

TOUT
1986/DS

1986.3
(043) D.E

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

BACHIR OULADDIAF



SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MAGNETISME DU MANGANESE DANS LES PHASES DE LAVES RMn_2

Soutenue le 24 novembre 1986 devant la commission d'Examen

R. LEMAIRE

Président

I.A. CAMPBELL

J. DEPORTES

J. DURAND

F. SAYETAT

Examineurs

K.R.A. ZIEBECK

Y. NAKAMURA

Invité

Ce travail a été entrepris au laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. de Grenoble, au sein du groupe dirigé par Remy Lemaire Directeur de Recherche au C.N.R.S. Je lui exprime ma profonde reconnaissance, sa rigueur et sa méthode ont été extrêmement bénéfiques pour ma formation tout au long de laquelle il m'a témoigné d'une amitié sincère et chaleureuse. Je le remercie pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette thèse.

Je suis très sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur Y. Nakamura de l'Université de Kyoto, promoteur des études sur les composés RMn_2 au Japon, a bien voulu porter à mon travail. Je le remercie pour les nombreuses discussions stimulantes que nous avons pu avoir. C'est un honneur pour moi de le voir invité à mon Jury de thèse.

Je remercie Messieurs I.A. Campbell et J. Durand pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail et pour avoir accepté de participer à ce Jury.

De nombreuses expériences ont été effectuées grâce à F. Sayetat et K.R.A. Ziebeck, je les remercie sincèrement pour les fructueuses discussions que j'ai pu avoir avec eux et pour avoir accepté de participer à ce Jury.

Jacques Desportes a dirigé et suivi ce travail de très près. Je lui suis très reconnaissant pour l'aide qu'il m'a toujours apportée. C'est dans un climat très chaleureux et amical qu'il a su me faire partager ses connaissances. Ses qualités scientifiques et humaines m'ont beaucoup aidé et encouragé. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde amitié.

J'ai beaucoup apprécié la collaboration amicale de Rafik Ballou. Que notre grande amitié née de ce travail se perpétue au delà.

De nombreuses personnes du Laboratoire Louis Néel ou des laboratoires voisins m'ont permis d'effectuer les expériences qui ont conduit à la réalisation de ce mémoire. Il m'est agréable de les remercier tous ici et plus particulièrement Messieurs : P. Lethulier, B. Gorges, E. de Lacheisserie, J. Voiron, J.C. Tissot, A. Barlet, E. Roudaut et J.C. Picoche.

Je remercie très chaleureusement Mesdemoiselles I. Cros et G. Meneroud qui ont assuré avec beaucoup de soins la frappe de cette thèse.

Je remercie également Madame J. Trévisson et Monsieur B. Pichand qui ont réalisé l'édition de ce mémoire.

C H A P I T R E I

PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES DE LAVES RM₂

ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

I N T R O D U C T I O N

Il existe deux grandes familles d'atomes magnétiques, celle qui correspond au remplissage de la couche 3d regroupe dix éléments dont en particulier le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, et le nickel, et la série des terres rares qui est formée de quinze éléments qui vont du Lanthane au Lutetium. A l'état métallique, la couche 3d des ions de la première série est relativement externe ; elle donne lieu à un magnétisme de bande peu localisé. Les propriétés chimiques de tous les atomes de terres rares sont semblables car leurs couches électroniques externes sont pratiquement identiques. Dans les terres rares normales, elles ont la configuration $5s^2, 5p^6$ du Xénon. Le comportement magnétique de ces atomes est différencié par le nombre d'électron sur la couche 4f. Les électrons 5d et 6s se mélangent à l'état métallique pour former une bande de conduction qui véhicule les interactions magnétiques entre les couches magnétiques 4f très localisées. Dans les terres rares dites anormales (Ce, Eu, Yb) dont nous n'étudions pas ici les composés, l'instabilité de la couche 4f conduit à des propriétés magnétiques plus particulières.

En raison de la grande différence d'électronégativité et de rayon atomique entre les deux familles des éléments de terres rares et de métaux de transition 3d, les diagrammes d'état présentent un grand nombre de composés définis. Leur nombre augmente avec le numéro atomique de l'élément 3d allié. Alors qu'aucun composé n'est observé avec le chrome il en existe au moins sept dans le système Gd-Ni.

Dans les composés riches en métaux 3d, les distances entre ces atomes sont courtes, parfois inférieures à celles rencontrées dans les métaux purs ; les corrélations entre les électrons 3d sont alors fortes et dominantes. Lorsque la terre rare est magnétique l'interaction entre les spins des atomes de Terres Rares et de transition 3d est négative. Elle conduit à un couplage antiparallèle des moments

avec les terres rares de la seconde série ($J = L + S$), au contraire dans les composés de la première série ($J = L - S$) les moments des deux types d'atomes sont couplés parallèlement car le moment cinétique orbital (L) est toujours supérieur au moment de spins (S).

Les propriétés magnétiques des composés du nickel et du cobalt sont essentiellement déterminées par le remplissage de la demi bande 3d incomplète, dû au transfert d'électrons de conduction provenant de la terre rare, et des effets d'hybridation associés. Les composés Y_2Ni_{17} (GIG 80) ou YCo_5 (HOF 66), dans lesquels le transfert est faible, ont un comportement ferromagnétique analogue à celui du Ni ou du Co métallique, alors que YCo_2 (LEM 66) ou YNi_5 (GIG 81), (GIG 82) sont des paramagnétiques de Pauli.

Dans les composés du fer et du manganèse ce sont les distances interatomiques et le nombre d'atomes proches voisins qui jouent un rôle prépondérant. En effet avec ces deux éléments les deux demi-bandes 3d sont incomplètes et le transfert électronique les affecte simultanément. Dans les quatre composés rencontrés dans les diagrammes avec le fer, le magnétisme 3d est bien établi et à la température ambiante une aimantation spontanée est encore observée. Avec le Manganèse il n'existe seulement que trois composés définis dans les diagrammes d'état (Fig. 1), (MYK 62), les températures d'ordre magnétique sont généralement plus faibles et les moments des atomes de manganèse ne sont plus tous parallèles entre eux.

Les propriétés magnétiques, relativement complexes des composés R_6Mn_{23} et RMn_{12} ont été étudiées en détail dans des études antérieures. En particulier des études de diffraction neutronique ont mis en évidence le comportement ferrimagnétique de Y_6Mn_{23} (HAR 79) et un arrangement antiferromagnétique non colinéaire dans le composé YMn_{12} (DEP 76). Compte tenu de la très faible variation thermique de la susceptibilité de YMn_2 (MAR 67) et par analogie avec les propriétés des phases de Laves cubiques YCo_2 et YNi_2 (BUR 72) il était admis avant cette étude (1981) que le manganèse n'était pas magnétique dans les composés RMn_2 . La mise en évidence d'une transition cristallographique dans le composé YMn_2 aux environs de 100 K, a incité différents laboratoires à entreprendre des études plus approfondies de ces phases de Laves RMn_2 . En particulier au Japon le Laboratoire des Sciences et Technologie du Métal du Professeur Y. NAKAMURA à l'Université de Kyoto, a étudié plus spécialement la résonance magnétique nucléaire et les propriétés magnétoélastiques exceptionnelles de ces composés. Pour notre part nous avons porté notre effort sur la détermination des structures magnétiques par diffraction neutronique.

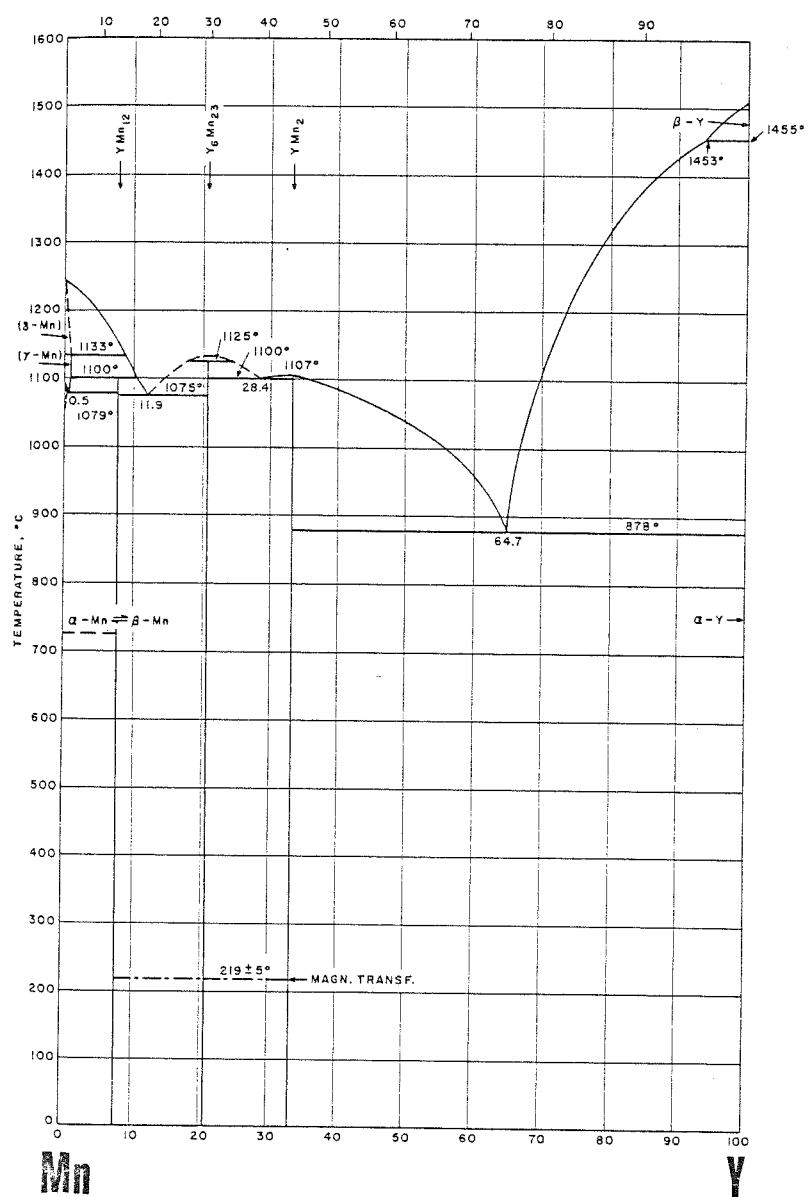


Figure 1 : Diagramme d'état du système Mn-Y (MYK 62).

Dans une première partie nous rappelons les caractéristiques cristallographiques des deux variétés rencontrées dans la série et nous décrivons rapidement les méthodes expérimentales mises en oeuvre tant pour la préparation des échantillons que pour les mesures physiques. Dans une seconde partie nous présentons les résultats sur le composé cubique YMn_2 . La complexité des propriétés observées et plus particulièrement les ambiguïtés pour la détermination des structures magnétiques résultant de la haute symétrie des composés cubiques nous ont conduit à étudier les composés hexagonaux ThMn_2 , NdMn_2 et PrMn_2 ; cette étude fait l'objet du troisième chapitre. Dans la quatrième partie nous discutons le comportement magnétique du manganèse en précisant les effets d'anisotropie magnétocristalline et de frustration des interactions tout en confirmant le caractère itinérant du magnétisme du manganèse proposé par le groupe japonais ; en s'appuyant sur ces résultats nous proposons un nouveau modèle de structure magnétique de YMn_2 .

C H A P I T R E I

PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES DE LAVES RM_2 ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

A = PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

A-1 - Introduction

Plus du quart des composés métalliques RM_2 cristallisent dans l'une des trois phases de Laves (LAV 35) ; cubique (C15) type $MgCu_2$ ou hexagonales types $MgZn_2$ (C14) et $MgNi_2$ (C36). La plupart des composés RM_2 avec $M = Fe, Co, Ni$ présentent la phase cubique C15 ; dans le cas du manganèse, selon la terre rare alliée, une des deux phases C15 ou C14 peuvent être obtenues. Sur la figure I-1, nous avons reporté le domaine d'existence de chacune de ces deux phases en fonction de la terre rare.

STRUCTURE	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	DY	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th
CUBIQUE																	
HEXAGONALE																	

Figure I-1 : Stabilité des phases de Laves RMn_2 . Seuls les composés correspondants aux zones hachurées cristallisent dans l'une des deux variétés cristallographiques.

La structure cubique est observée avec $R = \text{Gd, Tb, Dy ou Y}$ (NAS 60) et la structure hexagonale avec $R = \text{Sc, Pr, Nd, Er, Tm}$ (WER 61) et $R = \text{Lu}$ (TES 64). Le composé ThMn_2 cristallise également dans la phase hexagonale (DWI 61) (WER 64). Pour les composés HoMn_2 (HAR 82) et SmMn_2 (KIR 79), des traitements thermiques appropriés permettent de stabiliser l'une ou l'autre des deux phases. Enfin aucune phase de stoechiométrie RMn_2 n'existe lorsque $R = \text{La, Ce, Eu et Yb}$. Les paramètres de mailles des différents composés de cette série sont reportés dans le tableau I-1.

A#2 = Structure cubique : C15

Cette structure est cubique faces centrées, elle appartient au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (O_h^h) ; la maille cristallographique est formée de 8 unités de formules chimiques. Les atomes occupent tous des positions particulières de symétrie élevée (tableau I-2). Les atomes de manganèse sont répartis sur un seul site cristallographique $16d$ de symétrie axiale ($\bar{3}m$) et les terres rares occupent le site $8a$ de symétrie cubique ($\bar{4}3m$). La structure (figure I-2) est constituée d'un empilement de type diamant pour les atomes de terres rares où l'yttrium, dans lequel s'insère un réseau de tétraèdres d'atomes de manganèse liés par les sommets. Sur cette représentation conventionnelle de la phase de Laves cubique, un atome de terre rare est à l'origine, les coordonnées des autres atomes sont portées sur le tableau I-2. Pour la détermination de l'arrangement des moments magnétiques de manganèse, une description en prenant comme origine de la maille, le centre de gravité du tétraèdre d'atomes de manganèse, permet de mieux appréhender le couplage entre les différents atomes de manganèse. Dans la maille cubique face centrée, les trois autres tétraèdres de manganèse sont alors situés directement au centre des faces. Le tableau I-2 comporte également les coordonnées des atomes du motif cristallographique dans cette description. Sur le tableau I-3 nous avons porté les différents environnements en atomes premiers voisins pour les deux sites ainsi que les distances interatomiques qui leurs sont associées en fonction du paramètre a_0 de la maille cubique.

Tableau I-1 : Paramètres de maille des composés RMn_2 à la température ambiante.

Composé	Structure	Paramètres (Å)	c/a
PrMn_2	hexagonale	a = 5,577 c = 9,115	1,634
NdMn_2	hexagonale	a = 5,560 c = 9,060	1,629
SmMn_2	hexagonale	a = 5,511 c = 8,978	1,629
SmMn_2	cubique	a = 7,79	
GdMn_2	cubique	a = 7,740	
YMn_2	cubique	a = 7,681	
TbMn_2	cubique	a = 7,626	
DyMn_2	cubique	a = 7,573	
HoMn_2	cubique	a = 7,520	
HoMn_2	hexagonale	a = 5,282 c = 8,622	1,632
ErMn_2	hexagonale	a = 5,280 c = 8,620	1,632
TmMn_2	hexagonale	a = 5,241 c = 8,565	1,634
LuMn_2	hexagonale	a = 5,215 c = 8,550	1,639
ThMn_2	hexagonale	a = 5,482 c = 8,896	1,623

Tableau I-2 : Positions des atomes du motif de base de la maille cubique. Les autres atomes de la maille sont générés à partir des positions ci-dessous par les translations : $T_0 = 0 \ 0 \ 0$, $T_1 = 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$, $T_2 = \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$, $T_3 = \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$

Atome	site symétrie	origine en $\bar{4}3\ m$	origine au centre de gravité du tétraèdre de Mn
Mn	16 d	$(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8})$; $(\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8})$	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$; $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{7}{8})$
	$\bar{3}\ m$	$(\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8})$; $(\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8})$	$(\frac{1}{8}, \frac{7}{8}, \frac{1}{8})$; $(\frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$
R	8 a	$(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	$\bar{4}3\ m$		

Tableau I-3 : Environnement des atomes et distances interatomiques en fonction du paramètre a_c de la structure cubique.

