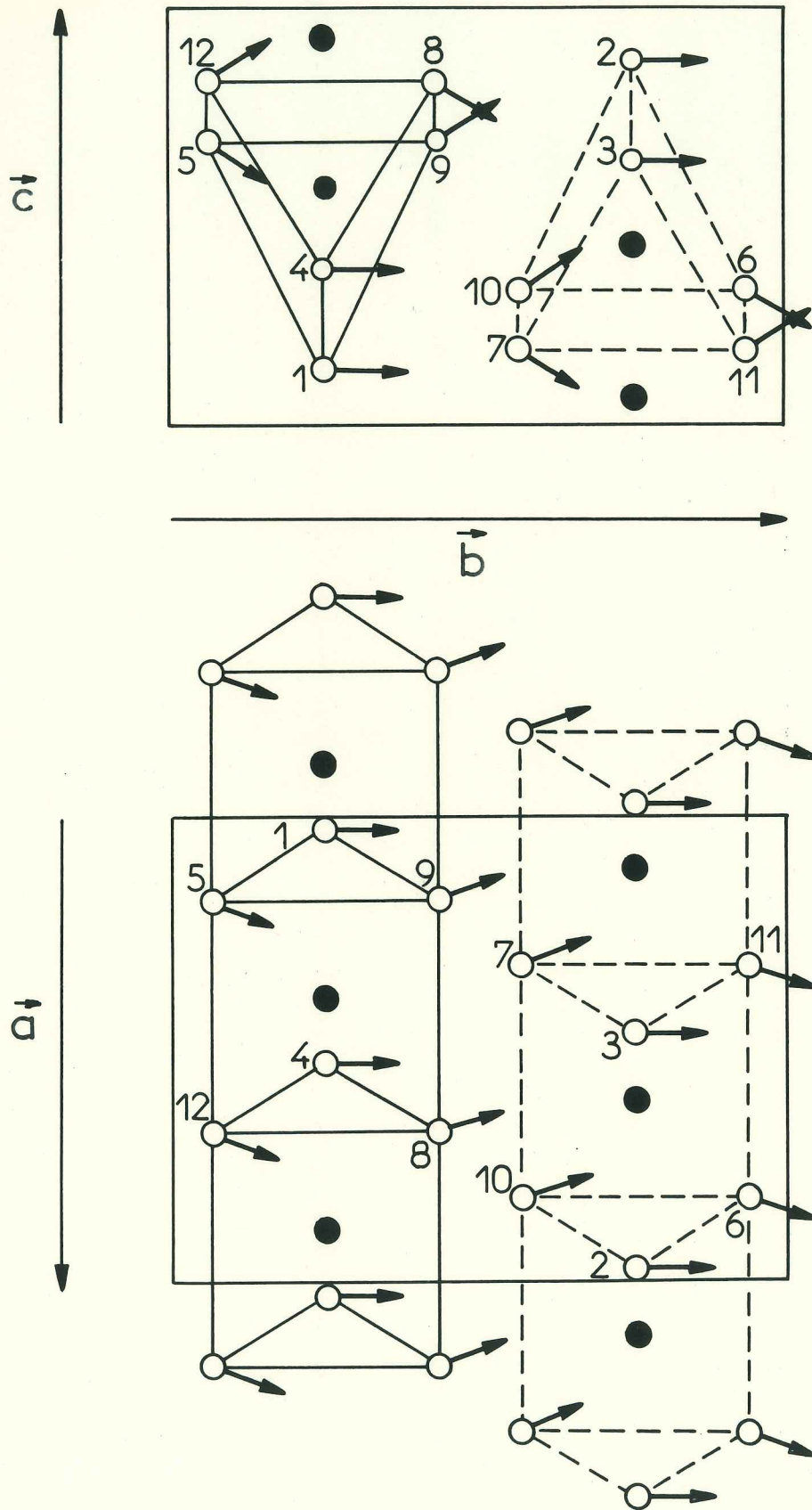
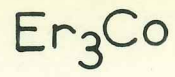


Figure 38 : Er_3Co - Projections de la structure magnétique sur les plans (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{b}, \vec{c}) .

T A B L E A U 26

Combinaisons linéaires des moments définissant les
vecteurs de base associés aux représentations du
groupe Pnma associé au vecteur $\vec{q} = 0$

$$\vec{F} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4$$

$$\vec{G} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4$$

$$\vec{C} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 - \vec{M}_3 - \vec{M}_4$$

$$\vec{A} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 - \vec{M}_3 + \vec{M}_4$$

$$\vec{V}_1 = \vec{M}_5 + \vec{M}_6 + \vec{M}_7 + \vec{M}_8 + \vec{M}_9 + \vec{M}_{10} + \vec{M}_{11} + \vec{M}_{12}$$

$$\vec{V}_2 = \vec{M}_5 - \vec{M}_6 + \vec{M}_7 - \vec{M}_8 + \vec{M}_9 - \vec{M}_{10} + \vec{M}_{11} - \vec{M}_{12}$$

$$\vec{V}_3 = \vec{M}_5 + \vec{M}_6 - \vec{M}_7 - \vec{M}_8 + \vec{M}_9 + \vec{M}_{10} - \vec{M}_{11} - \vec{M}_{12}$$

$$\vec{V}_4 = \vec{M}_5 - \vec{M}_6 - \vec{M}_7 + \vec{M}_8 + \vec{M}_9 - \vec{M}_{10} - \vec{M}_{11} + \vec{M}_{12}$$

$$\vec{V}_5 = \vec{M}_5 + \vec{M}_6 + \vec{M}_7 + \vec{M}_8 - \vec{M}_9 - \vec{M}_{10} - \vec{M}_{11} - \vec{M}_{12}$$

$$\vec{V}_6 = \vec{M}_5 - \vec{M}_6 + \vec{M}_7 - \vec{M}_8 - \vec{M}_9 + \vec{M}_{10} - \vec{M}_{11} + \vec{M}_{12}$$

$$\vec{V}_7 = \vec{M}_5 + \vec{M}_6 - \vec{M}_7 - \vec{M}_8 - \vec{M}_9 - \vec{M}_{10} + \vec{M}_{11} + \vec{M}_{12}$$

$$\vec{V}_8 = \vec{M}_5 - \vec{M}_6 - \vec{M}_7 + \vec{M}_8 - \vec{M}_9 + \vec{M}_{10} + \vec{M}_{11} - \vec{M}_{12}$$

et (\vec{b}, \vec{c}) . La structure ainsi décrite rend compte du comportement ferromagnétique observé sur ce composé. Dans la maille magnétique la résultante des moments n'est pas nulle, elle est parallèle à l'axe \vec{b} , il lui correspond une aimantation moyenne à 4,2 K $M = \frac{6,0}{2} (1 + 0,80) = 5,4 \mu_B$ par atome.

4-5 - COMPOSE Tb₃Co

4-5-1 - Propriétés magnétiques

Au-dessous de 160 K l'inverse de la susceptibilité initiale d'un échantillon polycristallin de Tb₃Co suit une loi de Curie-Weiss définissant une température de Curie paramagnétique de 85 K. Le moment effectif déduit de la constante de Curie est de 10,1 μ_B par atome de terbium ; il est en bon accord avec la valeur de l'ion libre Tb³⁺ (9,7 μ_B).

Sur la figure 39, nous avons représenté la variation thermique de l'aimantation dans un champ faible de 50 Oe. L'échantillon refroidi hors du champ présente à 4,2 K une faible aimantation qui croît rapidement avec la température à partir de $T_{+1} = 37$ K ; entre 45 et 65 le composé présente une forte aimantation spontanée correspondant à un comportement ferromagnétique. A $T_{+} = 72$ K l'aimantation en champ faible décroît brusquement ; la transition présente une hystérésis en température de 1,5 K. Au-dessus de 77 K l'aimantation croît de nouveau et passe par un maximum caractéristique de la température de Néel $T_N = 82$ K. Nous mettons ainsi en évidence quatre domaines de températures dans lesquels le composé a des comportements magnétiques différents. L'échantillon refroidi sous un champ de 50 Oe conserve à basse température l'aimantation atteinte à T_{+1} .

Sur la figure 40 nous avons représenté les courbes de première aimantation caractéristiques de chacun de ces domaines. A 4,2 K (zone I) la courbe de première aimantation croît d'abord linéairement ; à partir d'un champ seuil d'environ 10 kOe, l'aimantation croît plus rapidement mais n'est pas encore saturée sous 80 kOe, sa valeur n'est alors que de 6,0 μ_B par atome de terbium. Le cycle d'hystérésis est large ; le champ coercitif est de 18,2 kOe. A 50 K (zone II) Tb₃Co présente une forte aimanta-