Atomes	Voisin	Nombre de voisins	Distance/ a_c	Distances dans le cas de SmMn_2 (Å)
R	R	4	$\sqrt{3}/4 = 0,433$	3,373
R	Mn	12	$\sqrt{11}/8 = 0,415$	3,230
Mn	Mn	6	$\sqrt{2}/4 = 0,354$	2,754
Mn	R	6	$\sqrt{11}/8 = 0,415$	3,230

● Mn : 16 d

○ R : 8 a

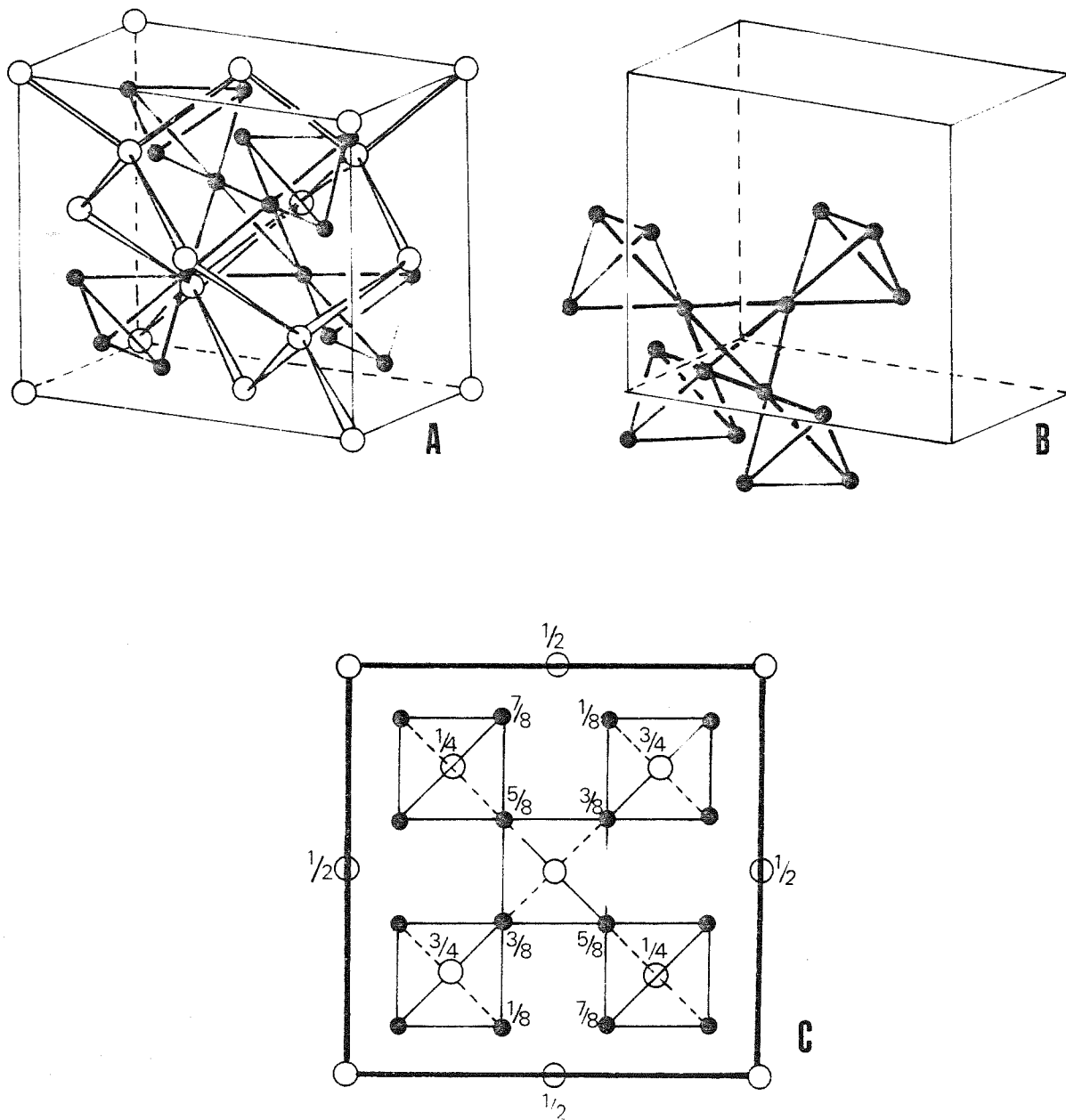


Figure I-2 : Structure cristalline de la phase de Laves cubique type MgCu_2 .

A = Représentation en perspective de la structure.

B = Arrangement des tétraèdres de manganèse dans la maille cubique (l'origine de la maille est prise au centre de gravité d'un des tétraèdres).

C = Projection de la structure dans le plan $(0\ 0\ 1)$.

A-3 Structure hexagonale : C14

Le groupe d'espace de la structure hexagonale est $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; la maille (figure I-3) comporte 4 formules chimiques. Les atomes de manganèse occupent deux sites cristallographiques inéquivalents de multiplicité 6h et 2a. Le site 2a a la même symétrie axiale ($\bar{3}m$) que le site 16d dans la phase cubique ; pour les deux sites l'environnement en atomes premiers voisins est rigoureusement le même. Les atomes de terres rares ou le thorium occupent un seul site cristallographique 4f de symétrie également axiale ($3m$). Les positions et les environnements des différents atomes dans la maille sont portés respectivement dans les tableaux I-4 et I-5. Comme dans la phase cubique les atomes de manganèse occupent les sommets de tétraèdres.

En fait les structures des différentes phases de Laves sont étroitement liées entre elles (PEA 67), (REN 76). Elles ont un même motif fondamental, et l'on peut passer de l'une à l'autre en modifiant l'alternance de couches formées de ces motifs de la même manière que celle utilisée pour relier les différentes structures compactes. Les paramètres a_h et c_h de la maille hexagonale idéale vérifient aussi la relation $c_h/a_h = 2\sqrt{2/3} = 1,633$; dans ce cas les tétraèdres sont réguliers et identiques à ceux de la phase cubique. Un dimorphisme est même observé avec le samarium et l'holmium, dans ce cas $c_h = a_c \cdot 2/\sqrt{3}$ et $a_h = a_c/\sqrt{2}$. Dans la phase cubique les tétraèdres ont tous un sommet commun et forment un réseau tridimensionnel ; dans la phase hexagonale ces mêmes tétraèdres s'arrangent en chaînes parallèlement à l'axe senaire ; les distances entre atomes premiers voisins appartenant à deux chaînes voisines sont identiques aux distances interatomiques dans les tétraèdres. Nous discuterons ultérieurement les rôles des arrangements tétraédriques des atomes de manganèse sur les propriétés magnétiques. Dans les tableaux I-3 et I-5, nous avons porté à titre d'exemple les distances interatomiques entre atomes premiers voisins dans le composé $SmMn_2$ pour lequel il y a dimorphisme. Les plus courtes distances entre atomes de manganèse, de l'ordre de 2,7 Å sont voisines de celles rencontrées dans les différentes variétés de manganèse métal.

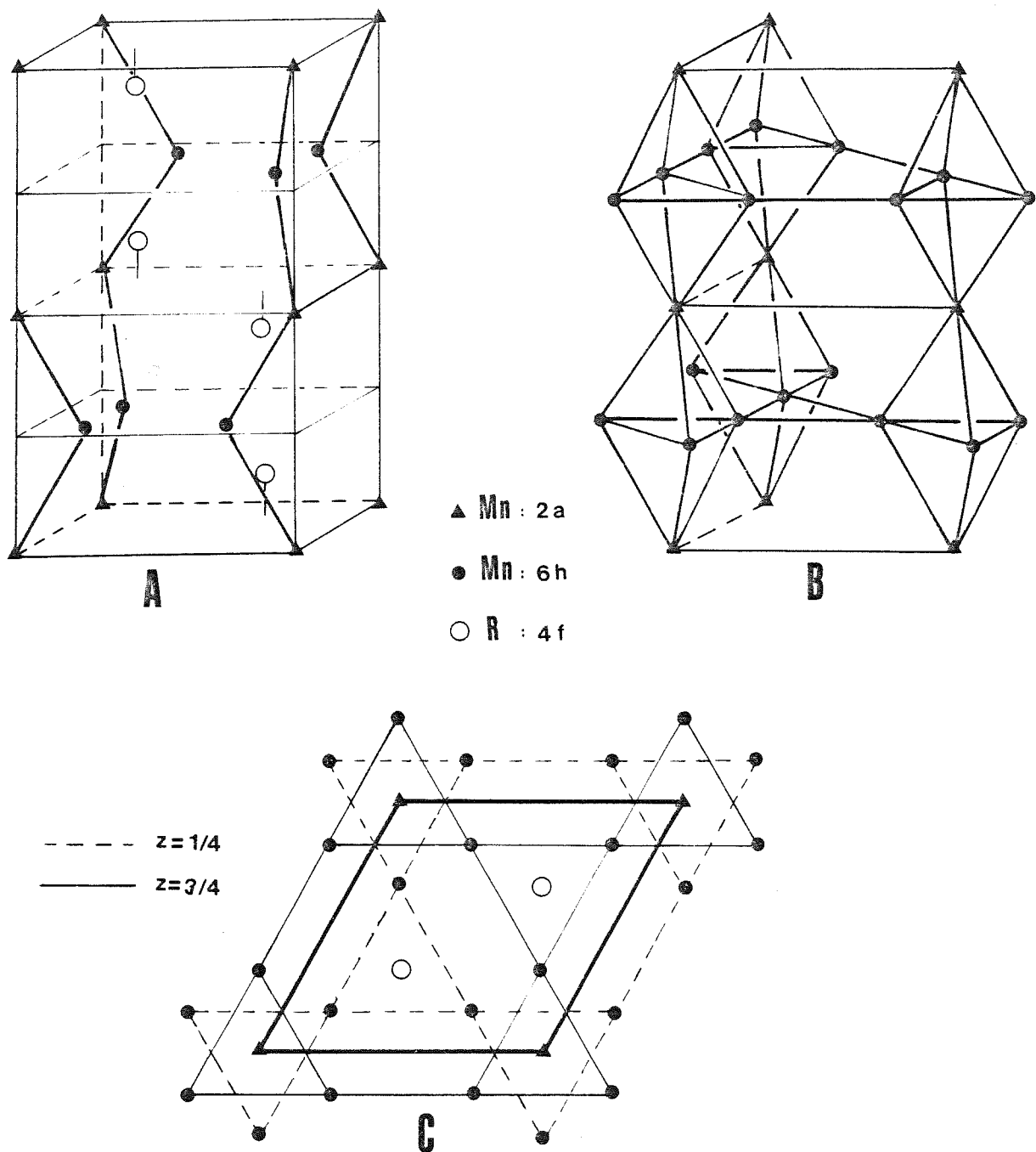


Figure I-3 : Structure cristalline de la phase de Laves hexagonale type MgZn_2 .

A - Représentation en perspective de la structure.

B - Arrangement des chaînes de tétraèdre de manganèse.

C - Projection de la structure cristalline parallèlement à l'axe $\vec{c}$.

Tableau I-4 : Position des atomes dans la phase hexagonale.

Atome	Site	Position des atomes, origine ($\bar{3}$ m1)
Manganèse Mn ₁	$\frac{2}{3}$ a $\frac{1}{3}$ m	(0, 0, 0) ; (0, 0, $\frac{1}{2}$)
Manganèse Mn ₂	6 h m m	(x, $\bar{x}$, $\frac{1}{4}$) ; ($\bar{x}$, x, $\frac{3}{4}$) (2 $\bar{x}$, $\bar{x}$, $\frac{1}{4}$) ; (2x, x, $\frac{3}{4}$) x = - $\frac{1}{6}$ (x, 2x, $\frac{1}{4}$) ; ($\bar{x}$, 2 $\bar{x}$, $\frac{3}{4}$)
R	4 f 3 m	($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, z) ; ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\bar{z}$) z = $\frac{1}{16}$ ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2} - z$) ; ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2} + z$)

Tableau I-5 : Environnement des atomes et distances interatomiques en fonction du paramètre a_h de la structure hexagonale avec c_h = a_h 2 $\sqrt{2/3}$.

Atome	Voisin	Nombre de voisins	Distance/a _h	Cas de SmMn ₂ (Å)
R	R	4	$\sqrt{6}/4 = 0,612$	3,375
R	Mn ₁	3	$\sqrt{11}/4\sqrt{2} = 0,586$	3,231
R	Mn ₂	9	$\sqrt{11}/4\sqrt{2} = 0,586$	3,231
Mn ₁	Mn ₁	2	$\sqrt{2}/\sqrt{3} = 0,816$	4,500
Mn ₁	Mn ₂	6	1/2 = 0,500	2,756
Mn ₁	R	6	$\sqrt{11}/4\sqrt{2} = 0,586$	3,231
Mn ₂	Mn ₂	4	1/2 = 0,500	2,756
Mn ₂	Mn ₁	2	1/2 = 0,500	2,756
Mn ₂	R	6	$\sqrt{11}/4\sqrt{2} = 0,586$	3,231

B - METHODES EXPERIMENTALES

B-1 - Préparation des échantillons

Des échantillons polycristallins et monocristallins ont été utilisés dans notre étude. Ils ont été élaborés à partir des éléments purs (99,9 %). Aux températures de fusion de ces derniers, les creusets d'oxydes réfractaires tels que l'alumine, la zircone, les thorines et mêmes la glucine sont attaqués et réduits par les métaux de terres rares ce qui modifie la composition des produits finaux. Parmi les métaux réfractaires le molybdène, le tungstène, le tantale résistent bien à l'attaque des terres rares fondues mais forment un entectique à bas point de fusion avec les métaux de transition 3d. Devant ces difficultés, les procédés de préparation doivent éviter toute contamination due au creuset.

a - Préparation des échantillons polycristallins : méthode du creuset froid

Le principe du four est schématisé sur la figure I-4. Les constituants sont placés dans un creuset cylindrique en cuivre divisé en secteurs selon les génératrices du cylindre et refroidis à l'eau. Cinq spires tubulaires en cuivre refroidies également à l'eau entourent le creuset et sont alimentées par un générateur de courant haute fréquence. Les constituants se trouvent donc placés dans un champ d'induction électromagnétique. Ils sont le siège de courants induits qui les portent à leur température de fusion. Par ailleurs, la forme des secteurs du creuset froid est telle que le gradient de champ magnétique produit, sur les courants induits dans l'alliage en fusion, des forces électromagnétiques qui contrebalancent l'action de la pesanteur et diminuent le contact avec le creuset. Cette méthode dite du creuset froid permet, en dépit du fort caractère électropositif des métaux de terres rares, d'éviter toute contamination par le creuset. Les forces électromagnétiques conduisent également à un brassage énergétique qui assure une bonne homogénéisation du composé. Lorsque l'alliage en fusion est jugé parfaitement homogène, on coupe l'alimentation du four. L'alliage cristallise dans le creuset où il subit une trempe. Pour permettre la fusion sous atmosphère inerte (argon) et éviter l'oxydation de l'alliage par contact avec l'air, les spires, le creuset et le doigt sont placés dans une enceinte en pyrex. On procède ensuite à un recuit sous vide à 850° C pour éliminer les défauts dus à la trempe et homogénéiser l'échantillon. La qualité des échantillons, plus particulièrement l'état monophasé est systématiquement vérifiée par diffraction de rayon X, par la méthode de Debye Scherrer.

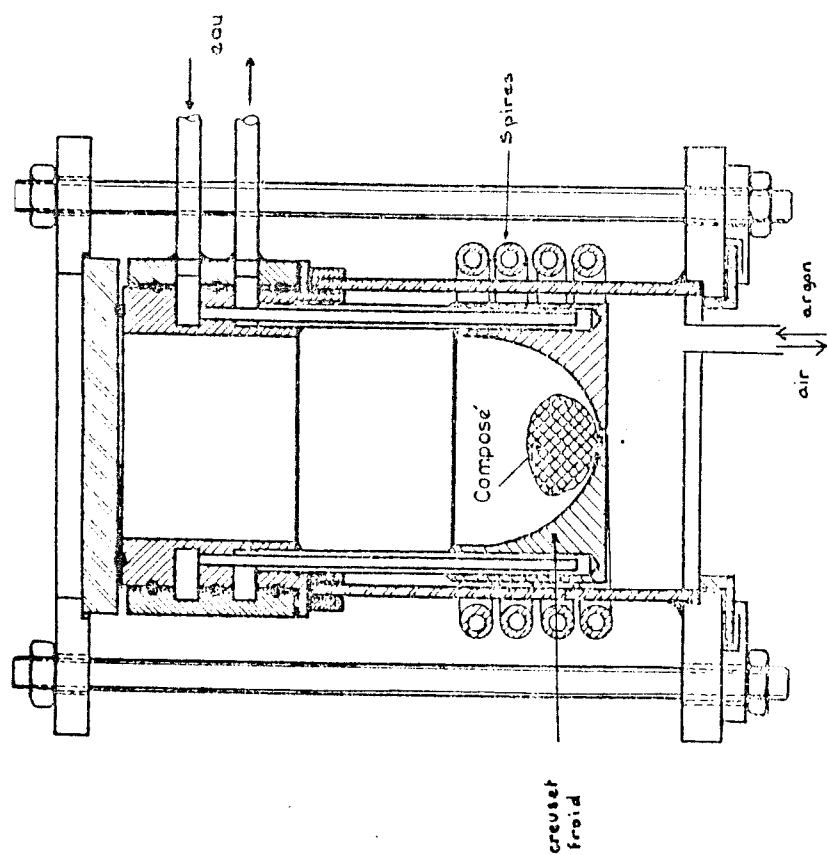


Figure I-4 : Schéma du four à creuset froid.