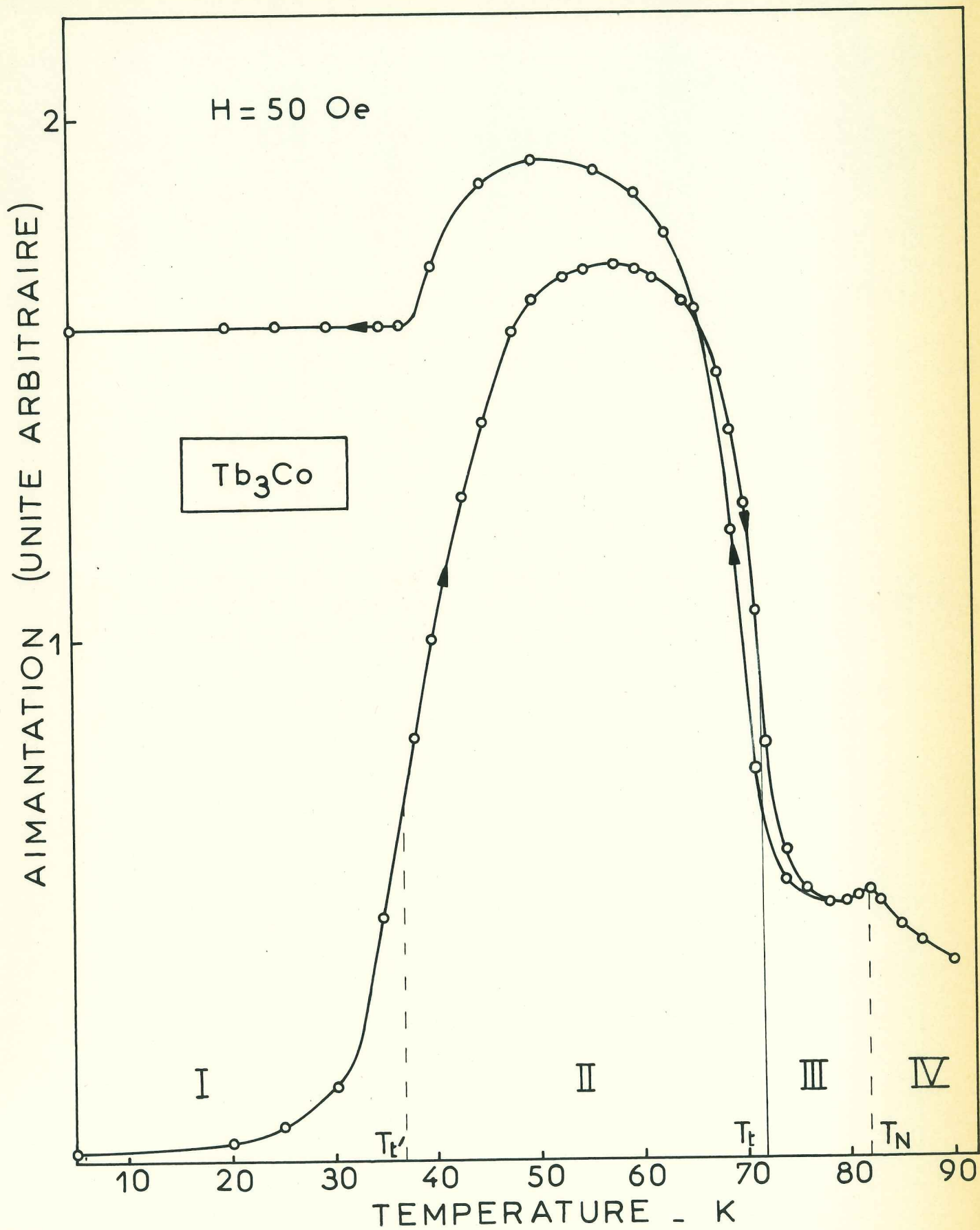
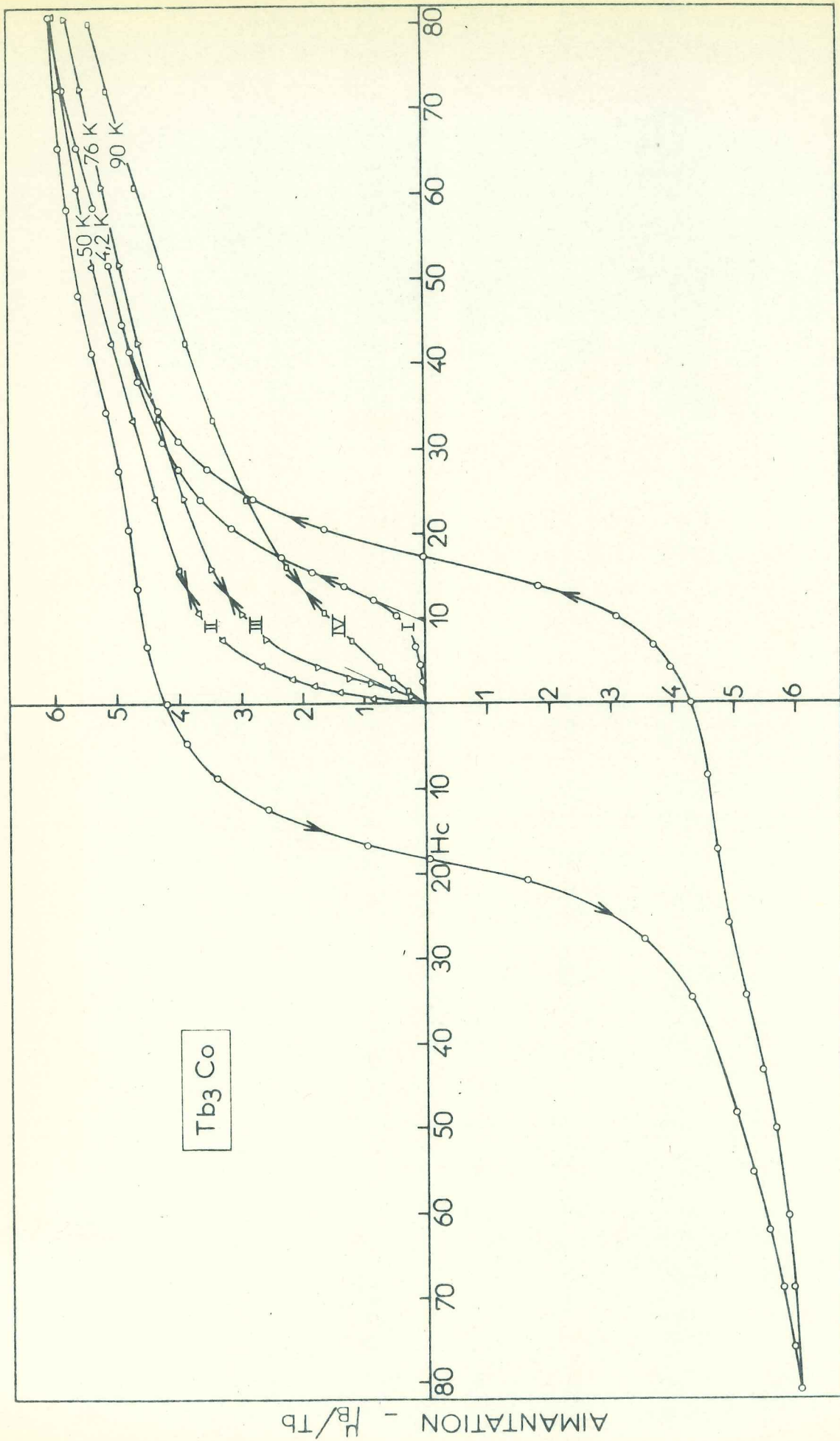


Figure 39 : Tb₃Co - Variation thermique de l'aimantation sous 50 Oe.



CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE - kOe

Figure 40 : Tb₃Co - Cycle d'hystérésis à 4,2 K ; courbes d'aimantation à 50 K, 76 K et 90 K.

tion spontanée ; le composé est ferromagnétique. La susceptibilité initiale maximum est égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant ; les parois de Bloch entre domaines se déplacent librement sous l'action du champ. A 75 K (zone III) la courbe d'aimantation présente une nouvelle transition en champ, cependant la susceptibilité initiale est beaucoup plus élevée qu'à 4,2 K. Enfin à 90 K (zone IV) le composé est paramagnétique.

Les processus d'aimantation dépendent de l'effet du champ sur l'arrangement macroscopique des domaines et sur la structure magnétique. La chaleur spécifique, liée à la variation de l'entropie est surtout sensible aux effets microscopiques. Sur la figure 41 nous comparons la variation thermique de la chaleur spécifique des composés Tb_3Co et La_3Co entre 20 K et 95 K. La_3Co comme Y_3Co présente à toute température un paramagnétisme de Pauli. La variation de la chaleur spécifique de La_3Co est monotone. Aux erreurs d'expérience près nous pouvons confondre la chaleur spécifique à volume constant C_V avec la chaleur spécifique mesurée à pression constante C_p . Dans le domaine de température considéré la contribution électronique est négligeable devant la contribution du réseau. En utilisant la fonction de Debye nous déduisons pour chaque température la température de Debye correspondante : $C_{Réseau}(T) = f_D(\theta_D/T)$; la valeur moyenne ainsi déterminée est $\theta_D = 145 \pm 5$ K. Comme dans les terres rares métalliques la diminution de la maille du réseau due à la contraction des lanthanides augmente la température de Debye de Tb_3Co . En première approximation nous calculons cette augmentation à partir des températures de Debye du lanthane (135 K) et du terbium métallique (158 K) : $\theta_D^{Tb_3Co} = \theta_D^{La_3Co} \cdot \theta_D^{Tb}/\theta_D^{La} = 170 \pm 5$ K. Sur la figure 41 nous avons reporté la contribution du réseau à la chaleur spécifique de Tb_3Co . La différence entre la chaleur spécifique mesurée et celle due au réseau correspond à la contribution magnétique. Le maximum à 81 K correspond à la température d'ordre. Le pic plus aigu observé à 71 K correspond à l'apparition de l'aimantation spontanée. La température T_+ correspond donc à une transition du premier ordre entre deux phases magnétiques ordonnées. A la température de transition $T_+, = 37$ K ne correspond aucune anomalie de chaleur spécifique. L'entropie magnétique calculée à 95 K ne vaut que $3R \log 5,7$ par molécule gramme de Tb_3Co , alors que l'entropie correspondant au multiplet de l'ion libre est $3R \log 13$.

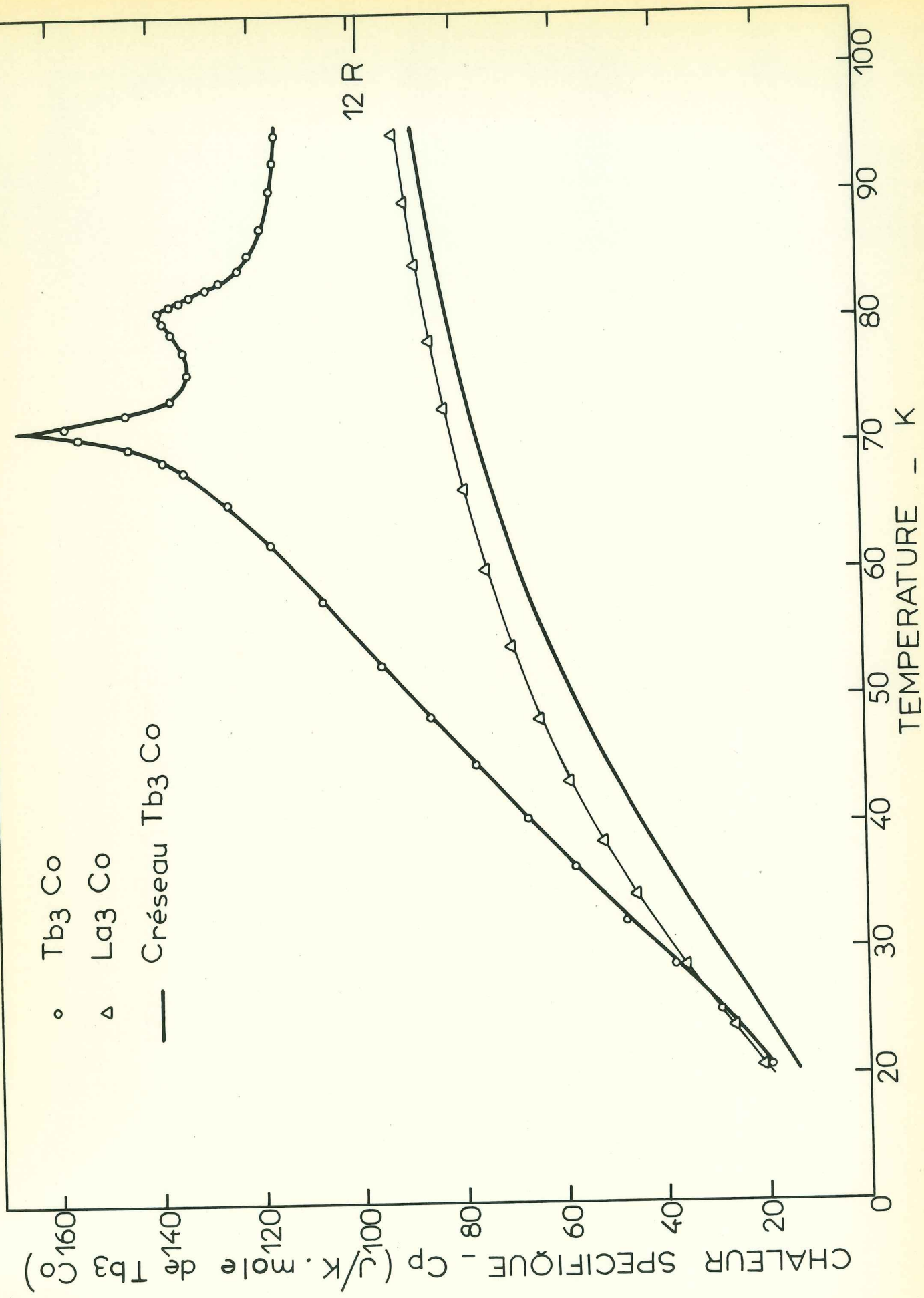


Figure 41 : Comparaison entre la chaleur spécifique de Tb_3Co et de La_3Co .