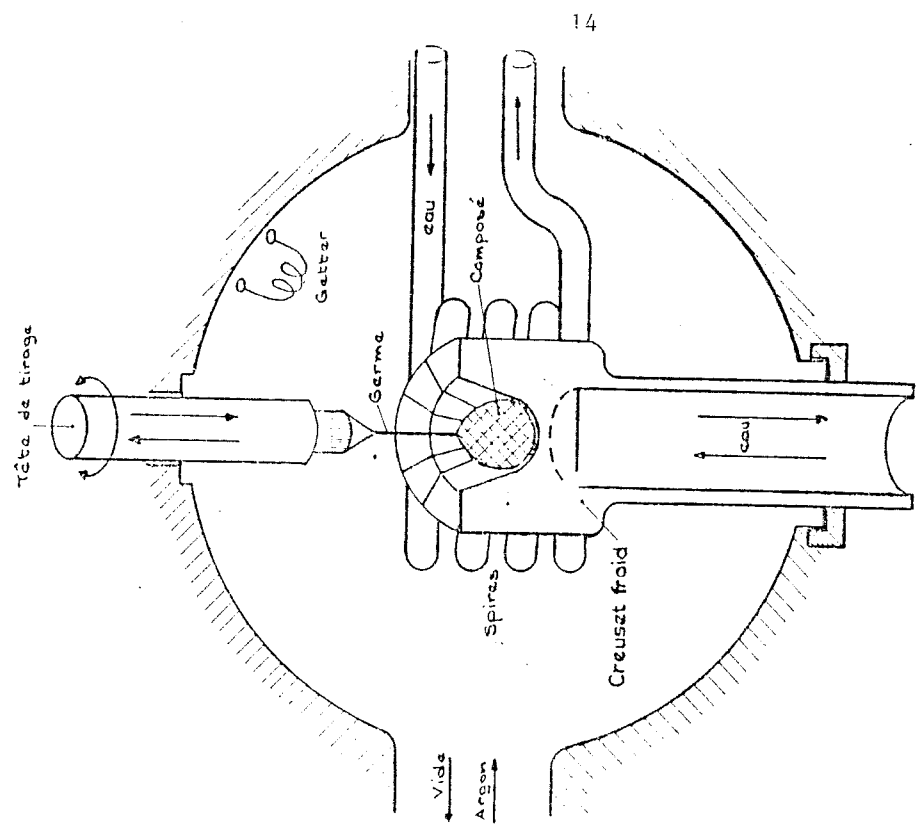


Figure I-5 : Schéma du four à induction pour tirage de monocristaux

b - Préparation des échantillons monocristallins : Méthode de Czochralski

La croissance de cristaux par Czochralski s'adresse uniquement aux composés congruents ou presque. La fusion du composé est assurée par un four à induction utilisant un creuset froid dont le fonctionnement a été décrit précédemment. Le cristal est préparé par tirage à partir du bain fondu dans le creuset froid. L'amorçage de la croissance est obtenu en amenant un germe ou à défaut une aiguille en métal réfractaire (tungstène) en contact avec le bain. On impose une direction de croissance au cristal en assurant une symétrie axiale du gradient de température par rotation du dispositif de tirage. Cette rotation entraîne par la même occasion l'homogénéisation du bain en température et en composition. L'installation est schématisée sur la figure I-5. La tête de tirage ou porte-germe est refroidie à l'eau. Elle est animée d'un mouvement de translation vertical à vitesse réglable et d'un mouvement de rotation. La translation de la tête de tirage permet la mise en contact du germe avec le bain dont la température est ajustée finement autour du point de fusion. Après l'amorçage du cristal, on met en route le tirage dont la vitesse est fonction des caractéristiques du composé (nature et tension de vapeur des éléments). L'analyse de la qualité cristallographique et l'orientation des échantillons sont réalisées par diffraction de rayons X (méthode de Laué).

B#2 - Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur plusieurs installations différentes, en fonction de la précision des mesures et de la valeur des champs magnétiques désirée. Pour chacune de ses expériences l'aimantation est mesurée par extraction axiale de l'échantillon. Ce dernier est déplacé dans un champ homogène, entre deux bobinages de détection montés en série-opposition. Lors du déplacement le flux créé par l'échantillon à travers ces bobines varie et induit une force électromotrice $e = - \frac{d\phi}{dt}$. En intégrant cette force électromotrice pendant tout le déplacement, on obtient la variation totale du flux créé par l'échantillon qui est proportionnel au moment magnétique porté par ce dernier.

La plupart des mesures ont été effectuées sur l'installation automatique mise au point par P. Lethuillier. Le champ magnétique est créé par une bobine supraconductrice en Nobium-Titane, il atteint 80 kOe, son homogénéité est de 10^{-4} dans la zone où se déplace l'échantillon. L'intégration du signal de mesure est effectuée par un voltmètre numérique intégrateur. Un calorimètre à circulation d'hélium gazeux

permet une régulation de la température de 0,05 K, entre 1,5 et 300 K.

Les mesures en champs magnétiques intenses ont été effectuées au Service National des Champ Intenses. L'appareillage manuel repose sur le même principe que le précédent. Le champ magnétique est ici créé par deux bobines résistives de type Bitter concentriques, sa valeur peut atteindre 200 kOe.

Pour les mesures des très faibles aimantations ou de très faible transition magnétique nous avons utilisé le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) installé par G. Fillion dans notre laboratoire. Ce type d'appareillage permet d'avoir une très grande sensibilité. La différence essentielle avec le magnétomètre classique réside dans la façon de capter et de mesurer la variation de flux induit par le déplacement de l'échantillon entre les bobines de mesure. La variation de flux est mesurée à l'aide d'un interféromètre quantique (G00 77) constitué d'un anneau supraconducteur muni d'une fonction Josephson et couplé à la bobine d'un circuit résonnant excité par un courant radiofréquence (19 MHz). L'échantillon isolé des perturbations magnétiques extérieures par un écran supraconducteur, est suspendu à un fil de quartz pour éviter les contributions magnétiques du porte échantillon.

Les principales caractéristiques des 3 installations sont résumées dans le tableau I-6.

Tableau I-6 : Les principales caractéristiques des trois installations de mesure

	L. NEEL	S.N.C.I.	S.Q.U.I.D.
$H_{\max}$ (kOe)	80	200	50
Homogénéité	$5 \cdot 10^{-4}$ sur 6 cm	$1,5 \cdot 10^{-3}$ sur 1 cm	$5 \cdot 10^{-4}$ sur 6 cm
Résolution (uem)	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	10^{-7}
Gamme de température (K)	1,5-300	2-300	1,5-350

B-3 - Mesures de dilatation thermique

Les études de dilatation thermique macroscopique ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre de type capacif mis au point par E. du Trémolet de Lacheisserie (TRE 75). Le schéma du principe est représenté sur la figure I-6. L'échantillon repose au fond d'un tube en silice ; ces déformations sont transmises par l'intermédiaire d'un piston également en silice, à l'armature mobile d'un condensateur différentiel. Les condensateurs C_{AB} et C_{AC} étant préalablement réglés identiques, un pont de détection permet, après amplification, de mesurer le déséquilibre du condensateur associé à un déplacement de l'électrode mobile. Ce dilatomètre permet de mesurer tout allongement entre 0,5 Å et 100 μ . Une large gamme de température peut être utilisée entre 4,2 K et 1000 K. La résolution de l'appareillage est de l'ordre de 1 Å.

Les variations thermiques des paramètres de maille des composés $NdMn_2$ et $ThMn_2$ ont été obtenues par diffraction de rayons X. Cette étude a été réalisée au Laboratoire de cristallographie du C.N.R.S. - Grenoble en collaboration avec F. Sayetat. Le montage du diffractomètre utilisé est classique de type Seeman-Bohlin avec monochromateur (SAY 74) (figure I-7). L'échantillon sous forme de poudre est placé dans un cryostat centré sur un goniomètre Berthold à axe de rotation vertical. La liaison entre le cryostat et le goniomètre est conçue de telle sorte que le cryostat reste solidaire au mouvement du goniomètre et que l'échantillon puisse tourner autour d'un axe vertical confondu avec celui du goniomètre. La détection de rayons X se fait à l'aide d'un compteur semi-proportionnel lié au goniomètre de telle façon qu'il tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ . Le cryostat comporte sur le trajet du faisceau de rayons X, une fenêtre en mylar de 50 microns d'épaisseur, de 10 mm de hauteur et d'une ouverture légèrement supérieure à 180° pour permettre une exploration angulaire maximum ($3^\circ < \theta < 87^\circ$).

Un écran de mylar aluminisé est également appliqué contre la surface de l'échantillon pour diminuer les pertes par rayonnement et assurer une température plus homogène à l'intérieur de l'échantion. L'étude peut être faite entre 2,6 et 350 K. La radiation utilisée est celle $K\alpha_1$ du chrome $\lambda = 2,28962$ Å.

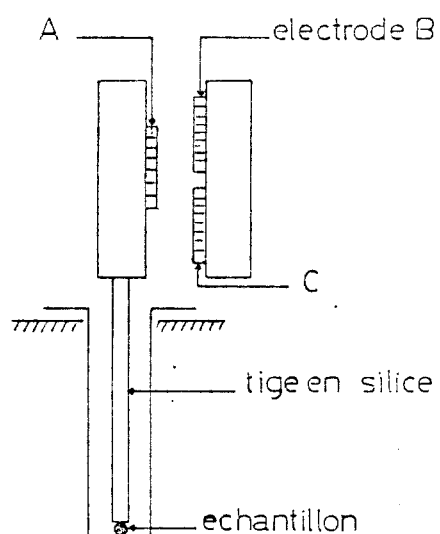


Figure I-6 : Schéma du principe du dilatomètre "type capacitif".

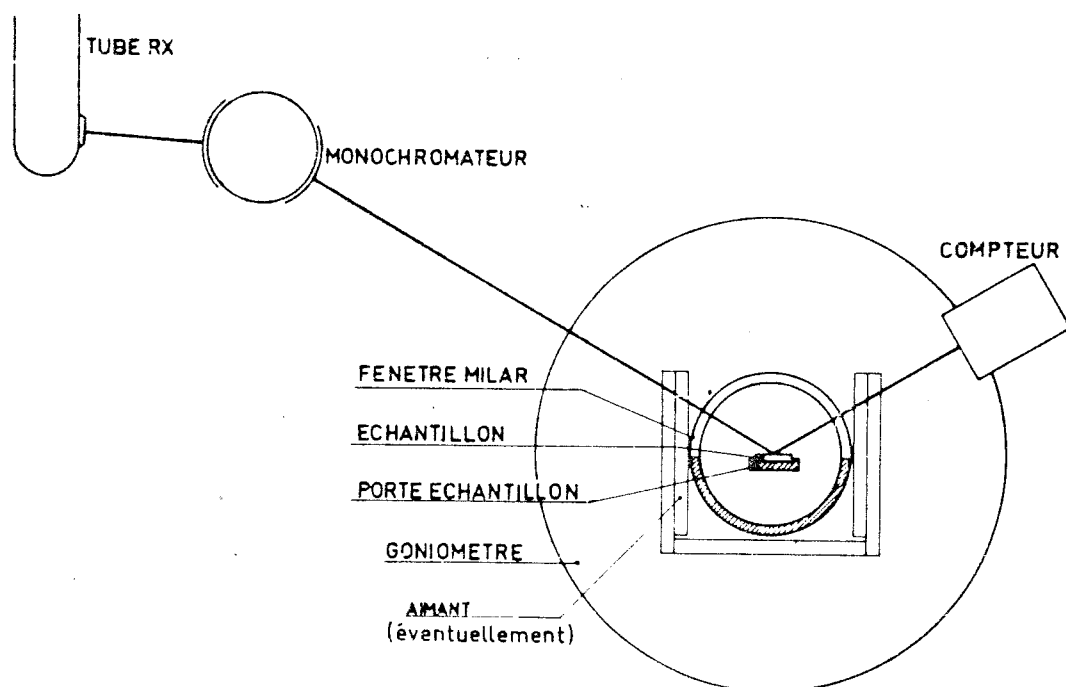


Figure I-7 : Schéma du principe du diffractomètre de rayons X (montage basses températures).

B-4 - Diffraction neutronique

a - Principe de la diffraction des neutrons

La théorie de la diffusion des neutrons par les noyaux et les moments magnétiques est maintenant bien connue. Nous rappellerons uniquement le principe des techniques expérimentales que nous avons utilisées. D'une manière générale 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. Elle dépend de l'orientation des spins portés par les deux particules.

La section efficace de diffusion élastique $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, c'est à dire l'intensité diffractée dans un angle solide $d\Omega$ autour du vecteur diffracté $\vec{K}$, peut être décomposée en deux parties, suivant que la diffusion s'effectue avec ou sans retournement du spin du neutron, leurs contributions respectives s'écrivent :

$$\frac{d\sigma^{\pm\pm}}{d\Omega} \propto (F_{\vec{K}}^N \pm F_Z^M \frac{\vec{1}}{\vec{K}})^2 \text{ quand il n'y a pas de retournement de spin.}$$

$$\frac{d\sigma^{\pm\mp}}{d\Omega} \propto (F_X^M \frac{\vec{1}}{\vec{K}})^2 + (F_Y^M \frac{\vec{1}}{\vec{K}})^2 \text{ quand il y a retournement de spin.}$$

- $F^N(\vec{K})$ désigne le facteur de structure nucléaire.
- $F_{(\vec{K})}^M \frac{\vec{1}}{\vec{K}}$ est la projection perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{K}$ du facteur de structure magnétique.
- Z est la direction de polarisation du neutron.

Si le faisceau de neutron incident n'est pas polarisé il est nécessaire de considérer toutes les directions possibles pour le spin des neutrons on a alors $\langle F_{MZ}^M \rangle = 0$.
L'intensité diffractée présente alors deux contributions indépendantes

$$I(\vec{K}) \propto F^N(\vec{K})^2 + F^M(\vec{K})^2$$

Le spectre de diffraction nucléaire permet la détermination de la périodicité cristallographique. L'intensité diffractée associée à un vecteur $\vec{K}$ du réseau réciproque s'écrit

$$I_N(\vec{K}) = C(\vec{K}) F_N^2(\vec{K}) \text{ avec}$$

$$F_N(\vec{K}) = \sum_j b_j \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_j)$$

la sommation s'étend à tous les atomes j de la maille élémentaire, $\vec{r}_j$ désigne leur position et b_j est la longueur de diffusion nucléaire ; $C(\vec{K})$ regroupe les facteurs de Lorentz et d'absorption ainsi que la constante d'appareillage.

La contribution magnétique à l'intensité diffractée permet de déterminer la périodicité magnétique. L'intensité magnétique associée est donnée par :

$$I_K^M = C(\vec{K}) F_{KL}^2(\vec{K}) = C(\vec{K}) \left| \vec{F}_K^M - |\hat{K} \cdot \vec{F}_K^M| \right|^2$$

où $\vec{F}_K^M = 0,27 \cdot 10^{-12} \sum_{n,j} f_j(\vec{K}) \vec{M}_{nj} \exp(2i\pi \vec{K} \cdot \vec{R}_{nj})$, $\hat{K} = \frac{\vec{K}}{|\vec{K}|}$ est le vecteur

unitaire porté par $\vec{K}$ et $\vec{M}_{nj}$ est le moment magnétique de l'atome j dans la $n^{\text{ième}}$ maille dont la position est $\vec{R}_{nj}$.

REMARQUE :

Dans le cas d'un diagramme de poudre, il est nécessaire de tenir compte de la superposition des différentes réflexions dues à la multiplicité ; l'intensité diffractée s'écrit alors (SHI 59) :

$$I_{(hkl)}^M = C(\vec{K}) j_{hkl} \langle \eta^2 \rangle_{hkl} |\vec{F}_{hkl}^M|^2$$

j_{hkl} est la multiplicité de la réflexion (hkl) .

$\langle \eta^2 \rangle_{hkl}$: La valeur moyenne de $\sin^2 \alpha$ ou α est l'angle entre le vecteur de diffusion $\vec{K}$ et le facteur de structure magnétique $\vec{F}_{hkl}^M$. Dans notre étude nous avons eu à considérer deux cas particuliers, celui d'une structure hexagonale avec les moments dans le plan de base de la structure et celui d'une structure tétragonale.

Dans le premier cas :

$$\langle n^2 \rangle_{hkl} = 1 - \frac{h^2 + k^2 + hk}{2(h^2 + k^2 + hk) + \frac{3la^2}{2c^2}}$$

a et c sont les paramètres de la maille hexagonale. Cette formule est indépendante de la direction des moments par rapport aux axes du plan de base, il n'est donc pas possible de déterminer cette direction à partir d'un diagramme de diffraction de poudre.

Pour une structure tétragonale $\langle n^2 \rangle$ peut s'écrire

$$\langle n^2 \rangle_{hkl} = 1 - \frac{(h^2 + k^2) \frac{c^2}{2a^2} \sin^2 \phi + l^2 \cos^2 \phi}{(h^2 + k^2) \frac{c^2}{a^2} + l^2}, \text{ où } \phi \text{ est la direction entre le moment}$$

magnétique et l'axe c de la structure tétragonale.

b - Diffusion paramagnétique de neutrons polarisés avec analyse de polarisation

La section efficace de diffusion paramagnétique des neutrons peut être décomposées en deux termes, l'un sans retournement du spin des neutrons,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{++} \propto \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{Q}\vec{R}) \langle S_{\vec{1}0}^Z S_{\vec{1}\vec{R}}^Z \rangle$$

l'autre avec le retournement du spin,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{+-} \propto \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{Q}\vec{R}) \langle S_{\vec{1}0}^X S_{\vec{1}\vec{R}}^X + S_{\vec{1}0}^Y S_{\vec{1}\vec{R}}^Y \rangle$$

dans ces relations, $\vec{Q}$ et $\vec{R}$ sont des vecteurs des réseaux réciproques et directs. S est l'opérateur de spin, $S_{\vec{1}}$ sa projection perpendiculairement au vecteur de diffusion, Z désigne la direction de polarisation des neutrons.

Les propriétés de diffusion représentées par ces relations mettent en évidence deux cas expérimentaux d'un intérêt particulier. Lorsque la polarisation des neutrons est selon le vecteur de diffusion $S_{\vec{1}}^Z = 0$, le seul terme de diffusion magnétique est celui avec retournement de spin, il vaut en supposant le système isotrope d'un point de vue macroscopique :

$$\langle S_{\vec{1}_0}^X S_{\vec{1}_R}^X + S_{\vec{1}_0}^Y S_{\vec{1}_R}^Y \rangle = \frac{2}{3} \langle S_0 S_R \rangle$$

Lorsque la polarisation des neutrons est perpendiculaire au vecteur de diffusion, les termes de diffusion avec et sans retournement de spin sont égaux :

$$\langle S_{\vec{1}_0}^Z S_{\vec{1}_R}^Z \rangle = \langle S_{\vec{1}_0}^X S_{\vec{1}_R}^X + S_{\vec{1}_0}^Y S_{\vec{1}_R}^Y \rangle = \frac{1}{3} \langle S_0 S_R \rangle$$

Ainsi, les différences entre les sections efficaces, avec retournement de spin ou sans retournement de spin, pour les deux directions de polarisation sont proportionnelles à $\frac{1}{3} \langle S_0 S_R \rangle$. Tous les autres termes de diffusion (nucléaire, de spin nucléaire) s'annulent dans ces différences, d'où l'intérêt particulier de les réaliser d'un point de vue expérimental.

Avec la technique d'analyse de polarisation, il est possible de mesurer les intensités diffusées avec et sans retournement de spins des neutrons.

La polarisation des neutrons incident n'est jamais parfaite, elle reste cependant élevée, néanmoins la mesure de cette polarisation est systématiquement effectuée pour déterminer les corrections résultantes. La normalisation de l'intensité magnétique diffusée est obtenue par comparaison avec l'intensité d'une raie de Bragg nucléaire dont le facteur de structure peut être calculé.

C - DIFFRACTOMETRES UTILISES

- Diffractomètre multicompteurs : (C.E.N.G.)

Nous avons réalisé nos expériences de diffraction neutronique sur poudre sur le diffractomètre multicompteurs installé au Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble (C.E.N.G.) par E. Roudaut. Le faisceau diffracté par l'échantillon est recueilli par un ensemble de 800 compteurs disposés circulairement et couvrant une zone angulaire de 40° (fig. I-8). L'échantillon sous forme de poudre est placé dans un cryostat à circulation d'Helium, la température pouvant être réglée de 2 à 300 K. La longueur d'onde des neutrons utilisés est de l'ordre de 2,5 Å.

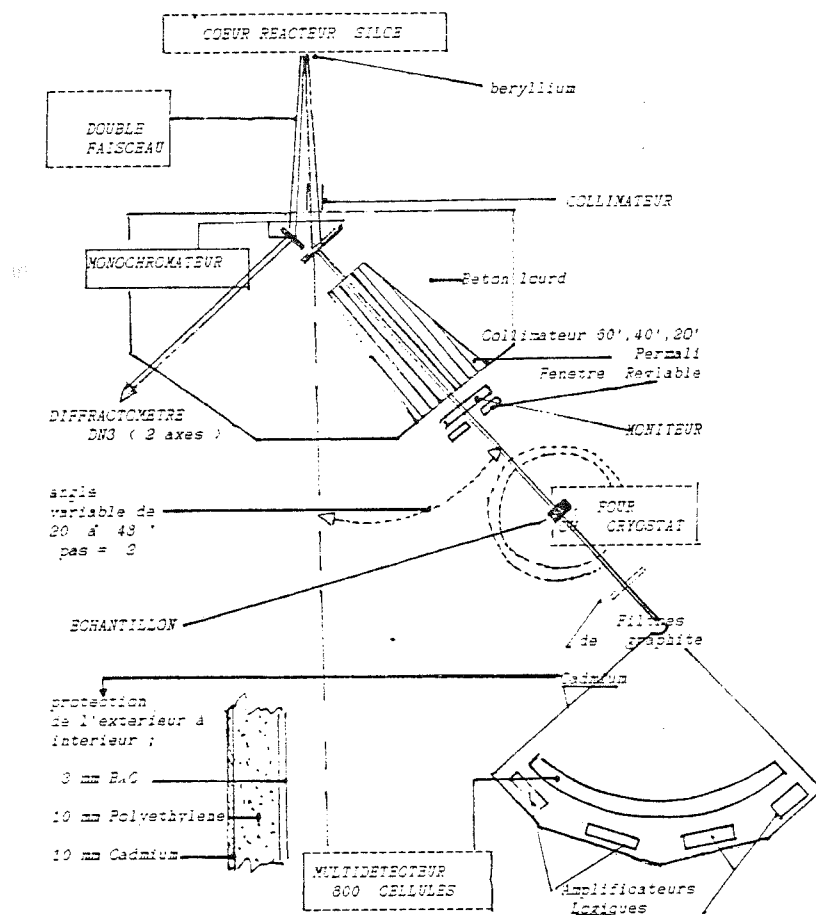


Figure I-8 : Schéma du diffractomètre multicompteur au réacteur Siloé.

- Diffractomètre D5 (I.L.L.)

Les expériences de diffraction de neutron polarisés et diffusion paramagnétique ont été effectuées sur le diffractomètre D5 à l'I.L.L. en collaboration avec K.R.A. Ziebeck. Cet instrument est un spectromètre 3 axes à neutrons polarisés avec analyse de polarisation. Les neutrons incidents sont monochromatisés et polarisés par réflexion sur un monocristal d'Heusler de MnCu_2Al . L'analyse en énergie et l'analyse de la polarisation des neutrons diffusés sont obtenues à l'aide d'un cristal du même matériau. Le polariseur et l'analyseur peuvent être considérés comme ayant une réflectivité nulle pour les neutrons dans l'état de spin (-). Un "flipper" placé avant l'échantillon permet de renverser la polarisation du faisceau.

* Lorsque le "flipper" ne fonctionne pas, la polarisation des neutrons incidents est (+). L'analyseur ne sélectionne que les neutrons de spin (+), et seule la section efficace des processus sans retournement de spin (++) est mesurée.

* Inversement, lorsqu'il fonctionne, la polarisation des neutrons incidents est (-), dans ce cas c'est la section efficace des processus avec retournement de spin (-+) qui est mesurée.

Au niveau de l'échantillon un système de bobines de Helmholtz joue le rôle de guide de neutrons et permet d'orienter la polarisation soit parallèlement soit perpendiculairement au vecteur de diffusion (figure I-9). Le champ magnétique créé par les bobines est très faible, de l'ordre de 100 Oe. Situé sur la source chaude, D5 permet la mesure de grands transferts d'énergie. $h\nu_{\text{max}} \approx 200 \text{ meV}$ pour l'énergie incidente maximum obtenue par le monochromateur MnCu_2Al .

L'échantillon peut être placé soit dans un cryostat à circulation d'hélium, soit dans un réfrigérateur (Displex) à deux étages. La température peut être réglée de 2,5 jusqu'à 300 K.

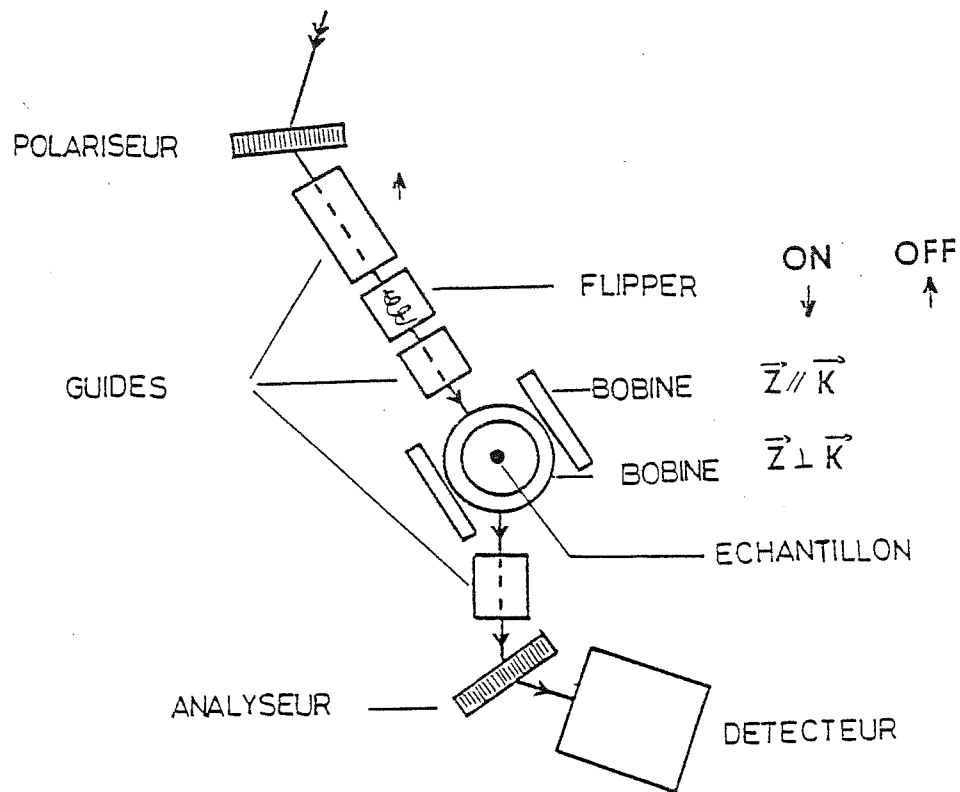


Figure I-9 : Schéma du spectromètre 3 axes, D5, avec neutrons polarisés et analyse de polarisation.

CHAPITRE II

PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES DU COMPOSE CUBIQUE YMn_2

C H A P I T R E I I

PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES DU COMPOSE CUBIQUE YMn_2

A - INTRODUCTION

Avant 1980, les propriétés magnétiques des composés RMn_2 ont été déterminées sur des échantillons polycristallins. La perte du magnétisme 3d dans les composés RCo_2 et RNi_2 a probablement influencé les études entreprises à cette époque : en raison de la faiblesse de la variation thermique de la susceptibilité magnétique, il a été conclu que le manganèse, dans les composés RMn_2 , n'était pas magnétique. Ce résultat a été confirmé par des études de diffraction neutronique sur $ErMn_2$ et $TmMn_2$ (FEL 65) entre autres. Par contre des études de diffraction neutronique sur les composés $TbMn_2$ (COR 64) et $HoMn_2$ (CHA 77) ont montré que dans ces composés les atomes de manganèse sont porteurs d'un moment magnétique.

A partir de 1980, les études sur les composés RMn_2 sont devenues plus nombreuses ; trois laboratoires ont apporté simultanément leur contribution. Lors de la Conférence Internationale de Magnétisme de Kyoto (1982), Nakamura et ses collaborateurs ont présenté les fortes anomalies de dilatation thermique caractérisant certains de ces composés et ont montré qu'elles devaient être associées à la mise en ordre des moments des atomes de manganèse. Le groupe de Levitin a également étudié la distorsion cristallographique associée à l'anomalie de dilatation du composé YMn_2 . Durant cette période, à Grenoble, nous avons entrepris la préparation de monocristaux, étudié les processus d'aimantation et tenté de déterminer les structures magnétiques.

Le composé GdMn_2 présente un processus d'aimantation très complexe. A basse température, les courbes d'aimantation isothermes présentent une hystérésis qui diffère selon que l'échantillon est refroidi avec ou sans champ magnétique (figure II-1) ; une transition est même observée entre 30 et 35 K lorsque le champ est appliqué selon un axe d'ordre 4 bien qu'aucune anisotropie magnétocristalline ne soit mise en évidence à 4,2 K. La saturation de l'aimantation n'est toujours pas atteinte sous 180 kOe, résultat qui témoigne d'un arrangement non colinéaire des moments. Malgré la forte absorption des neutrons par le gadolinium nous avons pu, grâce à l'utilisation des neutrons de très courtes longueurs d'ondes ($\lambda = 0.5 \text{ \AA}$), étudier qualitativement la diffraction magnétique d'un monocristal. En absence de champ extérieur aucune contribution magnétique n'est observée sur les raies de diffraction d'origine nucléaire ; GdMn_2 est donc antiferromagnétique. Sous un champ de 15 kOe, une contribution magnétique apparaît sur ces raies. Le cycle d'hystérésis résulte donc d'une transition entre deux structures magnétiques. Ces deux structures ont une même composante antiferromagnétique qui se traduit par l'observation de raies magnétiques de surstructure s'indexant à l'aide d'un vecteur de propagation $\vec{k} = [\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0]$.

Pour préciser le rôle des interactions gadolinium-manganèse, nous avons étudié les composés pseudobinaires $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Mn}_2$. Les variations de l'aimantation de ces composés en fonction du champ magnétique appliqué à 4,2 K sont portées sur les figures II-2 et II-3 ; même sous 150 kOe, l'aimantation mesurée est toujours inférieure à celle des atomes de gadolinium allié. La structure magnétique de GdMn_2 semble stable jusque pour des concentrations en yttrium $x = 0,5$ (figure II-2). Pour les concentrations plus élevées les variations obtenues résultent des moments des atomes de gadolinium placés dans un champ moléculaire non nul dû aux seuls atomes de manganèse. La continuité de l'évolution jusqu'aux faibles concentrations en gadolinium indique que l'arrangement des moments des atomes de manganèse est le même que dans YMn_2 (figure II-3). En conséquence, la structure magnétique de YMn_2 doit induire un champ moléculaire non nul sur le site de l'yttrium.

Les processus d'aimantation d'un monocristal de TbMn_2 sont analogues à ceux de GdMn_2 mais présentent une forte anisotropie. La diffraction des neutrons pour un échantillon polycristallin nous a permis d'affirmer qu'à l'ordre magnétique, apparaissant à 46 K, est associée une anomalie de volume de 2 %. Contrairement au modèle de structure magnétique proposé par Corliss (COR 64), nous avons pu indexer les raies magnétiques avec un vecteur $\vec{k} [1/3 \ 1/3 \ 0]$.

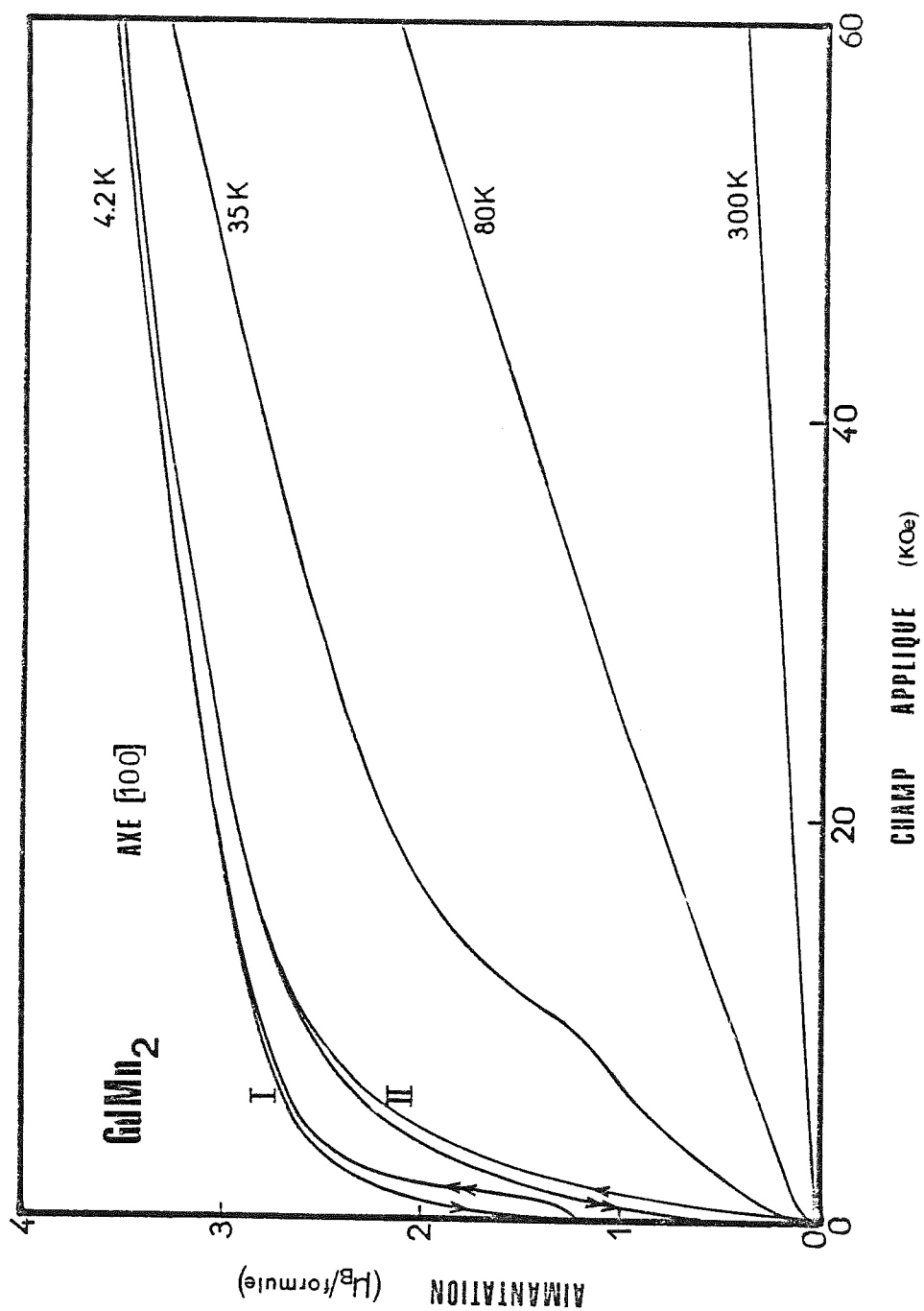


Figure II-1 : $GdMn_2$ - Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement à $[100]$. L'influence d'un champ magnétique externe pendant le refroidissement est montré sur les courbes à 4,2 K obtenues après refroidissement sous un champ magnétique $H = 60$ kOe (ensemble I) et $H = 0$ kOe (ensemble II).