4-5-2 - Etude par diffraction neutronique

a - Structure ferromagnétique

Sur la figure 42 nous avons représenté les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K, 50 K et 300 K. La longueur d'onde des neutrons est de 1,12 Å. A 300 K le diagramme de diffraction s'interprète par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. Un facteur de confiance de 5,7 % a été obtenu (tableau 27).

A 50 K et 4,2 K les diagrammes sont identiques et doivent par conséquent s'interpréter à l'aide de la même structure ferromagnétique. Ces diagrammes sont caractérisés par un ensemble de raies nouvelles s'indexant dans la maille cristallographique et par une forte augmentation des raies nucléaires. Les règles d'extinction du groupe cristallographique Pnma ne sont plus respectées. L'ensemble des raies nouvelles est caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments ; l'augmentation des raies nucléaires est essentiellement due à la forte composante ferromagnétique. Comme dans Er_3Co l'arrangement des douze moments magnétiques de la maille est complexe.

La théorie des groupes nous a montré que la structure magnétique peut être décrite à l'aide des vecteurs de base appartenant à la même représentation Γ_j du groupe Pnma associé au vecteur $\vec{q} = 0$ (tableaux 14 et 26).

Comme dans Er_3Co la coexistence de composantes ferromagnétiques et antiferromagnétiques n'existe que dans les représentations Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 . La forte intensité des raies 001, 110, 021 et 120 s'interprète par des composantes antiferromagnétiques de type V_{3x} et V_{5y} pour le site 8d et $-C_x$ pour le site 4c. Seule la configuration associée à la représentation Γ_2 peut rendre compte de ces intensités observées. La structure magnétique n'est ni colinéaire ni coplanaire ; elle est décrite à l'aide des vecteurs de base $-C_x$ et F_z pour le site 4c et V_{3x} , V_{5y} et V_{1z} pour le site 8d. Elle appartient au groupe d'espace Pn'm'a. Les moments des atomes de terbium dans chacun des sites cristallographiques sont caractérisés par leur grandeur M_{4c} et M_{8d} et par leurs cosinus directeurs. Les valeurs correspondantes pour les

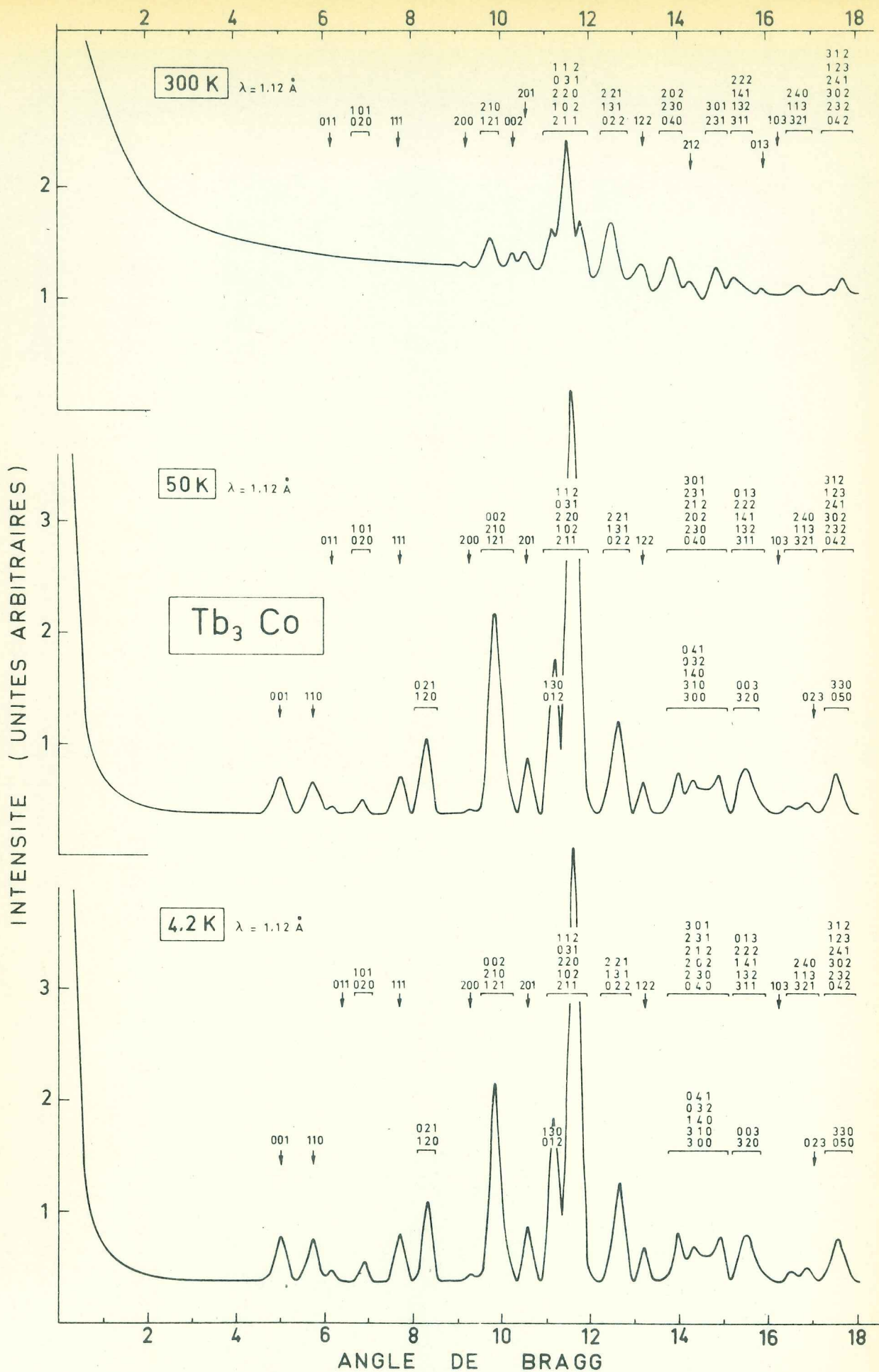


Figure 42 : Tb_3Co - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K, 50 K et 300 K.

TABLEAU 27

Tb_3Co
 Intensités calculées et observées - $\lambda_n = 1,12 \text{ \AA}$

h k l	θ	300 K		50 K			4,2 K			
		$I_{N_{cal}}$	$I_{N_{obs}}$	$I_{M_{cal}}$	$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}	$I_{M_{cal}}$	$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}	
0 1 0	3,41	0								
1 0 0	4,59	0								
0 0 1	5,13	0		48,7	48,7	47,1	51,2	51,2	52,5	
1 1 0	5,73	0		34,2	52,9	55,5	36,0	56,0	73,5	
0 1 1	6,17	0,1	n.o.	18,6			20,0			
0 2 0	6,84	0,0	n.o.	8,9	29,7	27,4	9,9	32,2	38,9	
1 0 1	6,89	0,2	n.o.	20,6			22,1			
1 1 1	7,70	0,8	n.o.	135,1	135,9	90,3	141,6	142,4	108,9	
1 2 0	8,25	0		168,6	191,4	195,2	198,3	201,3	201,9	
0 2 1	8,56	0		2,8			3,0			
2 0 0	9,21	5,0	3,2	13,6	711,2	803,4	14,9	738,7	809,5	
1 2 1	9,73	34,2	58,7	378,2			394,1			
2 1 0	9,84	22,1		235,7			246,0			
0 3 0	10,29	0		0			0			
0 0 2	10,30	21,2	22,6	0,0			0,0			
2 0 1	10,57	29,4	37,7	136,7	166,7	201,6	144,6	174,6	204,3	
0 1 2	10,86	0		14,2	2939,7	3067,9	15,0	3043,2	3071,1	
2 1 1	11,12	93,8		510,7			532,7			
1 3 0	11,29	0		100,0			105,1			
1 0 2	11,30	87,8	615,4	59,3			62,2			
2 2 0	11,51	101,6		573,3			597,9			
0 3 1	11,52	200,9		910,0			952,0			
1 1 2	11,81	122,8		149,9			156,0			
0 2 2	12,40	35,2		2,0			2,1			
1 3 1	12,43	97,2	277,6	203,4	809,4	798,6	213,2	834,2	838,8	
2 2 1	12,63	135,5		327,1			342,0			
1 2 2	13,25	50,5	53,2	174,2	226,6	215,3	183,7	236,1	219,1	
0 4 0	13,78	25,2		66,7	1222,4	1188,8	68,9	1272,6	1292,4	
2 3 0	13,88	54,0	92,8	117,4			124,5			
2 0 2	13,89	13,6	91,1	52,2			55,0			
3 0 0	13,90	0		0			0			
2 1 2	14,32	36,1	17,4	158,8			167,0			
3 1 0	14,33	0		143,3			150,7			
1 4 0	14,55	0		5,5			5,7			
0 3 2	14,64	0		161,0	169,2					
0 4 1	14,74	0		14,5	15,3					
2 3 1	14,83	13,5		50,1	54,0					
3 0 1	14,85	88,9	102,4	86,2	210,9	220,3				
3 1 1	15,26	33,0		98,0	828,6	777,3	101,9	861,3	781,6	
1 3 2	15,37	13,3	100,3	93,6			62,8			65,2
1 4 1	15,47	15,2		78,5			81,1			
2 2 2	15,54	38,8		226,2			237,5			
3 2 0	15,55	0		8,0			8,4			
0 0 3	15,55	0		90,6			95,3			
0 1 3	15,94	8,6	16,0	150,5			157,9			
1 0 3	16,25	0,7	n.o.	0,3	1,1	n.o.	0,4	1,3	n.o.	
3 2 1	16,42	2,2	n.o.	60,1	289,5	227,1	63,7	299,8	289,3	
1 1 3	16,62	32,1	58,5	37,2			39,2			
2 4 0	16,68	26,4	64,6	127,5			132,2			
0 2 3	17,06	0		0,4			0,4			
0 5 0	17,32	0		0	738,9	695,9	0	763,4	725,2	
0 4 2	17,33	1,8		22,1			23,3			
2 3 2	17,41	19,6		138,9			146,2			
3 3 0	17,42	0		3,3			3,5			
3 0 2	17,42	1,2	199,2	197,8			32,6			33,7
2 4 1	17,49	20,1		103,6			108,2			
1 2 3	17,71	152,4		148,1			154,5			
3 1 2	17,78	0,1		78,6			82,3			

R = 5,7 %

R = 5,2 %

R = 4,1 %

atomes 1 et 5 et le facteur de confiance, obtenu en prenant un moment nul sur les atomes de cobalt sont portés dans le tableau 28.