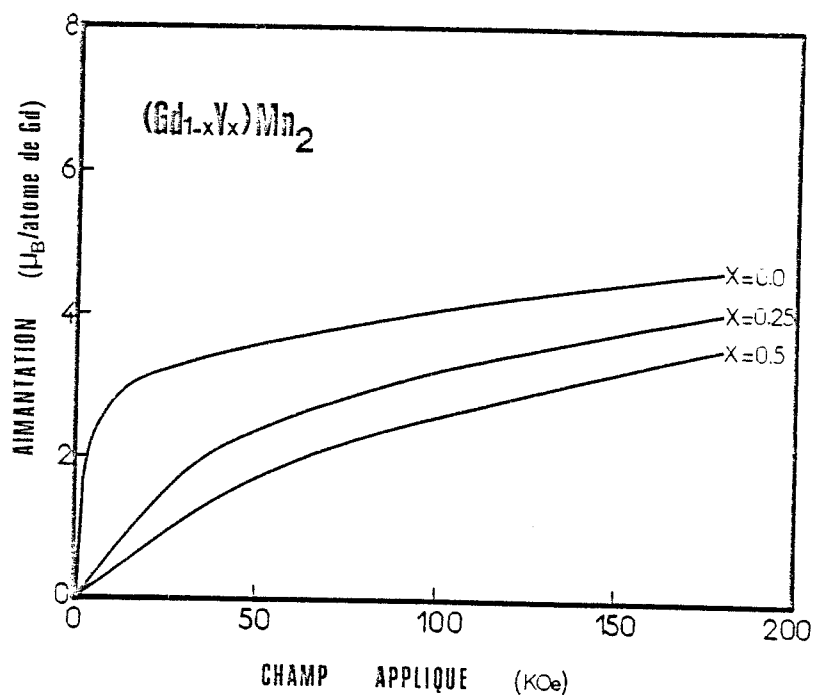


Figure II-2 : $(Gd_{1-x}Y_x)Mn_2$; $x = 0 ; 0,25 ; 0,50$ - Variations de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ magnétique appliqué.

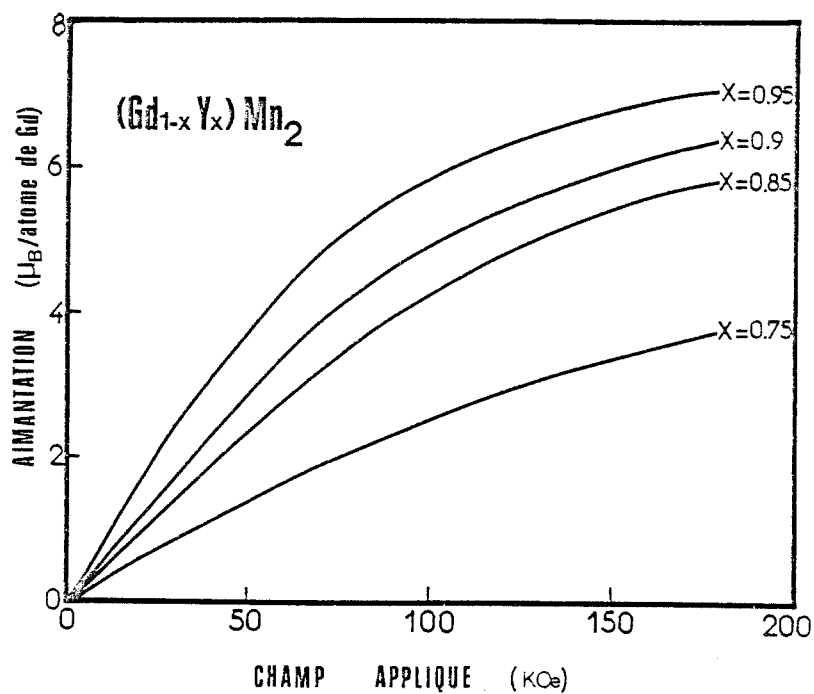


Figure II-3 : $(Gd_{1-x}Y_x)Mn_2$; $x = 0,75 ; 0,85 ; 0,90 ; 0,95$ - Variations de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ magnétique appliqué.

Nous présentons plus en détail des résultats obtenus sur YMn_2 . L'yttrium n'étant pas magnétique, le comportement du composé YMn_2 est caractéristique du seul magnétisme des atomes de manganèse dans la phase de Laves cubique.

B - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DE YMn_2

Sur la figure II-4, en encart, nous avons porté la courbe d'aimantation mesurée à 4,2 K. La variation de l'aimantation est linéaire en champs magnétiques intenses ; l'extrapolation en champ nul met en évidence une faible composante ferromagnétique. La variation thermique de cette composante est faible ; sa valeur dépend de la préparation de l'échantillon. Nous l'avons attribuée à la présence en impureté du composé ferrimagnétique Y_6Mn_{23} , dont l'aimantation atteint $10 \mu_B$ /formule à 4,2 K. La valeur de l'aimantation spontanée mesurée dans YMn_2 permet alors d'évaluer le taux en impureté du composé Y_6Mn_{23} ; il est toujours inférieur à 1 %. La valeur de la susceptibilité de YMn_2 superposée à l'aimantation spontanée de Y_6Mn_{23} est $6,6 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g/Oe à $T = 4,2$ K. Sa valeur dépend peu de la température. Nous présentons sur la figure II-4 la variation thermique de cette susceptibilité mesurée à l'aide du magnétomètre à SQUID et corrigée de la composante ferrimagnétique. La courbe obtenue peut être décomposée en trois régions. En dessous de 65 K, la susceptibilité décroît lorsque la température croît. Entre 65 K et 105 K, une anomalie de la susceptibilité est observée ; elle présente une large hystérésis de l'ordre de 40 K. Au-dessus de 105 K, la susceptibilité croît légèrement avec la température.

C - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE YMn_2

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées sur le diffractomètre multicompteurs du C.E.N.G. La longueur d'onde des neutrons est $\lambda = 2,508$ Å. De nombreux diagrammes ont été enregistrés pour différentes températures comprises entre 2 K et 300 K. A la température ambiante, toutes les raies observées s'indexent dans la structure cubique faces centrées ; les règles de sélection de la phase de Laves cubique sont h, k et l de même parité et $h \neq 4n+2$ et $k, l \neq 4n$. Les raies du diagramme correspondent à la seule diffusion nucléaire des neutrons. Aucune raie d'impureté n'est détectée. Les intensités observées des raies nucléaires et celles calculées à l'aide des longueurs de diffusion $b_Y = 0,77 \cdot 10^{-12}$ cm et $b_{\text{Mn}} = -0,36 \cdot 10^{-12}$ cm sont en excellent accord. Le facteur de confiance

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 4 \text{ \%}.$$

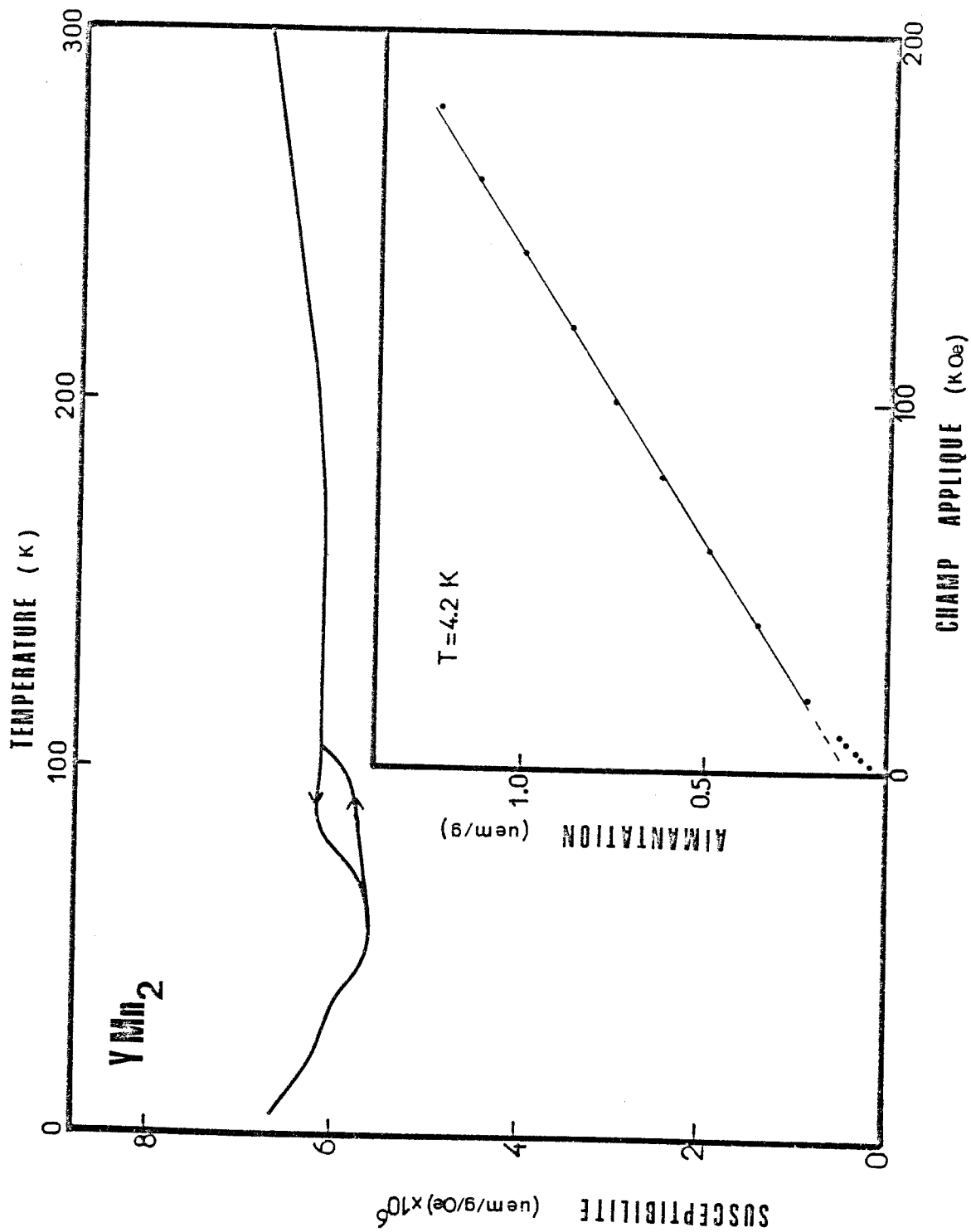


Figure II-4 : YMo_2 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 4,2 K.

Le paramètre de la maille cubique vaut $a = 7,681 \pm 0,002$ Å, en bon accord avec celui déterminé par rayons X (méthode Debye-Scherrer). Entre 300 K et 110 K, l'allure générale des diagrammes enregistrés reste inchangée, seule la variation du paramètre de maille liée à la dilatation thermique est observée. Le diagramme enregistré à 2 K (figure II-5) présente, en plus, des raies nucléaires de la structure cubique, des raies de surstructure supplémentaires, caractéristiques de l'ordre magnétique des atomes de manganèse. A cette température, les raies nucléaires s'indexent avec un paramètre de maille $a = 7,699 \pm 0,002$ Å bien supérieur à celui déterminé à 300 K ($a = 7,681$ Å), mettant ainsi en évidence une forte anomalie de volume associée à l'ordre magnétique. Entre 50 K et 110 K, les diagrammes obtenus dépendent de l'histoire du composé ; à titre d'exemple, nous avons porté sur la figure II-5 le diagramme enregistré à 70 K en température décroissante. Le spectre obtenu est complexe, en particulier toutes les raies d'origine nucléaire sont dédoublées. En fait, le diagramme peut être décrit comme étant la superposition de deux familles de raies (P, AF) correspondant aux diagrammes enregistrés à 110 K dans la phase paramagnétique (P), et à 2 K dans l'état antiferromagnétique (AF). La proportion relative de ces deux familles varie avec la température ; les intensités des raies de la phase paramagnétique diminuent lorsque la température décroît alors que celles de la phase antiferromagnétique augmentent.

Plusieurs expériences effectuées sur différentes préparations montrent que les températures d'apparition ou de disparition des phases paramagnétique et antiferromagnétique dépendent du traitement thermique (trempe ou recuit) et de l'état (massif ou poudre) de l'échantillon. Cependant les diagrammes à 115 K et 2 K correspondent toujours à des états monophasés respectivement de type paramagnétique ou antiferromagnétique quelque soit la préparation subie par l'échantillon.

La coexistence des deux phases paramagnétique et antiferromagnétique pour une même température et l'observation d'une hystérésis thermique dans la susceptibilité sont caractéristiques d'une transition de phase du premier ordre.

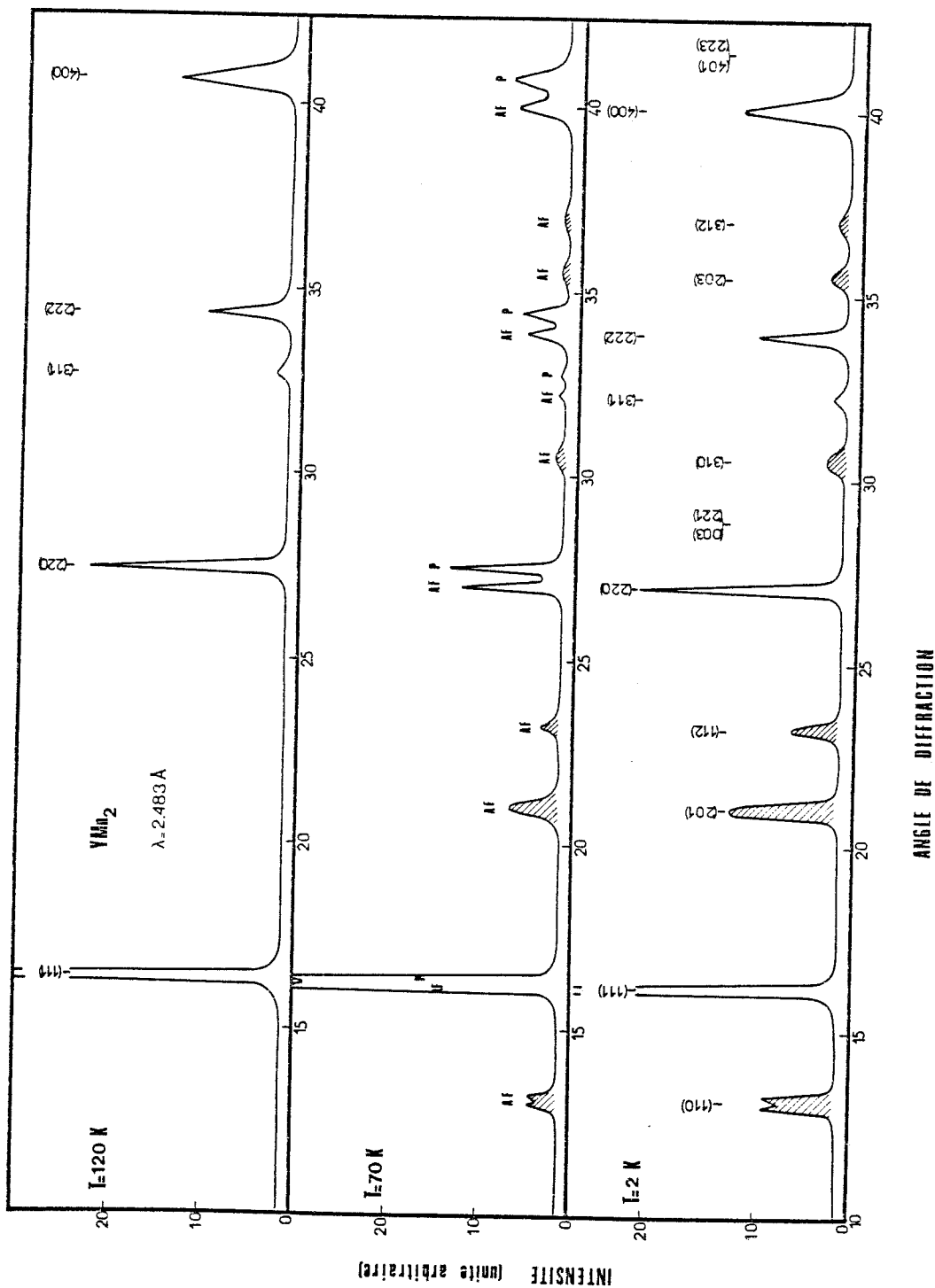


Figure II-5 : YMn_2 - diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 120, 70 et 2 K en température décroissante. Longueur d'onde des neutrons $\lambda_N = 2,483 \text{ \AA}$. Les raies d'origine magnétique sont hachurées.