T A B L E A U 28

Facteurs de confiance et moments magnétiques des atomes 1 et 5 dans Tb_3Co à 4,2 K et 50 K ($\Delta M = \pm 0,5 \mu_B$ et $\Delta\alpha = \pm 0,01$)

T	R(%)	$M_{4c}(\mu_B)$	α_x^{4c}	α_z^{4c}	$M_{8d}(\mu_B)$	α_x^{8d}	α_y^{8d}	α_z^{8d}
4,2 K	4,1	8,8	- 0,44	0,90	8,8	0,31	0,44	0,84
50 K	6,2	8,5	- 0,43	0,90	8,5	0,32	0,43	0,84

Sur la figure 43 nous représentons les projections de la structure sur les plans (\vec{a}, \vec{c}) et (\vec{b}, \vec{c}) . Dans la maille magnétique la résultante des moments n'est pas nulle ; elle est parallèle à l'axe \vec{c} , il lui correspondant une aimantation moyenne à 4,2 K $M = \frac{8,7}{2}(0,90 + 0,84) = 7,6 \mu_B$ par atome. Dans les zones I et II la structure magnétique est identique.

b - Structure magnétique haute température de Tb_3Co

Nous avons enregistré un diagramme de diffraction neutronique de Tb_3Co à 77 K. Ce diagramme ne diffère de celui enregistré à 300 K que par une légère augmentation du fond continu vers $\theta = 1^\circ$. L'intensité des raies de diffraction étant proportionnelle au carré de l'aimantation, la contribution magnétique à une température aussi proche de la température d'ordre est trop faible pour que la détermination de la structure magnétique soit possible.

Le remplacement d'atomes de cobalt par des atomes de nickel nous a permis d'élargir le domaine de stabilité de la phase magnétique considérée. Sur la figure 44 nous avons porté la variation thermique de l'aimantation sous 50 Oe du composé $Tb_3Ni_{0,25}Co_{0,75}$. Cette variation identique à celle observée dans

Tb₃Co

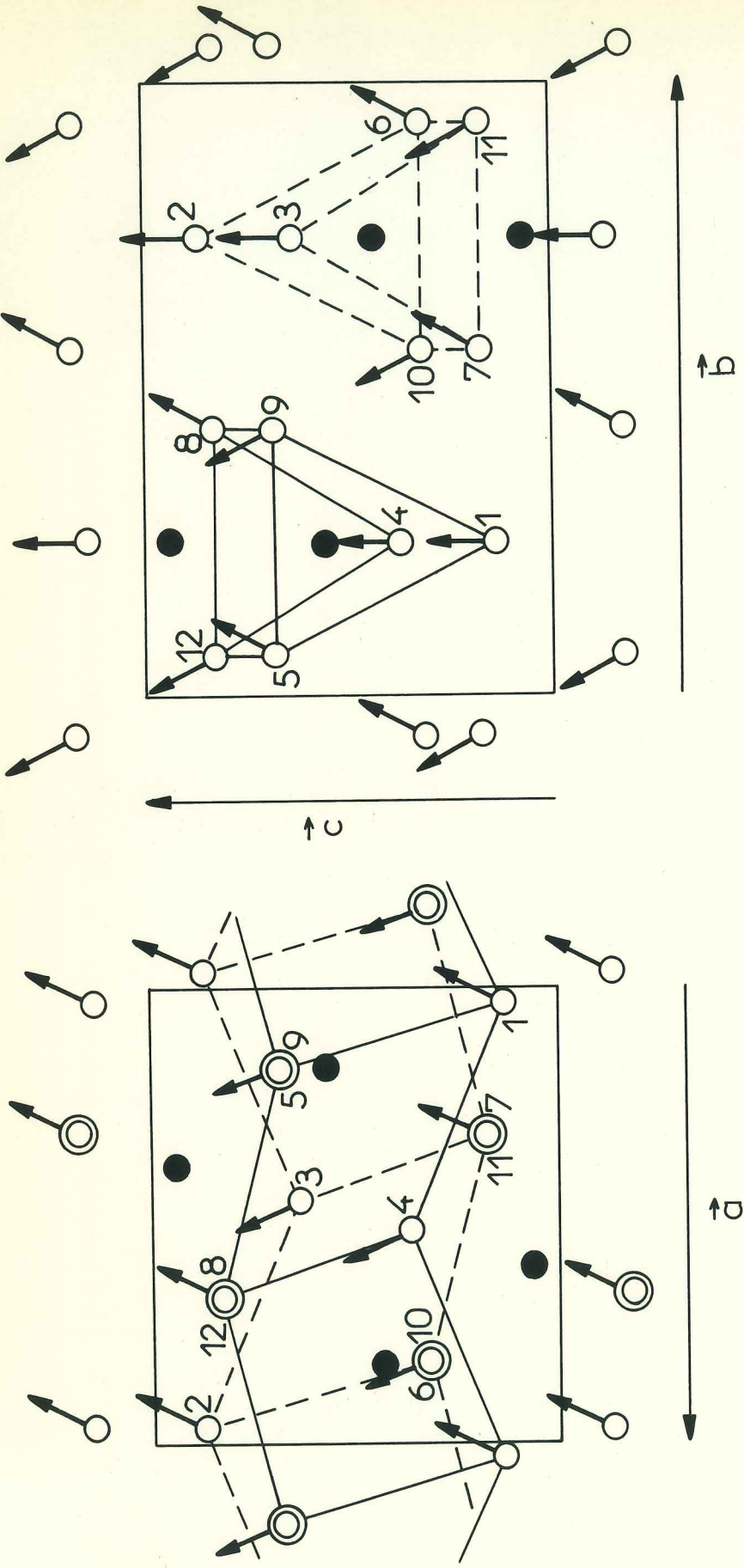


Figure 43 : Tb₃Co - projections de la structure magnétique sur les plans (\vec{a} , \vec{c}) et (\vec{b} , \vec{c})

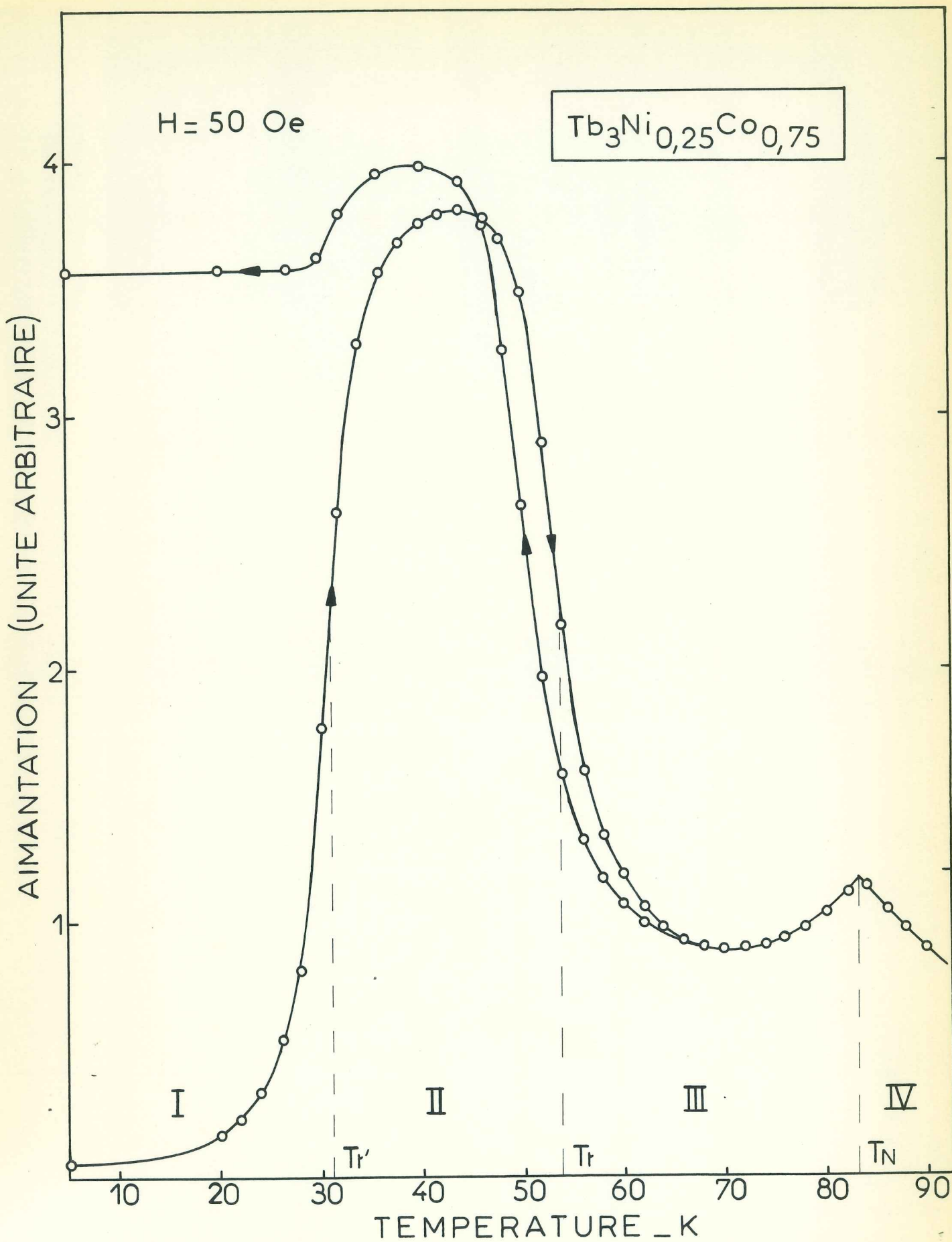


Figure 44 : $Tb_3Ni_{0,25}Co_{0,75}$ - Variation thermique de l'aimantation sous 50 Oe.

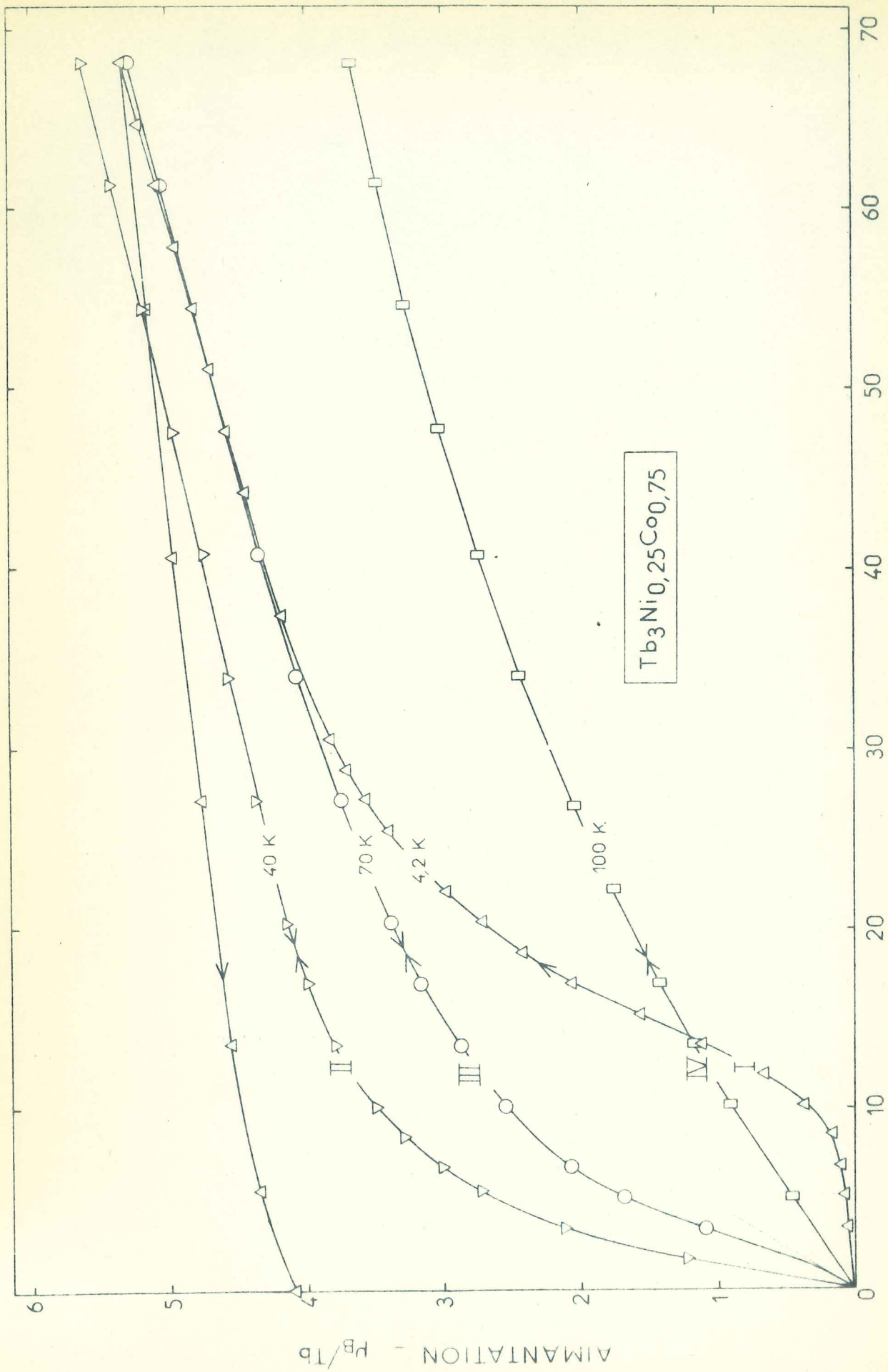
Tb₃Co met en évidence quatre domaines de température ; dans chacun de ces domaines les processus d'aimantation sont les mêmes que dans Tb₃Co (figure 45).

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction neutronique à 4,2 K, 58 K et 300 K (figure 46). La longueur d'onde des neutrons est de 1,14 Å. A 300 K le diagramme est caractéristique de la structure cristallographique de type Fe₃C dans laquelle les atomes de cobalt et de nickel sont répartis statistiquement sur le même site 4c⁽⁵⁰⁾ (tableau 29). A 4,2 K le diagramme de diffraction est analogue à celui de Tb₃Co à la même température et s'interprète par la même structure non colinéaire (groupe d'espace magnétique Pn'm'a) décrite à l'aide des vecteurs de base -C_x et F_z pour le site 4c et V_{3x}, V_{5y} et V_{1z} pour le site 8d. Un facteur de confiance de 7,6 % (tableau 29) a été obtenu avec un moment identique sur les deux sites de terbium

$M_{4c} = M_{8d} = 9,0 \pm 0,5$ B ; les cosinus directeurs des moments des ions 1 et 5 sont $\alpha_x^{4c} = -0,43$, $\alpha_z^{4c} = 0,90$, $\alpha_x^{8d} = 0,31$, $\alpha_y^{8d} = 0,43$ et $\alpha_z^{8d} = 0,85$ ($\Delta\alpha = \pm 0,01$).

Le diagramme à 58 K est différent de ceux enregistrés à 300 K et 4,2 K. En particulier une raie satellite de l'origine apparaît à très bas angle. Le diagramme s'explique avec un vecteur de propagation $\vec{q} = 0,208\vec{a}^*$. La maille magnétique dans la direction \vec{a} n'est donc pas commensurable avec le réseau cristallin ; sa périodicité est de 33,7 Å. En comparant le diagramme avec celui enregistré à 4,2 K on remarque que les raies magnétiques à 58 K sont satellites des raies caractéristiques de la structure non colinéaire Pn'm'a. D'après le chapitre 1 l'arrangement des moments dans la maille cristallographique est analogue à celui de la phase magnétique basse température, mais d'une maille à l'autre l'amplitude des moments varie sinusoidalement avec la projection de la distance sur l'axe \vec{a} . Le déséquilibre entre les intensités des deux satellites d'une même raie (111⁻ et 111⁺ par exemple) provient d'un déphasage entre les moments. En effet dans une structure modulée sinusoidalement en amplitude l'expression la plus générale du moment du j^{ème} atome de la n^{ème} maille est :

$$\vec{M}_{nj} = \vec{M}_j \cos(2\pi\vec{q} \cdot \vec{R}_{nj} + \psi_j)$$



CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE EN KOe

Figure 45 : $Tb_3Ni_{0,25}Co_{0,75}$ - Variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K, 40 K, 70 K et 100 K

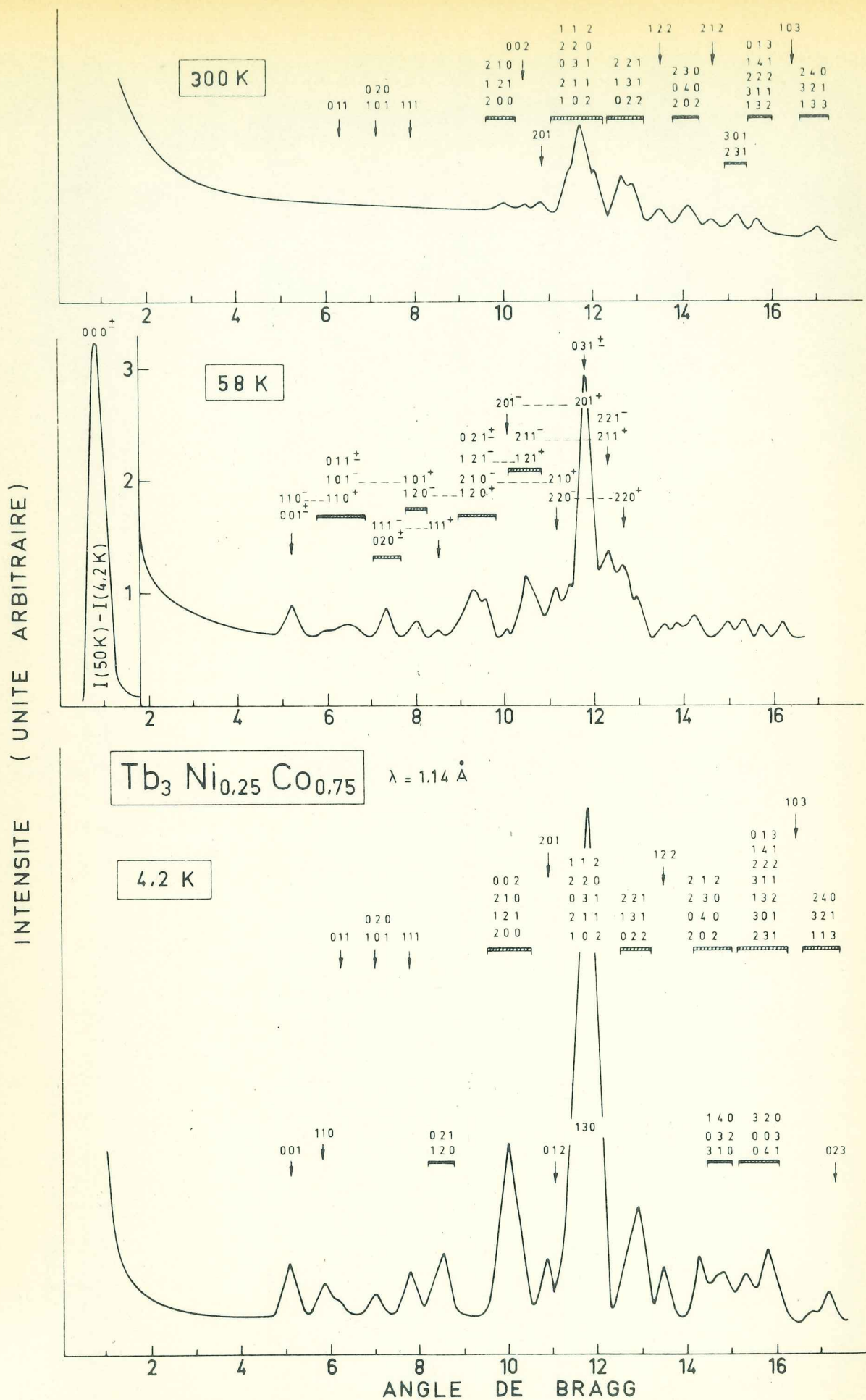
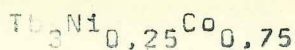


Figure 46 : Tb₃Ni_{0,25}Co_{0,75} - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K, 58 K et 300 K.