D - ANOMALIE DE DILATATION DE YMn_2

Sur la figure II-6, nous avons présenté la variation thermique du paramètre de maille a déduit des raies de diffraction nucléaires enregistrées à différentes températures entre 2 K et 300 K. Dans l'état paramagnétique ($T > 110$ K), le coefficient de dilatation thermique linéaire est particulièrement élevé et atteint à 250 K $\alpha = \frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta T} = 5.10^{-5}/\text{K}$, il lui correspond un coefficient de dilatation volumique $\beta_V = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} = 1,5.10^{-4}/\text{K}$. La transition entre la phase paramagnétique et antiferromagnétique s'accompagne d'une anomalie de paramètre $\frac{\Delta a}{a} = 1,5 \%$; l'anomalie de volume associée $\frac{\Delta V}{V} = 4,5 \%$ est gigantesque. Dans la phase antiferromagnétique ($T < 50$ K), la variation thermique du paramètre de maille est nulle à la précision de nos mesures. Le caractère de coexistence des phases paramagnétique et antiferromagnétique dépend de la préparation de l'échantillon, mais reste toujours compris entre 50 et 110 K. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Nakamura et al (NAK 83a,b) par mesure de rayons X et récemment par Tagawa et al (TAG 85). A la précision expérimentale près, ces études montrent que la structure de la phase basse température (AF) reste cubique ; cependant Gaydukova et al (GAY 82) d'une part, et Gratz et al (GRA 86) d'autre part ont mis en évidence une très faible distorsion cristallographique, tétragonale pour les premiers et trigonale pour les seconds. En fait, le type de la distorsion est difficile à préciser car il ne se manifeste que par un élargissement des raies de diffraction aux grands angles dont il convient de déconvoluer le profil.

Des mesures de dilatation thermique ont été effectuées sur un échantillon polycristallin massif en forme de sphère (de 9 mm de diamètre). Sur la figure II-7, nous comparons la variation thermique de longueur macroscopique relative à celle déduite des mesures du paramètre de maille. En dessus de 120 K, les variations sont semblables. La mesure macroscopique est plus sensible, dans les températures inférieures à 115 K, à la coexistence des deux phases paramagnétique et antiferromagnétique. En dessous de 60 K, la mesure macroscopique n'est plus possible car l'échantillon se brise. La réduction en poudre de l'échantillon résulte des contraintes internes induites par l'anomalie de dilatation. Cette destruction de l'échantillon n'est pas inhérente à l'existence de joints de grains, car nous l'avons malheureusement observée sur les monocristaux que nous avons préparés.

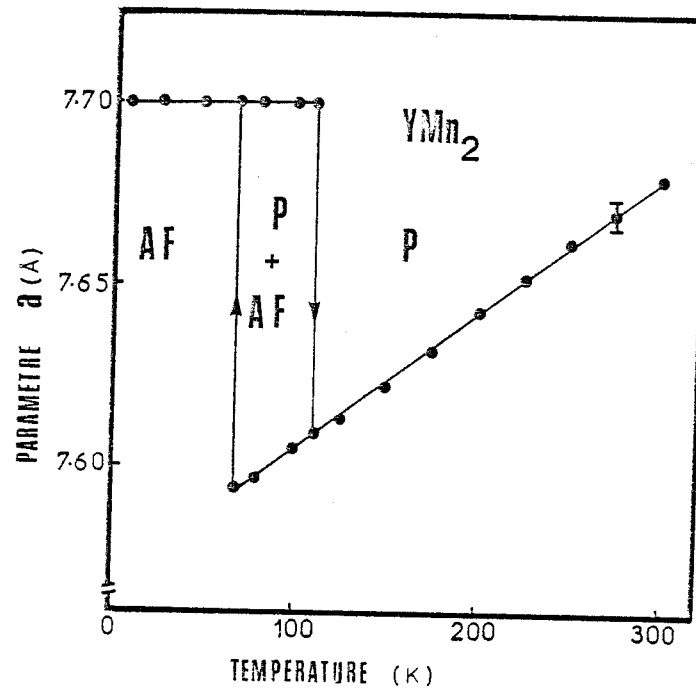


Figure II-6 : YMn_2 - Variation thermique du paramètre de maille déduit des mesures de diffraction neutronique.

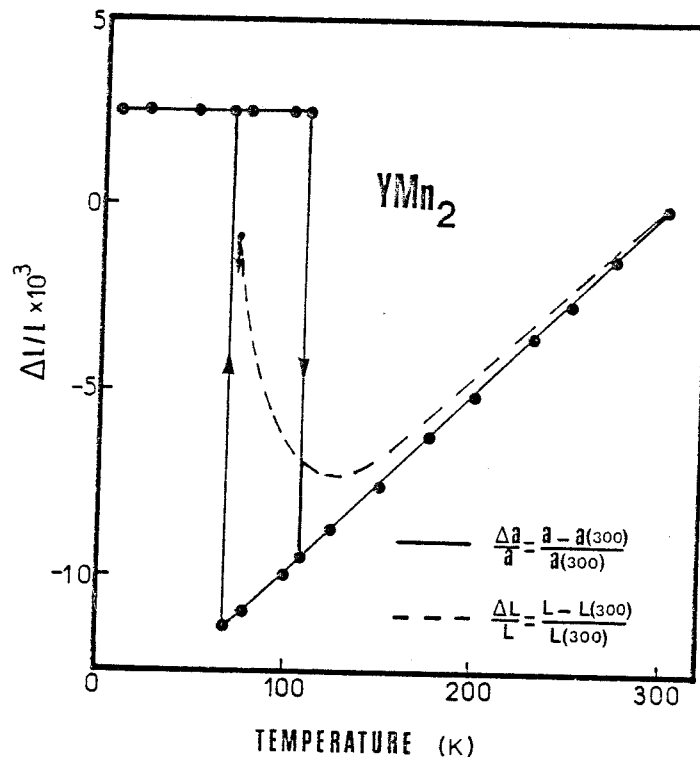


Figure II-7 : YMn_2 - Comparaison des mesures d'allongements relatifs obtenue à partir des mesures macroscopiques (trait discontinu) et de diffraction neutronique (trait plein). La flèche correspond à la cassure de l'échantillon massif.

E - NON COMMENSURABILITE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE YMn_2

Une publication récente du groupe japonais (NAK 83) présente les diagrammes de diffraction neutronique de YMn_2 enregistrés à la température ambiante et à 4,2 K. La longueur d'onde des neutrons utilisée est $\lambda \sim 0,94 \text{ \AA}$; nous avons représenté ces résultats sur la figure II-8. La comparaison de cette figure avec la figure II-5, qui représente nos études effectuées avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$, montre que les résultats sont qualitativement semblables. Sur les deux diagrammes enregistrés à basse température des raies de surstructure d'origine magnétique et correspondant à l'ordre des moments des atomes de manganèse apparaissent. Dans l'étude effectuée au Japon, ces raies de surstructure ont une largeur à mi-hauteur supérieure à celle des raies d'origine nucléaire. A Grenoble, l'usage de neutrons de plus grande longueur d'onde nous a permis d'observer en fait le dédoublement partiel de certaines raies d'origine magnétique. Quoi qu'il en soit, leur centre de gravité s'indexe dans la maille cubique de la structure cristallographique, mais ils correspondent aux positions de Bragg interdites par le réseau cubique faces centrées. Ce résultat provient nécessairement d'une structure magnétique dans la maille cubique ayant deux faces anticentrées, c'est-à-dire que l'application de deux des translations T_1 , T_2 ou T_3 (chapitre I) retournent les moments des atomes du motif. La structure magnétique est quadratique ; en associant les antitranslations à $T_1 = (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ et $T_2 = (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ l'axe c de cette structure est parallèle à la direction z de la maille cubique. Une telle structure peut être représentée à l'aide d'un vecteur de propagation $\vec{k} = [0 \ 0 \ 1]$; elle a été appelée ordre antiferromagnétique de première espèce d'un réseau cubique faces centrées (SMA 66). Les raies magnétiques (hkl) sont telles que h, k ont la même parité et l une parité différente.

De plus, dans cet ensemble les raies (001), (003), (221), (401) et (223) ne sont pas observées. La contribution au facteur de structure magnétique qui lui est associée est calculée à partir des positions des atomes du tableau II-1. Pour faciliter la compréhension de ces contributions, portées dans le tableau II-2, l'origine de la maille est au centre de gravité d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les 4 atomes de manganèse formant le motif de base (figure I-1b). Pour toutes les raies, quelle que soit la direction du vecteur de diffusion, les sommes $(\vec{m}_1 + \vec{m}_4)$ et $(\vec{m}_2 + \vec{m}_3)$ apparaissent simultanément dans les parties réelles et imaginaires. En conséquence, leur non observation impose un antiparallélisme des moments des atomes 1 et 4 d'une part, et 2 et 3 d'autre part. Compte tenu de ce résultat, les contribu-

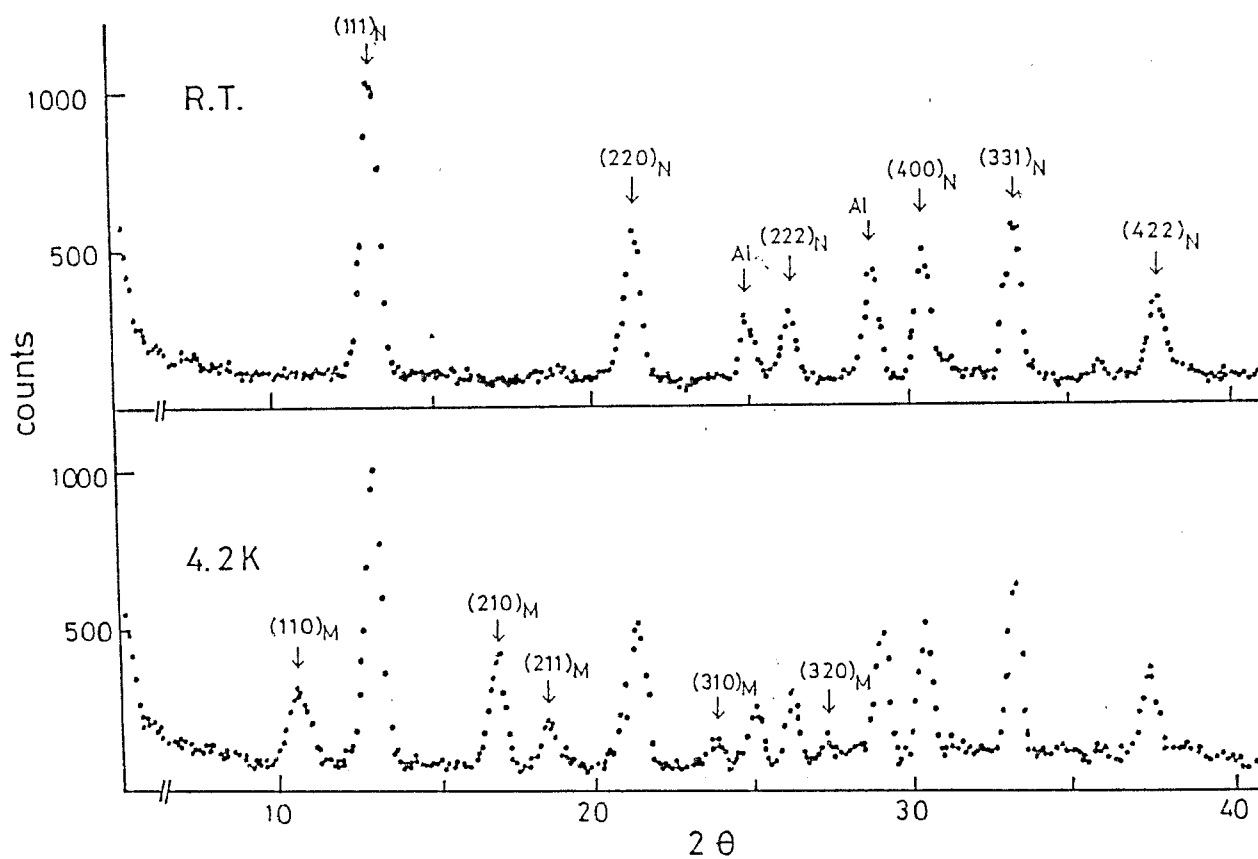


Figure II-8 : YMn_2 - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K et 300 K par le groupe japonais (NAK 83). Longueur d'onde des neutrons $\lambda_N \sim 0,96 \text{ \AA}$.

tions aux facteurs de structure des raies magnétiques observées les plus caractéristiques sont portées dans le tableau II-3. Leurs expressions ne renferment aucune information sur le couplage entre les moments $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$ (ou $\vec{m}_4$ et $\vec{m}_3$), c'est-à-dire sur leur colinéarité éventuelle.

Tableau II-1 : YMn_2 - Positions des atomes de manganèse et notation de leurs moments utilisés dans le calcul des facteurs de structure magnétique.

Atome	Position atomique	Notation des moments
Mn (1)	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$	m_1
Mn (2)	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$	m_2
Mn (3)	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$	m_3
Mn (4)	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$	m_4

La structure magnétique proposée par Nakamura et al est colinéaire, la succession du couplage entre les atomes 1, 2, 3, 4 est $+-+-$. Le meilleur accord avec les intensités observées est obtenu lorsque la direction des moments est parallèle à $[111]$. Un atome sur quatre a son moment parallèle à son axe de symétrie locale $\bar{3}$ alors que les moments des 3 autres font un même angle de $70,5^\circ$ avec leur axe local respectif. Le spectre de résonance magnétique nucléaire observé par Nakamura et al présente deux pics d'intensité relative voisine de 3:1. La structure magnétique proposée a conduit à attacher au pic le plus intense (118 MHz) les 3 atomes équivalents et au pic de plus faible intensité (132 MHz) le quatrième atome sans toutefois interpréter l'anisotropie du champ hyperfin ainsi mise en évidence.

L'utilisation des neutrons de plus grande longueur d'onde nous a montré que la structure est beaucoup plus complexe. Sur la figure II-9, nous avons reporté le détail des seules raies magnétiques de YMn_2 . La raie (110) est nettement dédoublée. Le remplacement de 4 % d'atomes de manganèse par des atomes d'aluminium nous a permis d'accentuer cet effet (figure II-9). Dans ce cas, la raie (201) apparaît formée de trois raies de même intensité dont la raie centrale se trouve à la position

Tableau II-2 : YMn_2 : Contribution aux facteurs de structure magnétique des raies non observées.

Raie	Contribution aux facteurs de structure magnétique des raies non observées
001	$\frac{\sqrt{2}}{2} [(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) + (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)] + i \frac{\sqrt{2}}{2} [-(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) + (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)]$
003	$\frac{\sqrt{2}}{2} [-(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) - (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)] + i \frac{\sqrt{2}}{2} [-(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) + (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)]$
221	$+ \frac{\sqrt{2}}{2} [-(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) + (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)] + i \frac{\sqrt{2}}{2} [(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) + (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)]$
401	$+ \frac{\sqrt{2}}{2} [-(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) - (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)] + i \frac{\sqrt{2}}{2} [(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) - (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)]$
223	$+ \frac{\sqrt{2}}{2} [+(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) - (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)] + i \frac{\sqrt{2}}{2} [(\vec{m}_1 + \vec{m}_4) + (\vec{m}_2 + \vec{m}_3)]$

Tableau II-3 : YMn_2 : Contribution aux facteurs de structure magnétique des raies observées en fonction de $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_3$ en tenant compte que $\vec{m}_1$ est antiparallèle à $\vec{m}_4$ et $\vec{m}_2$ antiparallèle à $\vec{m}_3$.