T A B L E A U 29



Intensités observées et calculées - $\lambda_n = 1,14 \text{ \AA}$

h k l	θ	300 K		4,2 K			
		$I_{N_{cal}}$	I_{obs}	$I_{M_{cal}}$	$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}	
0 1 0	3,52	-					
1 0 0	4,77	-					
0 0 1	5,17	-		59,7	59,7	58,7	
1 1 0	5,93	-		46,5	72,8	74,6	61,6
0 1 1	6,26	1,8	n.o.	26,3			
1 0 1	7,04	3,6	4,3	31,7	36,9	42,2	41,0
0 2 0	7,05	1,7		n.o.			
1 1 1	7,88	0,2	n.o.	105,4		105,6	115,2
1 2 0	8,52	-		212,7	214,7	214,7	170,0
0 2 1	8,76	-		2,0			
2 0 0	9,57	0,2	36,6	3,1	798,7	848,2	788,2
1 2 1	9,99	15,4		26,1			
2 1 0	10,20	21,0	12,9	341,6	0,0	0	
0 0 2	10,39	12,9		16,4			
0 3 0	10,61	-		0			
2 0 1	10,90	27,5		186,9		214,4	199,7
0 1 2	10,98	-	666,6	10,7	2458,3	3124,9	3370,7
1 0 2	11,45	88,9		672,6			
2 1 1	11,47	62,2		526,8			
1 3 0	11,65	-		108,8			
0 3 1	11,83	179,4		1041,1			
2 2 0	11,92	126,7		497,8			
1 1 2	11,99	209,4		186,0			
0 2 2	12,60	27,1	316,6	14,6	706,4	1023,0	922,4
1 3 1	12,78	116,0		322,6			
2 2 1	13,03	173,5		399,2			
1 2 2	13,50	59,2		161,2		220,4	225,0
2 0 2	14,20	13,9	133,5	38,2	863,3	1040,6	1004,4
0 4 0	14,21	26,3		135,7			
2 3 0	14,36	93,3		196,6			
3 0 0	14,44	-		0			
2 1 2	14,64	43,8	43,8	222,0	1007,3	1196,3	1262,7
3 1 0	14,88	-		39,9			
0 3 2	14,93	-		201,2			
1 4 0	15,02	-		10,0			
0 4 1	15,16	-	80,0	10,6	1007,3	1196,3	1262,7
2 3 1	15,30	11,2		81,3			
3 0 1	15,37	68,8		260,5			
0 0 3	15,69	-		108,0			
1 3 2	15,71	21,5	109,0	40,2	1007,3	1196,3	1262,7
3 1 1	15,79	76,5		107,2			
2 2 2	15,92	6,5		225,3			
1 4 1	15,93	4,5		109,4			
0 1 3	16,10	0,0		154,9			
3 2 0	16,13	-		1,6			
1 0 3	16,44	0,0	n.o.	0,1		0,1	n.o.
1 1 3	16,83	25,0	97,6	41,5	306,3	404,2	349,3
3 2 1	16,99	3,9		101,6			
2 4 0	17,25	69,0		172,8			
0 2 3	17,28	-		0,1			

R = 2,9 %

R = 7,6 %

A chaque moment M_j des douze atomes de terbium de la maille cristallographique est associé un déphasage φ_j . Le meilleur accord entre les intensités calculées et celles observées (tableau 30) a été obtenu en prenant :

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4 = 0, \varphi_5 = \varphi_7 = \varphi_{10} = \varphi_{12} = 30^\circ$$

$\varphi_6 = \varphi_8 = \varphi_9 = \varphi_{11} = -30^\circ$. Les moments maximum des atomes 1 et 5 sont égaux : $M_{4c} = M_{8d} = 7,7 \pm 0,5 \mu_B$ leurs cosinus directeurs sont respectivement : $\alpha_x^{4c} = -0,47$, $\alpha_z^{4c} = 0,88$, $\alpha_x^{8d} = 0,47$, $\alpha_y^{8d} = 0,0$ et $\alpha_z^{8d} = 0,88$ ($\Delta\alpha = 0,01$).

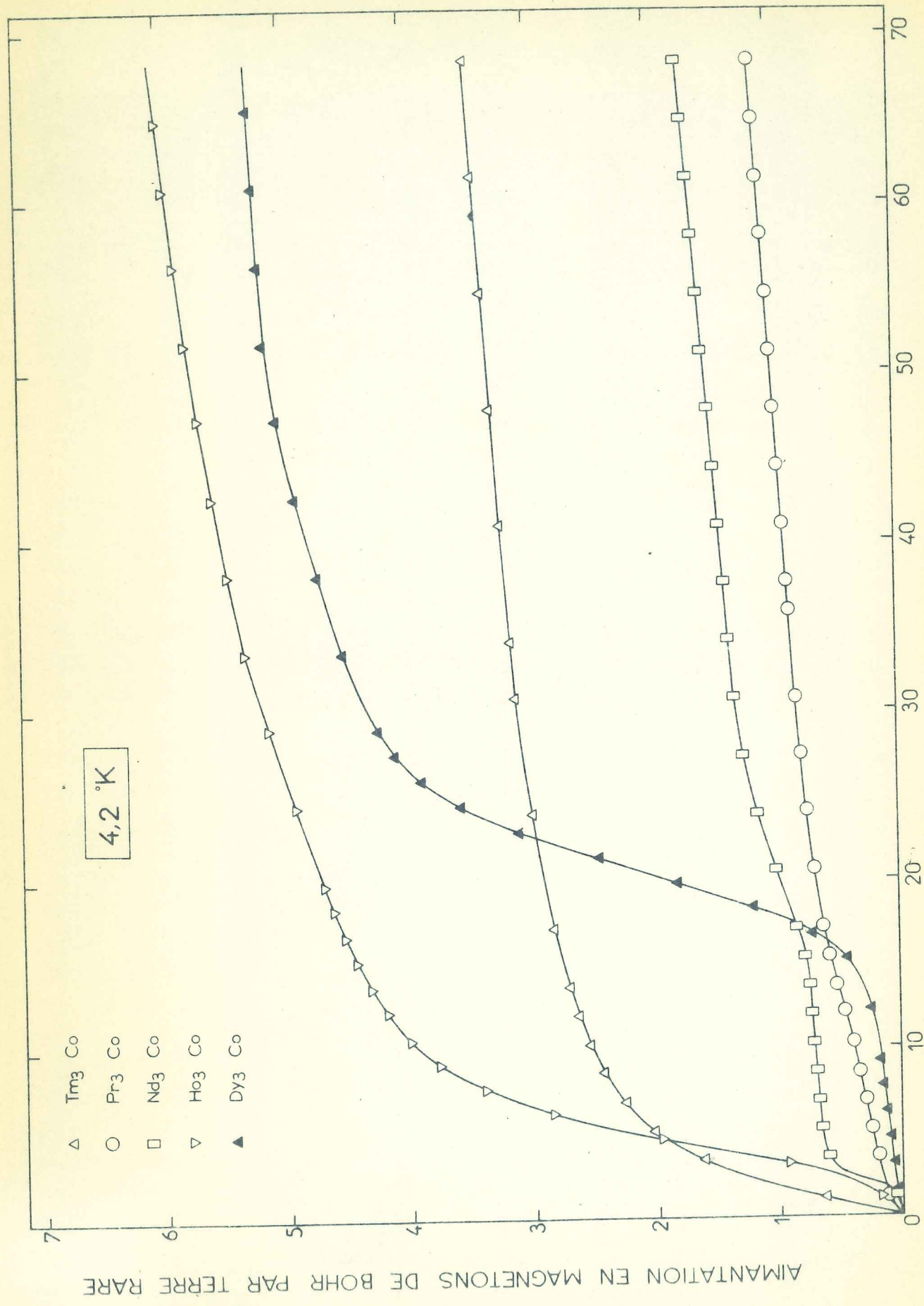
4-6 - COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES AUTRES COMPOSES T_3Co

A l'exception de Lu_3Co qui présente un paramagnétisme de Pauli, les autres composés Pr_3Co , Nd_3Co , Dy_3Co , Ho_3Co , et Tm_3Co suivent à haute température une loi de Curie-Weiss. Les températures de Curie paramagnétiques sont portées dans le tableau 31 ; en attribuant aux atomes de cobalt un moment magnétique nul, le moment effectif des atomes de terres rares déduit de la constante de Curie est en bon accord avec celui de l'ion libre T^{3+} correspondant.

Sur la figure 47, nous avons tracé les courbes de première aimantation en champ fort des composés Pr_3Co , Nd_3Co , Dy_3Co , Ho_3Co et Tm_3Co à 4,2 K.

Dy_3Co et Ho_3Co ont un comportement magnétique semblable à celui de Tb_3Co ; la variation de l'inverse de la susceptibilité n'est plus linéaire à basse température ; elle passe par un minimum caractéristique d'une température de Néel (tableau 31). Dans le domaine ordonné, en champ faible, l'aimantation est proportionnelle au champ ; pour des champs supérieurs à une valeur critique, l'aimantation croît plus rapidement avant de tendre vers la saturation.

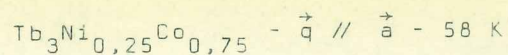
Tm_3Co présente un comportement ferromagnétique analogue à celui de Er_3Co au-dessous de sa température de Curie $T_C = 5$ K. Dans les champs forts l'aimantation se sature difficilement ; sous 60 kOe elle vaut $3,5 \mu_B$ par atome de thulium.



CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE EN kOe

Figure 47 : Variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K des composés Tm₃Co, Pr₃Co, Nd₃Co, Ho₃Co et Dy₃Co.

T A B L E A U 30



Intensités observées et calculées - $\lambda_n = 1,14 \text{ \AA}$

h k l	θ	$I_{M_{cal}}$		$I_{M_{cal}} + I_{N_{cal}}$	I_{obs}
0 0 0 [±]	0,98	199,0		199,0	153,7
1 1 0 ⁻	5,17	5,0	} 34,8	34,8	30,8
0 0 1 [±]	5,27	29,8			
0 1 1 [±]	6,26	0	} 36,7	38,5	22,3
0 1 1 [±]	6,34	20,4			
1 0 1 ⁻	6,42	13,5			
1 1 0 ⁺	6,74	2,8			
1 0 1	7,01	0	} 49,3	53,6	50,8
0 2 0	7,05	0			
0 2 0 [±]	7,12	28,4			
1 1 1 ⁻	7,33	20,9			
1 0 1 ⁺	7,74	6,8	} 30,0	30,2	29,2
1 1 1	7,88	0			
1 2 0 ⁻	8,01	23,2			
1 1 1 ⁺	8,51	14,8	} 14,9	14,9	9,2
2 0 0 ⁻	8,58	0,1			
0 2 1 [±]	8,82	3,7	} 178,2	193,8	214,8
1 2 0 ⁺	9,12	17,2			
2 1 0 ⁻	9,28	81,0			
1 2 1 ⁻	9,56	76,3			
2 0 0	9,57	0			
1 2 1	9,99	0			
2 0 1 ⁻	10,04	24,8			
2 1 0	10,20	0			
0 0 2	10,39	0	} 182,1	195,0	238,0
0 0 2 [±]	10,44	0,4			
1 2 1 ⁺	10,50	77,2			
2 0 0 ⁺	10,58	0,1			
2 1 1 ⁻	10,65	104,4			
2 0 1	10,90	0	} 187,5	215,0	175,0
0 1 2 [±]	11,03	16,0			
1 0 2 ⁻	11,07	6,6			
2 2 0 ⁻	11,14	90,0			
2 1 0 ⁺	11,16	74,9			
1 3 0 ⁻	11,28	30,2			
1 0 2	11,45	0			
2 1 1	11,47	0			
1 1 2 ⁻	11,63	43,8	} 905,5	1888,7	1955,1
2 0 1 ⁺	11,80	24,9			
0 3 1	11,83	0			
0 3 1 [±]	11,87	311,2			
1 0 2 ⁺	11,90	15,6			
2 2 0	11,92	0			
1 1 2	11,99	0			
1 3 0 ⁺	12,10	25,3			
2 2 1 ⁻	12,31	91,2			
2 1 1 ⁺	12,33	99,0			
1 1 2 ⁺	12,43	57,9			
1 3 1 ⁻	12,44	50,5			
0 2 2	12,60	0			
0 2 2 [±]	12,64	7,6			
2 2 0 ⁺	12,76	83,3			
1 3 1	12,78	0			
2 2 1	13,03	0			
1 2 2 ⁻	13,18	15,3			
1 3 1 ⁺	13,19	49,7			

T A B L E A U 31

Propriétés magnétiques des composés T_3Co à structure type cémentite

composé	θ_p	M_{eff} expériment. μ_B	M_{eff} théorique μ_B	T_N	T_C	Aimantation sous 60 kOe μ_B	g_J
Pr_3Co	18	3,2	3,58		7	1,1	3,1
Nd_3Co	35	3,4	3,62	14		1,7	3,27
Gd_3Co	159	8,1	7,94	127		7,3	7
Tb_3Co	85	10,1	9,70	82		5,4	9
$Tb_3Ni_{0,25}Co_{0,75}$	80	10,0	9,70	83		5,3	9
Dy_3Co	65	10,3	10,60	45		5,4	10
Ho_3Co	44	10,1	10,60	24		5,9	10
Er_3Co	20	9,4	9,60		7	6,1	9
Tm_3Co	0	7,4	7,56		5	3,5	7

Pr_3Co présente une aimantation rémanente au-dessous de sa température d'ordre. A 4,2 K, l'aimantation croît rapidement avec le champ, tend à se saturer puis se met à croître de nouveau à partir d'un certain champ critique de 5 kOe environ ; la saturation n'est cependant pas atteinte sous 70 kOe.

La variation de l'inverse de la susceptibilité de Nd_3Co passe par un minimum à 14 K, température de Néel du composé. Au-dessous de cette température, la courbe de première aimantation de Nd_3Co présente successivement deux transitions en champ ; à 4,2 K les deux champs seuils sont observés à 2 kOe et 20 kOe.

4-7 - DISCUSSION

Un modèle simple à deux sous-réseaux équivalents couplés antiferromagnétiquement nous a permis d'expliquer le processus d'aimantation de Gd_3Co . Pour les autres composés ce modèle est insuffisant car la décomposition du multiplet fondamental des atomes de terres rares par le champ cristallin conduit à des processus d'aimantation complexes liés à des modifications de la structure magnétique ; chaque composé doit être considéré comme un cas particulier.

Comme dans les composés $TbNi$, l'arrangement non colinéaire des moments résulte d'une très forte anisotropie à un ion qui provient des termes d'ordre deux de l'hamiltonien de champ cristallin. La direction des moments est définie à partir de l'axe qui rend le coefficient de champ cristallin V_2^0 maximum en valeur absolue. Si le produit de ce coefficient avec le facteur multiplicatif de Stevens, qui rend compte de la disymétrie de la couche 4f considérée, est négatif les moments sont parallèles à l'axe ; dans le cas contraire ils lui sont perpendiculaires. Les moments magnétiques des atomes de terbium sont en effet pratiquement perpendiculaires à ceux des atomes d'erbium car α_j est de signe contraire pour ces deux éléments.

Dans Er_3Co la décomposition du multiplet $^4I_{15/2}$ par le champ cristallin conduit à un moment du niveau fondamental plus faible que celui de l'ion libre. La susceptibilité superposée encore observée sous 70 kOe à 4,2 K, alors que l'aimantation a atteint la valeur déterminée par diffraction neutronique, traduit l'effet du champ appliqué sur la décomposition.

Dans Tb_3Co le moment correspondant au niveau fondamental est le même que celui de l'ion libre $M = g_j \mu_B J$. La valeur de l'entropie mesurée au voisinage de la température de Néel est très inférieure à celle correspondant au peuplement de tous les niveaux du multiplet fondamental ; la décomposition totale par le champ cristallin est donc bien supérieure à l'énergie d'échange. L'anisotropie magnétocristalline est suffisamment importante, à basse température, pour figer les parois entre domaines magnétiques. Dans le domaine I où la structure magnétique est identique à celle

du domaine II, le processus d'aimantation observé a une origine macroscopique ; il est caractéristique de parois étroites. Les théories d'Elliott et de Kaplan, expliquant les structures magnétiques du thulium et de l'erbium métalliques, rendent également compte de la stabilité de la structure modulée dans Tb_3Co . A la température d'ordre la transformée de Fourier de l'interaction d'échange, fonction de la susceptibilité généralisée de la bande de conduction doit passer par un maximum pour une valeur de \vec{q} différente de 0 ; ce maximum est mieux défini lorsque des atomes de nickel remplacent des atomes de cobalt. En raison de la forte anisotropie ce type d'interaction stabilise la structure modulée ; mais comme le moment du niveau fondamental a une valeur maximale, pour diminuer l'entropie, la structure, à basse température devient ferromagnétique avec des moments égaux.

C O N C L U S I O N

Parmi les composés entre les terres rares et les métaux de transition nous avons étudié ceux, avec le nickel et le cobalt, qui cristallisent dans les structures orthorhombiques types FeB et Fe₃C. Les métaux de transition, situés aux centres de prismes trigonaux dont les sommets sont occupés par les atomes de terres rares, sont relativement éloignés les uns des autres ; ils contribuent peu aux propriétés magnétiques qui dépendent essentiellement des terres rares. Dans ces composés le nickel et le cobalt ne sont pas magnétiques car les électrons de conduction apportés par les atomes de terres rares remplissent pratiquement la bande 3d. Les interactions magnétiques dues aux atomes de terres rares peuvent cependant induire un faible moment mais les études de diffraction de neutrons non polarisés ne sont pas suffisamment précises pour le déceler.

Dans les composés TNi, les prismes se disposent en couches ; dans les composés T₃Co ils se correspondent deux à deux par un centre d'inversion. Les propriétés magnétostatiques sont très complexes ; elles ne présentent apparemment, dans une série, aucune continuité et aucun lien évident. Pour certains composés une ou plusieurs transitions sont observées sur les courbes de première aimantation ; pour d'autres, un terme d'aimantation variant linéairement avec le champ, se superpose à l'aimantation spontanée. Les structures magnétiques déterminées par diffraction neutronique sont toujours non colinéaires. L'arrangement des moments magnétiques des atomes de terres rares est étroitement lié à celui des prismes trigonaux. L'application de la théorie des groupes montre qu'il doit résulter d'un compromis entre des interactions d'échange, isotropes de type Heisenberg, anisotropes de type Dzialoshinski, et une forte anisotropie à un ion, mais elle ne précise pas l'importance relative de ces deux dernières énergies.

A l'aide d'un modèle de charges ponctuelles nous avons étudié quantitativement la décomposition, par le champ cristallin, du multiplet fondamental des ions terres rares. La décomposition totale est de l'ordre de 300 K alors que les températures d'ordre ne dépassent pas 130 K. Une rotation des axes de référence nous a permis de mettre en évidence une pseudo-symétrie D_2 dans l'hamiltonien de champ cristallin. Dans une telle symétrie le moment magnétique de l'ion considéré est parallèle à l'un des nouveaux axes ; la direction des autres moments de la structure est ensuite déduite en appliquant les opérations du groupe d'espace Pnma. Les structures magnétiques non colinéaires ainsi obtenues sont en excellent accord avec celles déterminées par diffraction neutronique. En particulier les deux types de structures magnétiques rencontrées dans les composés équiatomiques ou celles de Er_3Co et Tb_3Co correspondent aux signes différents du facteur multiplicatif d'ordre deux α_j . C'est donc un compromis entre des interactions d'échange isotropes et une forte anisotropie à un ion qui stabilise les structures magnétiques observées ; les interactions d'échange anisotrope de type Dzialoshinski sont négligeables.

En faisant varier la concentration en électrons de conduction, la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange devient maximale pour une valeur du vecteur d'onde \vec{q} différente de zéro. La périodicité magnétique est alors incommensurable avec le réseau cristallin. La très forte anisotropie magnétocristalline impose la direction des moments, mais leur amplitude est modulée sinusoïdalement avec la distance. Lorsque le moment de l'ion dans le cristal a la même valeur que celui de l'ion libre, la structure magnétique est modulée au-dessous de la température d'ordre mais se transforme en une structure de moments égaux à plus basse température (Tb_3Co). Si le champ cristallin réduit ou annule le moment magnétique, le champ d'échange induit un moment supplémentaire. Le moment magnétique ordonné à 0 K dépend alors du champ d'échange et peut avoir une variation sinusoïdale à toute température inférieure à la température d'ordre. La structure modulée ainsi définie est toujours stable à 0 K car son entropie est nulle ($TbNi_{1-x}Cu_x$ pour $0,4 \leq x \leq 0,65$).

L'étude magnétique d'un monocristal de $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$ nous a permis d'expliquer les processus d'aimantation particuliers à ce type de composés. Les larges cycles d'hystérésis sont dus à la forte anisotropie qui fige les parois entre domaines magnétiques. Leur aspect constricté, observé sur les échantillons polycristallins, résulte du renversement brusque de l'aimantation d'un des sous-réseaux. Ce dernier mécanisme et la propagation des parois étroites ont lieu lorsque le champ appliqué compense le champ d'échange agissant sur l'ion considéré.

Les résultats principaux de notre travail ont été de montrer que les structures magnétiques non colinéaires généralement rencontrées dans les composés intermétalliques à base de terres rares résultent d'un compromis entre une anisotropie magnétocristalline très importante et des interactions d'échange isotropes. Nous avons également montré qu'à 0 K une variation sinusoïdale de l'amplitude du moment avec la distance pouvait exister. Les composés étant conducteurs, la manière la plus efficace de préciser ces effets du champ cristallin serait d'étudier la diffusion inélastique des neutrons.