Raie	Contribution aux facteurs de structure magnétique des raies caractéristiques en fonction de $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$
110	$- 2i \vec{m}_1$
$\bar{1}\bar{1}0$	$- 2i \vec{m}_2$
201	$\sqrt{2} (-\vec{m}_1 + \vec{m}_2) + i\sqrt{2} (-\vec{m}_1 - \vec{m}_2)$
021	$\sqrt{2} (-\vec{m}_1 - \vec{m}_2) + i\sqrt{2} (-\vec{m}_1 + \vec{m}_2)$
112	$- 2 \vec{m}_1$
$\bar{1}\bar{1}2$	$2 \vec{m}_2$
310	$- 2i \vec{m}_2$
$3\bar{1}0$	$- 2i \vec{m}_1$
203	$\sqrt{2} (-\vec{m}_1 + \vec{m}_2) + i \sqrt{2} (\vec{m}_1 + \vec{m}_2)$
023	$\sqrt{2} (-\vec{m}_1 - \vec{m}_2) + i \sqrt{2} (\vec{m}_1 - \vec{m}_2)$
312	$2 \vec{m}_2$
$3\bar{1}2$	$-2 \vec{m}_1$

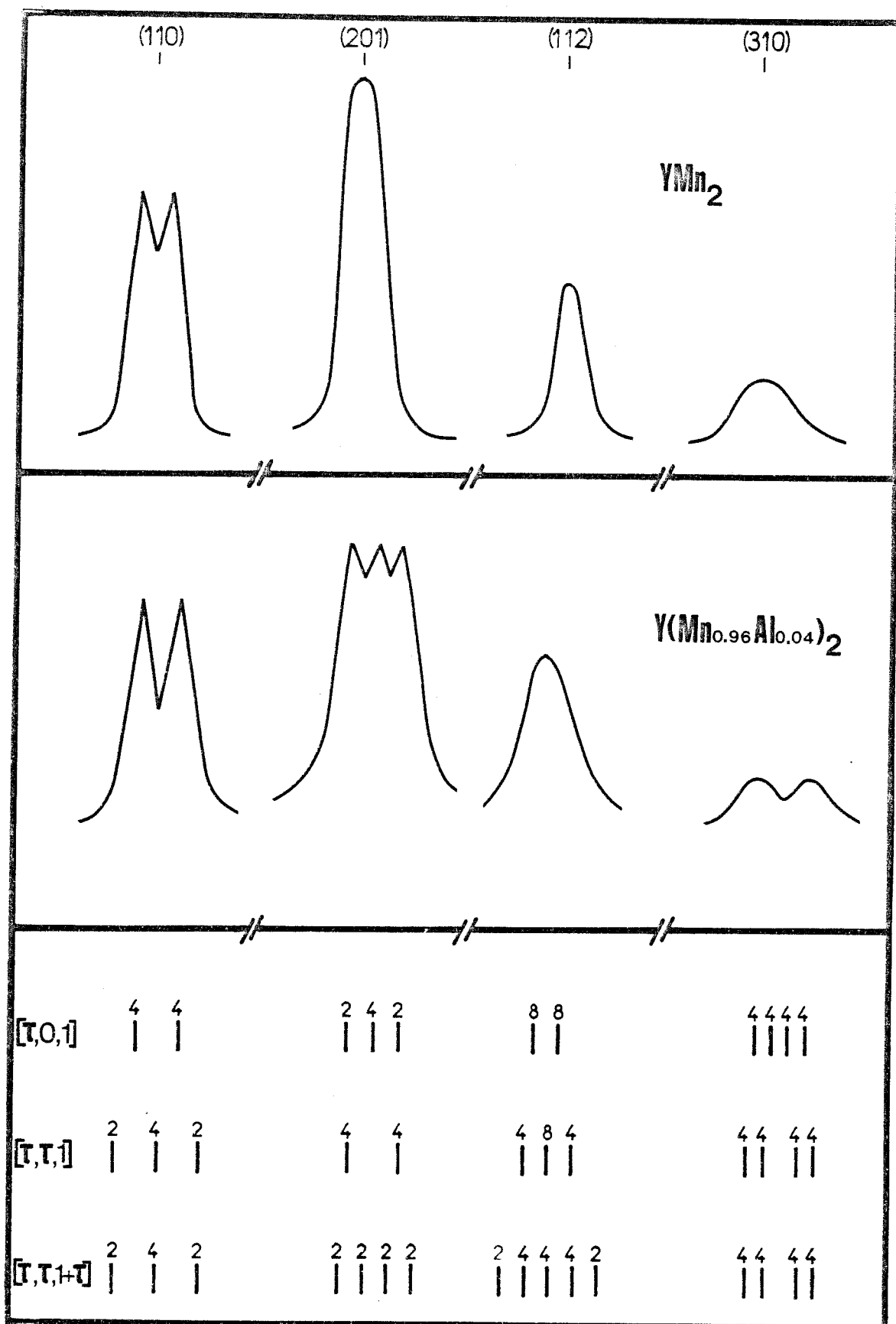


Figure II-9 : Comparaison des profils des raies magnétiques des composés YMn_2 et $Y(Mn_{0.96}Al_{0.04})_2$ avec différents types de vecteurs de propagation $[\tau, 0, 1]$, $[\tau, \tau, 1]$, $[\tau, \tau, 1+\tau]$. La multiplicité de chaque raie satellite est indiquée.

de Bragg (201). La raie (310) se dédouble alors que la raie (112) reste large mais non dédoublée. En conclusion les raies magnétiques observées apparaissent comme des raies satellites des raies interdites du réseau cubique faces centrées associées au vecteur de propagation $[0\ 0\ 1]$. Nous avons tenté d'indexer ces satellites à l'aide des trois vecteurs de propagation correspondant aux trois directions principales de symétrie, c'est-à-dire $[\tau\ 0\ 1]$, $[\tau\ \tau\ 1]$ et $[\tau\ \tau\ 1+\tau]$. Pour ces trois possibilités, les positions des raies observables sont indiquées au bas de la figure II-9. Seul le vecteur de propagation $[\tau\ 0\ 1]$ donne une indexation correcte des raies magnétiques observées, avec $\tau = 0,02$ pour YMn_2 et $\tau = 0,03$ pour $\text{Y}(\text{Mn}_{0,96}\text{Al}_{0,04})_2$. En tenant compte de la multiplicité quadratique, les familles (110) et (112) ont chacune deux raies satellites séparées de 2τ , la famille (201) trois raies satellites séparées de 2τ et la famille (310) quatre raies satellites séparées de 2τ . Cependant, pour rendre compte du profil des raies observées, en particulier celui autour des familles (201) et (310), les paires de satellites associées aux différentes raies d'une multiplicité ne doivent pas avoir la même intensité ; ceux qui génèrent les raies centrales doivent avoir des intensités plus faibles. Une telle propriété est une information sur la direction des moments par rapport aux axes cristallographiques car la diffraction magnétique dépend de l'orientation des moments par rapport au vecteur de diffusion (chapitre I). Une modulation de l'ordre antiferromagnétique $\vec{k} = [001]$, due à une rotation hélicoïdale des moments donne un profil des raies magnétiques en accord avec celui observé, les moments sont alors dans des plans parallèles à (100), plan de haute symétrie. Un accord satisfaisant peut être également obtenu avec une modulation en amplitude des moments, mais ceux-ci sont alors dans une direction de basse symétrie.

En conclusion, la structure magnétique de YMn_2 correspond à une modulation d'une structure antiferromagnétique de première espèce d'un réseau cubique faces centrées. La période observée est de 250 Å dans $\text{Y}(\text{Mn}_{0,96}\text{Al}_{0,04})_2$ et atteint 400 Å dans YMn_2 . La détermination complète de la structure magnétique n'est pas possible en raison de la haute multiplicité des raies de diffraction due au caractère polycristallin de l'échantillon et à sa structure cristallographique cubique.

F - DIFFUSION PARAMAGNETIQUE DES NEUTRONS PAR YMn_2

A l'ordre magnétique de YMn_2 correspond une forte augmentation de volume qui pourrait résulter de l'apparition d'un moment magnétique sur les atomes de manganèse (JAN 76), (MOR 80). La faible variation thermique de la susceptibilité thermique plaide aussi pour un comportement paramagnétique de Pauli au-dessus de T_N , alors qu'en dessous de T_N le taux de remplissage des deux demi-bandes 3d ne serait plus identique. Cette analyse a été introduite dans des calculs de structure de bande pour rendre compte des anomalies de volume des phases de Laves entre les terres rares et les métaux 3d (SHI 86) et (TER 84).

Afin d'étudier expérimentalement ce type de comportement magnétique des atomes de manganèse au-dessus de T_N , nous avons entrepris, en collaboration avec K.R.A. Ziebeck, des études de la diffusion paramagnétique par YMn_2 de neutrons polarisés en utilisant la technique d'analyse de polarisation.

Le principe de la mesure a été décrit dans le chapitre I. Les mesures ont été réalisées à trois températures différentes : 120 K, 200 K et 300 K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda_N = 0,84$ Å. Sur la figure II-10, nous avons reporté le diagramme de diffraction nucléaire enregistré sans analyse de polarisation à 300 K. Il est en très bon accord avec celui obtenu à plus grande longueur d'onde et déjà présenté sur la figure II-5. Les mesures de diffusion paramagnétique ont été effectuées pour des angles de diffusion correspondant à des vecteurs d'onde compris entre 0,4 et 3,4 ($\text{\AA}^{-1}$).

La valeur absolue de l'intensité diffusée dépend de nombreux paramètres : volume irradié de l'échantillon, intensité du faisceau incident, différents facteurs géométriques tels que l'ouverture du détecteur. Tous ces facteurs peuvent être déterminés par comparaison avec l'intensité intégrée d'un pic de Bragg (ZIE 80). Nous avons vu au chapitre I que la réponse magnétique élastique $S(Q)$ pouvait être reliée à la différence entre les sections efficaces de diffusion $\frac{\partial \sigma^{+-}}{\partial \Omega} //$ et $\frac{\partial \sigma^{+-}}{\partial \Omega} \perp$. En toute rigueur, cette expression est à considérer pour chaque excitation possible du système (DON 67) et doit être écrite, pour un échantillon de volume V possédant N atomes magnétiques dans une maille de volume V_C , sous la forme :

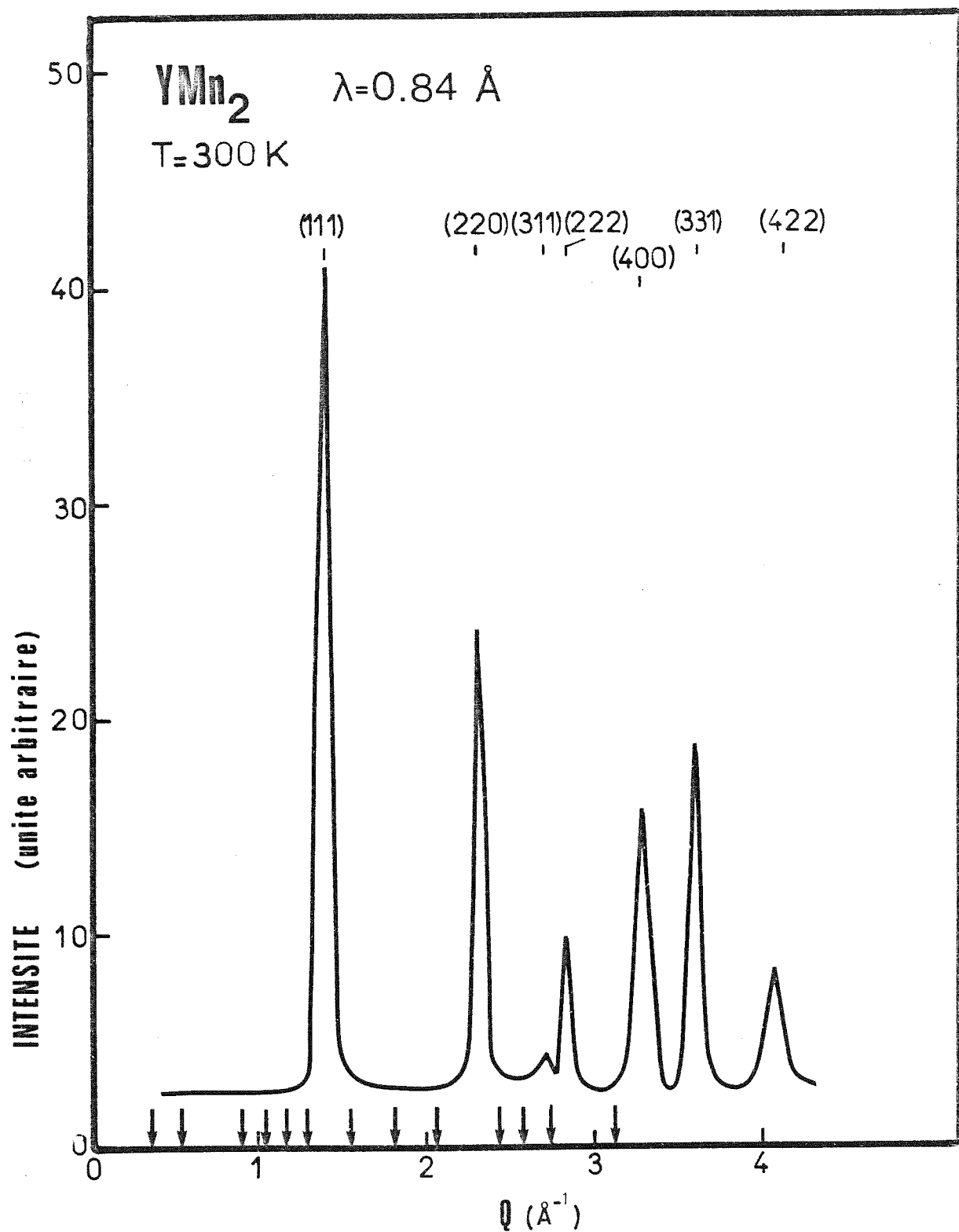


Figure II-10 : YMn_2 - Diagramme de diffraction neutronique enregistré à 300 K.
Longueur d'onde des neutrons $\lambda_N = 0,84 \text{ \AA}$.

$$\frac{\partial \sigma^{+-}}{\partial \Omega \partial \omega} // - \frac{\partial \sigma^{+-}}{\partial \Omega \partial \omega} \perp = \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{3} \frac{V}{V_c} N S(Q, \omega)$$

$S(Q, \omega)$ représente alors la réponse du système à une perturbation d'impulsion Q et d'énergie $\hbar\omega$.

Expérimentalement, l'intensité paramagnétique mesurée correspond donc à l'intégration de $S(Q, \omega)$ sur la largeur en énergie ΔE du faisceau de neutrons incidents et doit s'écrire :

$$I_p = I_0 \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{3} \frac{V}{V_c} \left(\frac{1}{r^2} \right) \int_{\Delta E} S(Q, \omega) d\omega$$

l et W sont les dimensions de l'ouverture rectangulaire du détecteur et r sa distance à l'échantillon.

L'intensité de Bragg intégrée dans les mêmes conditions expérimentales peut s'écrire :

$$I_B = I_0 \frac{\lambda^3 l}{2\pi r \sin 2\theta} \frac{p F^2}{V_c^2 \sin \theta} \frac{VW}{r(\Delta 2\theta)}$$

$\frac{1}{2\pi r \sin 2\theta}$ donne la fraction de l'anneau de diffraction accepté par le détecteur, W/r est l'angle de diffraction couvert par ce dernier pour chaque position de mesure. $\Delta 2\theta$ est le pas angulaire utilisé pour l'intégration de la raie nucléaire, F est le facteur de structure nucléaire et p la multiplicité.

En définitive il vient :

$$I_p = I_B \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{8\pi}{3} \frac{N V_c}{\lambda^3} \cdot (\Delta 2\theta) \cdot \frac{\sin \theta \sin 2\theta}{p(F)^2} \int_{\Delta E} S(Q, \omega) d\omega.$$

Si la fenêtre en énergie ΔE du spectromètre est suffisamment large pour inclure toutes les fluctuations contribuant à la susceptibilité, on peut alors exprimer la diffusion paramagnétique en terme de moment effectif $M(Q)$: en effet

$$(M(Q)f(Q))^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q, \omega) d\omega \neq \int_{\Delta E} S(Q, \omega) d\omega$$

où $f(Q)$ est le facteur de forme du moment magnétique diffusant.

Sur les figures II-11 nous avons reporté la dépendance angulaire de l'intensité diffusée exprimée en termes de "moment effectif" à 120, 200 et 300 K. Pour les petites valeurs du vecteur d'onde la diffusion est très faible, en accord avec la faible valeur de la susceptibilité statique déterminée par mesures d'aimantation. La réponse paramagnétique est large, fortement renforcée en dehors des raies d'origine nucléaire, c'est-à-dire dans une région angulaire où les raies antiferromagnétiques sont observées en dessous de T_N . Cependant, en raison de la largeur de la diffusion, il est impossible d'associer avec précision cette diffusion à chacune des positions de Bragg de la structure antiferromagnétique. A 120 K, le maximum de la diffusion est centrée aux environs de $Q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($\theta = 5,75^\circ$) il atteint $2,1 \mu_B^2$. Lorsque la température croît, ($T = 200 \text{ K}$), la diffusion reste fortement renforcée autour du même vecteur d'onde, son amplitude augmente de manière significative. Cette augmentation est encore accentuée sur le diagramme à 300 K où le maximum de la diffusion est de $3 \mu_B^2$.

La forte diffusion paramagnétique observée en dehors des pics de Bragg d'origine nucléaire met en évidence l'existence de fortes corrélations de type antiferromagnétique entre moments de manganèse qui persiste donc dans l'état paramagnétique. L'existence de corrélations magnétiques très en dessus de la température de Curie (ici $3T_N$) a déjà été observée dans de nombreux composés magnétiques métalliques (BRO 82a, 83b, 86) ; elles sont essentiellement dues au caractère itinérant des électrons responsables du magnétisme (CAP 79), (KOR 79). L'allure générale de la diffusion paramagnétique ne varie pas entre 120 K et 300 K, seule une augmentation uniforme de l'intensité est mesurée en particulier pour tous les vecteurs d'ondes qui caractérisent l'ordre antiferromagnétique en dessous de T_N .