R É F É R E N C E S

- 1 - G.E. BACON
Neutron Diffraction, (1962), Oxford University Press.
- 2 - B. VAN LAAR
Thèse, Université de Leiden, Pays-Bas, (1968).
- 3 - M.T. HUTCHINGS
Sol. State Phys., 16, (1964), 227.
- 4 - G. BURNS
J. of Chem. Phys., 42, (1965), 377.
- 5 - K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc., (London), t. A65, (1952), 209.
- 6 - G.T. TRAMMELL
Phys. Rev., 131, (1963), 932.
- 7 - B. BLEANEY
Proc. Roy. Soc., (London), t. A276, (1963), 19.
- 8 - J.S. GRIFFITH
Phys. Rev., 132, (1963), 316.
- 9 - Y.L. WANG et B.R. COOPER
Phys. Rev., 172, (1968), 539.
- 10 - J. ROSSAT-MIGNOD et F. TCHEOU
J. Phys., 33, (1972), 423.
- 11 - O. VOGT et B.R. COOPER
J. Appl. Phys., 39, (1968), 1202.
- 12 - M.K. WILKINSON, W.C. KOEHLER, E.O. WOLLAN et J.W. CABLE
J. Appl. Phys., 32, (1961), 48S.

- 13 - R. J. ELLIOTT
Phys. Rev., 124, (1961), 348.
- 14 - T.A. KAPLAN
Phys. Rev., 124, (1961), 329.
- 15 - J. VILLAIN
J. Phys. Chem. Solids, 11, (1959), 303.
- 16 - R. VOGEL
Zeitschrift für Metallkunde, 38, (1947), 97.
- 17 - B. BEAUDRY et A.H. DAANE
Trans. AIME, 218, (1960), 854.
- 18 - M. COPELAND et H. KATO
Proc. on the Second Conf. on Rare Earth Research. Gordon
and Breach, (1961), 137.
- 19 - V.F. NOVY, R.C. VICKERY et E.V. KLEBER
Trans. AIME, 221, (1961), 580.
- 20 - K.H.J. BUSCHOW
J. of Less Comm. Metals, 16, (1968), 45.
- 21 - N.C. BAENZIGER et J.L. MORIARTY
Acta Cryst., 14, (1961), 946.
- 22 - S.C. ABRAHAMS, J.L. BERNSTEIN, R.C. SHERWOOD, J.H. WERNICK
et H.J. WILLIAMS
J. Phys. Chem. Solids, 25, (1964), 1069.
- 23 - R.E. WALLINE et W.E. WALLACE
J. Chem. Phys., 41, (1964), 1587.
- 24 - J.F. SMITH et D.A. HANSEN
Acta Cryst., 18, (1965), 60.
- 25 - A.E. DWIGHT, R.A. CONNER, Jr. et J.W. DOWNEY
Acta Cryst., 18, (1965), 837.
- 26 - R. LEMAIRE et D. PACCARD
J. of Less Comm. Metals, 21, (1970), 403.

- 27 - D. PACCARD
Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université de Grenoble, (1969).
- 28 - R. LEMAIRE et D. PACCARD
Les Eléments des Terres rares II, (1970), 231.
- 29 - D. GIGNOUX et J.S. SHAH
Sol. State Commun., 11, (1972), 1709.
- 30 - B. BARBARA, C. BECLE, R. LEMAIRE et D. PACCARD
C. R. Acad. Sc. Paris, B-271, (1970), 880.
- 31 - D. GIGNOUX, J. ROSSAT-MIGNOD et F. TCHEOU
Phys. Stat. Sol. (a), 14, (1972), 483.
- 32 - E.F. BERTAUT
Acta Cryst., A24, (1968), 217.
- 33 - D. GIGNOUX, D. PACCARD, J. ROSSAT-MIGNOD et F. TCHEOU
A paraître dans "10th Rare Earth Research Conference"
(1973), Carefree, Arizona.
- 34 - B. BARBARA, C. BECLE, R. LEMAIRE et D. PACCARD
J. Physique, 32-C1, (1971), 299.
- 35 - B. BARBARA
Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université de Grenoble, (1972).
- 36 - J.J. VAN DER BROEK et H. ZIJLSTRA
I.E.E.E. Trans. Magn., 7, (1971), 226.
- 37 - B. BARBARA, D. GIGNOUX, D. GIVORD, F. GIVORD et R. LEMAIRE
A paraître dans : Intern. Journal of Magnetism.
- 38 - L. NEEL
Xe Conseil de Physique, Bruxelles, (Sept. 1954).
- 39 - L. NEEL
C. R. Acad. Sc. Paris, 242, (1956), 1549.
- 40 - L. NEEL
Supplemento del Nuovo Cimento, 6. 3, (1957), 942.
- 41 - B. BARBARA, G. FILLION, D. GIGNOUX et R. LEMAIRE
Sol. State Comm., 10, (1972), 1149.

- 42 - D. GIGNOUX, R. LEMAIRE et D. PACCARD
Phys. Letters, 41A, (1972), 187.
- 43 - W.E. EVENSON et S.H. LIU
Phys. Rev., t. 178, (1969), 783.
- 44 - S.C. KEETON et T.L. LOUCKS
Phys. Rev., t. 168, (1968), 672.
- 45 - M. NIELSEN, H.B. MOELLER et A.R. MACKINTOSH
J. Appl. Phys., t. 41, (1970), 1174.
- 46 - A.R. MACKINTOSH et H.B. MOELLER
"Magnetic properties of rare earth metals", Elliott,
Plenum press, (1972).
- 47 - D.T. CROMER et A.C. LARSON
Acta Cryst., 14, (1961), 1226.
- 48 - A.C. LARSON et D.T. CROMER
Acta Cryst., 15, (1962), 1224.
- 49 - K.H.J. BUSCHOW
Zeitschrift für Metallkunde, 57, (1966), 728.
- 50 - D. GIGNOUX
Thèse de Troisième Cycle, Université de Grenoble (1968).
- 51 - R. FRUCHART
Bull. Soc. Chem., (1963), 2653.
- 52 - K.H.J. BUSCHOW et A.S. VAN DER GOOT
J. of Less Comm. Metals, 18, (1969), 309.
- 53 - O.A.W. STRYDOM et L. ALBERTS
J. of Less. Comm. Metals, 22, (1970), 511.
- 54 - G.J. PRIMAVESI et K.N.R. TAYLOR
J. Phys. F. Metal Phys., 1, (1971), L7.
- 55 - G.J. PRIMAVESI et K.N.R. TAYLOR
Proc. of the Conference on Rare Earths and Actinides,
Durham, (1971), 229.

- 56 - C.A. POLDY et K.N.R. TAYLOR
J. of Less Comm. Metals, 27, (1972), 95.
- 57 - K.N.R. TAYLOR et G.J. PRIMAVESI
J. of Less Comm. Metals, 29, (1972), 97.
- 58 - K.N.R. TAYLOR et G.J. PRIMAVESI
J. Phys. F, Metal Phys., 2, (1972), L32.
- 59 - G.J. PRIMAVESI et K.N.R. TAYLOR
J. Phys. F, Metal Phys., 2, (1972), 761.
- 60 - C.A. POLDY et K.N.R. TAYLOR
J. Phys. F. Metal Phys., 3, (1973), 145.
- 61 - J.L. FERON, D. GIGNOUX, R. LEMAIRE et D. PACCARD
Les Eléments des terres rares, II (1970), 75.
- 62 - D.C. GRAHAM, J.J. BECKER et I.S. JACOBS
Final Report A.F.M.L., TR 65-253, (1965), 12.
- 63 - D. GIGNOUX, R. LEMAIRE et D. PACCARD
Sol. State Comm., 8, (1970), 391.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : Méthodes expérimentales</u>	3
1-1 - Moyens expérimentaux utilisés	3
1-1-1 - Préparation des échantillons	3
1-1-2 - Mesures magnétiques	4
1-1-3 - Mesures de chaleurs spécifiques	5
1-1-4 - Expériences de diffraction neutronique	5
1-2 - La détermination des structures magnétiques par diffraction neutronique	5
1-2-1 - Le phénomène de diffraction	5
1-2-2 - La diffraction des neutrons	6
1-2-3 - Périodicité magnétique et diagramme de diffraction neutronique	8
<u>CHAPITRE 2 : Influence du champ cristallin sur les proprié- tés magnétiques des composés de terres rares de basse symétrie</u>	13
2-1 - Effet du champ cristallin sur les composés de basse symétrie	13
2-1-1 - Généralités	13
2-1-2 - Détermination de la direction du moment magnétique d'un ion non Kramers	17
2-1-3 - Influence du champ magnétique sur la valeur du moment magnétique d'un ion terre rare dans un cristal	19
2-2 - Stabilité des structures magnétiques modulées	20

	Pages
<u>CHAPITRE 3 : Composés équiatomiques TNi à structure FeB</u>	25
3-1 - Historique	25
3-1-1 - Diagrammes d'état entre les métaux de terres rares ou l'yttrium et le nickel	25
3-1-2 - Structures cristallographiques des composés TNi	25
3-1-3 - Propriétés magnétiques	26
3-2 - Structure cristalline des composés TNi isotypes de FeB	26
3-2-1 - Structure cristallographiques des composés TNi pour T allant de Dy à Lu	26
3-2-2 - Composés $Tb_{1-x}Y_xNi$	28
3-2-3 - Composés $TbNi_{1-x}Cu_x$	29
3-3 - Composés à forte aimantation spontanée	30
3-3-1 - Composés à structure magnétique du type DyNi	30
3-3-2 - Composés à structure magnétique du type TmNi	37
3-3-3 - Interprétation à l'aide d'un calcul de champ cristallin	41
3-3-4 - Etude magnétique d'un monocristal de $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$	45
3-4 - Composés antiferromagnétiques du type $TbNi_{1-x}Cu_x$ avec $x \geq 0,35$	52
3-4-1 - Propriétés magnétiques	52
3-4-2 - Structures magnétiques	53
3-4-3 - Discussion	58
<u>CHAPITRE 4 : Composés T_3Co à structure cémentite</u>	62
4-1 - Historique	62
4-2 - Structure cristallographique	63
4-3 - Composé Gd_3Co	63
4-3-1 - Résultats expérimentaux	63
4-3-2 - Discussion	67

	Pages
4-4 - Composé Er_3Co	68
4-4-1 - Propriétés magnétiques	68
4-4-2 - Structure magnétique	68
4-5 - Composé Tb_3Co	72
4-5-1 - Propriétés magnétiques	72
4-5-2 - Etude par diffraction neutronique	74
4-6 - Comportement magnétique des autres composés T_3Co	79
4-7 - Discussion	82
<u>CONCLUSION</u>	84
<u>REFERENCES</u>	87