Moyennant un certain nombre d'hypothèses restrictives, il est généralement possible de déterminer l'amplitude du moment effectif par atome en intégrant la réponse paramagnétique sur toute la zone de Brillouin $\mu = (\sum_Q M^2(Q))^{1/2}$; dans ce type d'intégration on suppose une répartition uniforme du magnétisme située aux noeuds du réseau cristallographique (ZIE 83). Dans le cas d'une structure aussi complexe que YMn_2 une telle détermination n'a plus de signification physique. Nous avons préféré estimer la valeur du moment par transformation de Fourier de nos résultats, afin d'obtenir la répartition du moment comme une fonction de la distance radiale r :

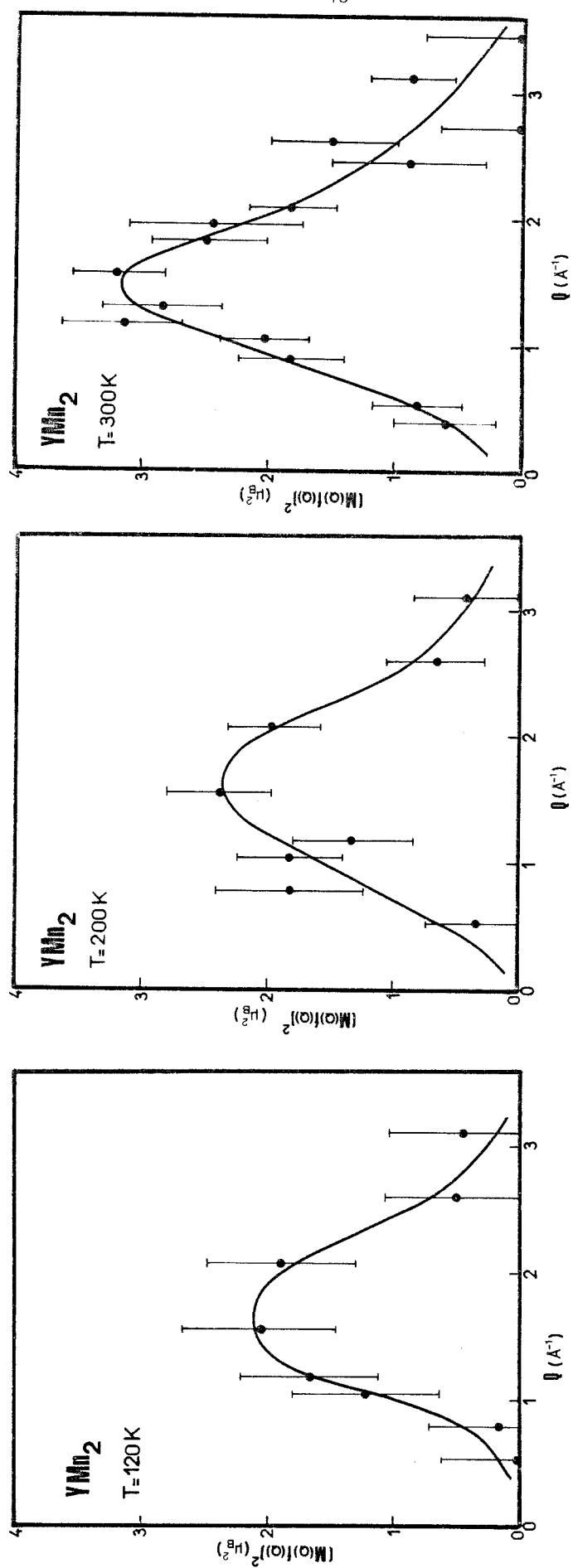


Figure II-11 : YMn_2 - Variation de la diffusion paramagnétique en fonction du vecteur de diffusion $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ à 120 K, 200 K et 300 K. Longueur d'onde des neutrons $\lambda_N = 0.84\text{ \AA}$.

$$M^2(r) = \int_0^r 4\pi r^2 \rho(r) dr$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^Q M^2(Q) \left(\frac{\sin Qr}{Q} - r \cos Qr \right) dQ$$

où $\rho(r)$ est la densité de l'aimantation à une distance r .

La précision de cette représentation dépend de la taille du domaine en Q limité par les mesures expérimentales ; dans notre cas, la sphère d'intégration ne s'étend que jusqu'à $Q_m = 3,4 \text{ \AA}^{-1}$ et introduit essentiellement des erreurs pour les fortes valeurs de r . Sur la figure II-12, nous avons représenté la courbe $M^2(r)$ déduite des mesures effectuées à 120, 200 et 300 K. Pour les trois températures $M^2(r)$ passe par un maximum pour distance r de l'ordre de $r_0 = 1,5 \text{ \AA}$, valeur qui est proche de la demi-distance interatomique. L'intégration de la densité du carré d'aimantation jusqu'au rayon r_0 donne un ordre de grandeur du carré du moment effectif. Sur le tableau ci-dessous nous avons reporté les amplitudes déduites de ces mesures.

T(K)	120	200	300
T/T _N	1,2	2	3
$\mu(\mu_B)$	1,6(.1)	1,7(.1)	1,9(.1)

La signification physique du "moment" ainsi intégré est difficile à expliciter. Dans un modèle localisé il correspond au carré du moment effectif, c'est-à-dire $\mu^2 = N^2 S(S+1)$. Dans les systèmes itinérants où des fluctuations longitudinales et transverses du moment coexistent l'analyse de ce moment intégré fait toujours l'objet de controverse par les théoriciens.

De notre étude il ressort quoi qu'il en soit que dans le domaine paramagnétique :

- a - Le manganèse conserve un moment magnétique.
- b - Ce moment est fortement réduit comparé à celui mesuré dans la phase antiferromagnétique à 4,2 K.
- c - Le moment paramagnétique croît avec la température.

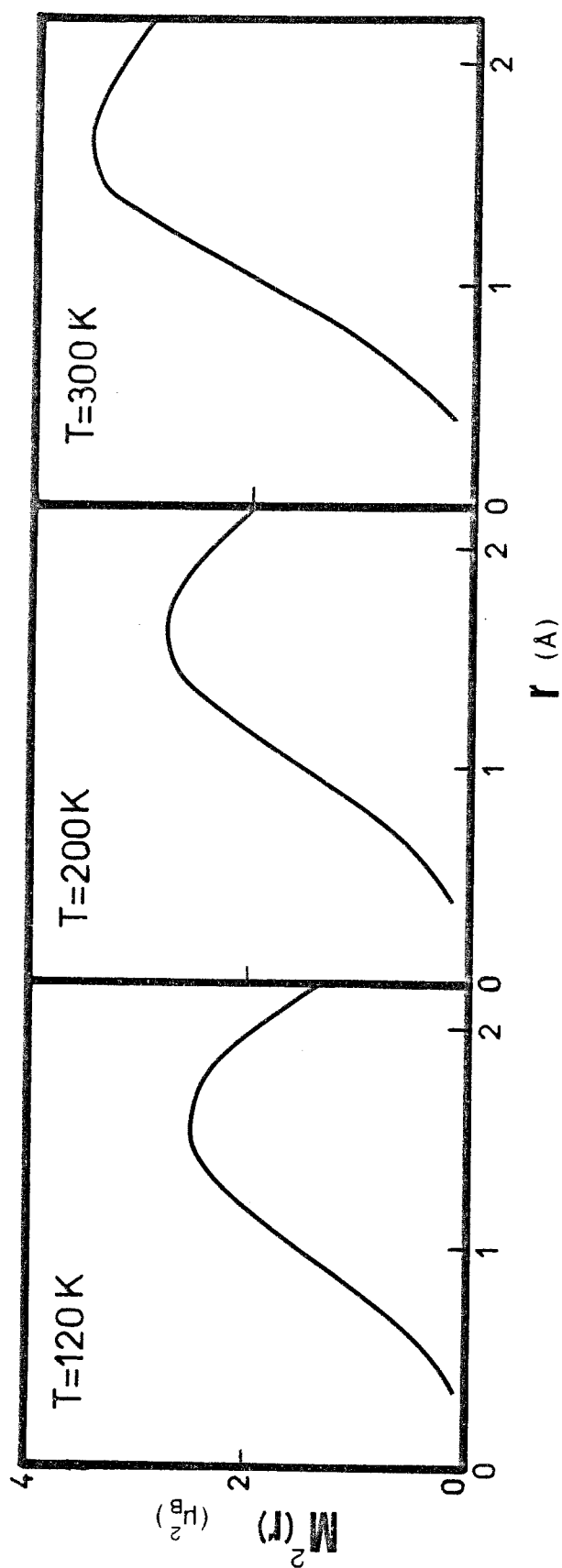


Figure II-12 : YMn_2 - Dépendance radiale du carré de l'aimantation comprise dans une sphère de rayon r .

- d - Des corrélations antiferromagnétiques persistent encore à $3T_N$. Ces corrélations doivent provenir comme dans les autres métaux 3d du caractère itinérant des électrons responsables du magnétisme ; cependant dans YMn_2 où une frustration des interactions antiferromagnétiques est mise en évidence à basse température, la persistance d'un ordre à courte distance due à l'existence de cette frustration n'est pas à exclure.

C H A P I T R E I I I

PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES

DES COMPOSES HEXAGONAUX ThMn_2 , NdMn_2 ET PrMn_2

C H A P I T R E I I I

PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES

DES COMPOSES HEXAGONAUX ThMn_2 , NdMn_2 ET PrMn_2

A - COMPOSE ThMn_2

Dans tous les composés intermétalliques, le thorium se comporte comme un ion Th^{4+} non magnétique qui cède à la structure de bande de l'alliage 4 électrons à caractère 6d, 7s.

Comme nous l'avons vu précédemment ThMn_2 cristallise dans la phase de Laves hexagonale de type MgZn_2 . Jusqu'à présent, le composé est présenté comme un paramagnétique de Pauli en raison de la faible variation thermique de sa susceptibilité magnétique (BUS 77). Les paramètres de la maille cristallographique de ThMn_2 ont des valeurs voisines de celles des composés PrMn_2 , NdMn_2 et SmMn_2 dans lesquels le manganèse s'ordonne magnétiquement. En conséquence, contrairement aux études précédentes nous avons pensé que le composé ThMn_2 devait être antiferromagnétique.

Nous avons entrepris l'étude de la susceptibilité et de la dilatation thermique. L'existence d'anomalies vers 115 K, nous a incité à effectuer une étude par diffraction neutronique.

A-1 = Propriétés magnétostatiques

Nous avons mesuré à différentes températures comprises entre 2 K et 300 K, la dépendance de l'aimantation avec le champ appliqué. Comme l'avaient déjà montré les études antérieures (BUS 77), à toute température aucune aimantation spontanée n'est observée. La variation de l'aimantation avec le champ est linéaire dans la gamme de champ utilisée (0 - 80 kOe). A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure (III-1) en encart la variation obtenue à 4,2 K.

A la différence des résultats précédents, nous avons observé un léger maximum de la susceptibilité à 115 K (fig. III-1). Au dessus de cette température, la décroissance de la susceptibilité lorsque la température croît, peut être analysée à l'aide d'une loi de Curie Weiss de la forme :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

avec $\theta_p = 28$ K et $C = 0,5$ K.uem/g/kOe.

Le moment effectif par atome de manganèse associé à cette constante de Curie n'est pas réaliste, puisqu'il atteint $4,8 \mu_B$. La température du maximum de la susceptibilité peut cependant être attribuée à l'existence d'une transition magnétique ; c'est à dire, elle correspondrait à la température de Néel du composé.

A-2 = Etude de la dilatation thermique

La variation thermique des paramètres de maille a été déterminée par diffraction de rayons X en utilisant la radiation $K\alpha_1$ du chrome. A toute température comprise entre 4,2 et 300 K, la structure cristallographique est hexagonale. Les paramètres de la maille hexagonale a et c ont été déterminés à partir des raies à grands angles (220) et (313) qui diffractent respectivement à $\theta_{220} = 56,96^\circ$ et $\theta_{313} = 72,88^\circ$ pour la longueur d'onde $\lambda = 2,2896$ Å.

Une forte anomalie de dilatation est observée en dessous de 115 K, sur les deux paramètres. Le paramètre a présente une anomalie positive qui à 4,2 K atteint $\frac{\Delta a}{a} = +0,09$ % alors que le paramètre c a une anomalie négative de $\frac{\Delta c}{c} = -0,13$ %. L'anomalie de volume est pratiquement négligeable. Sur les figures III-2 et III-3,

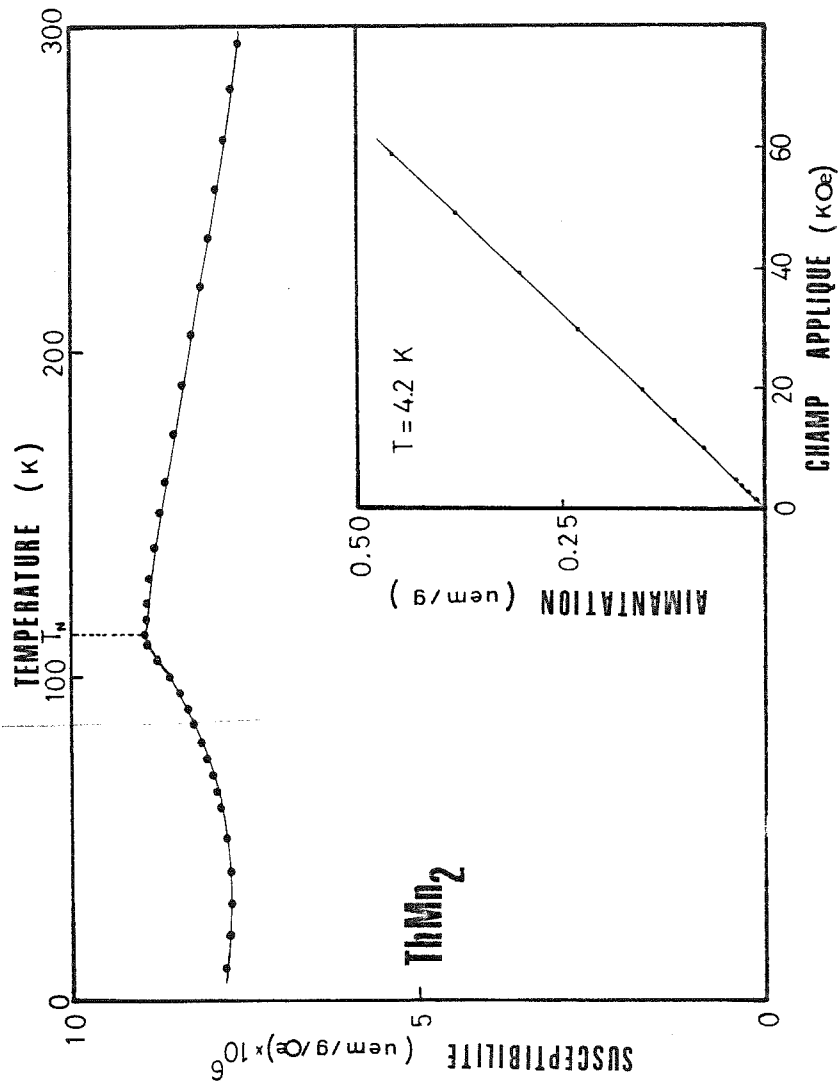


Figure III-1 : ThMn_2 : Variation thermique de la susceptibilité. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K.

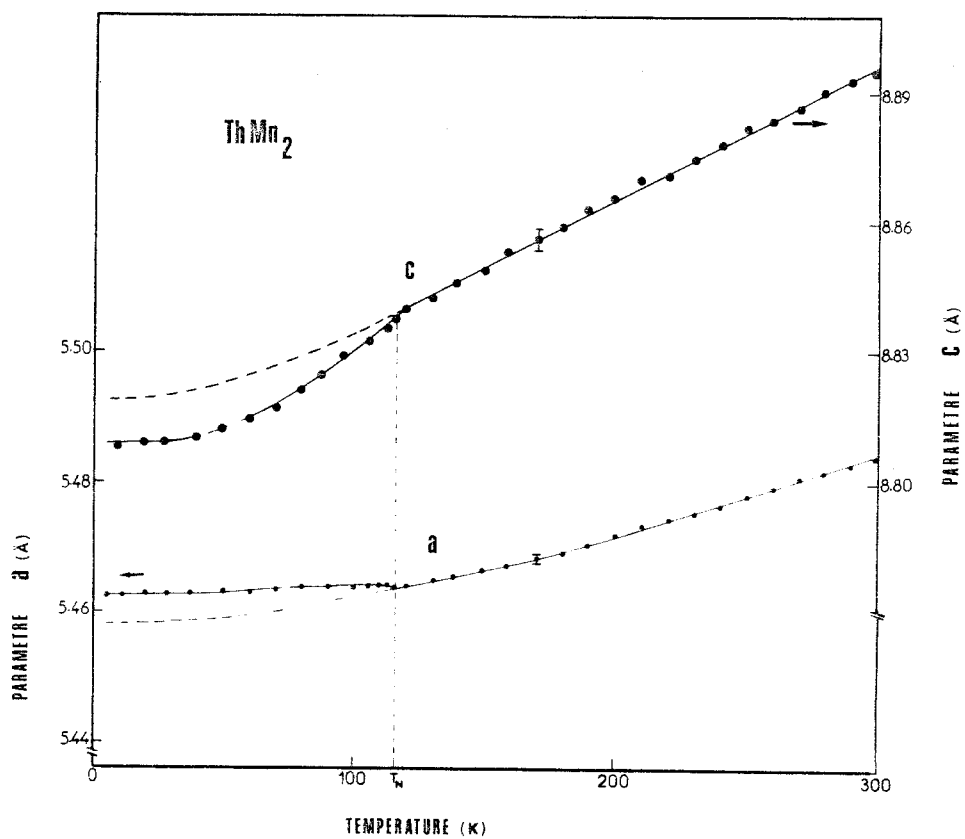


Figure III-2 : ThMn_2 : Variation thermique des paramètres a et c .

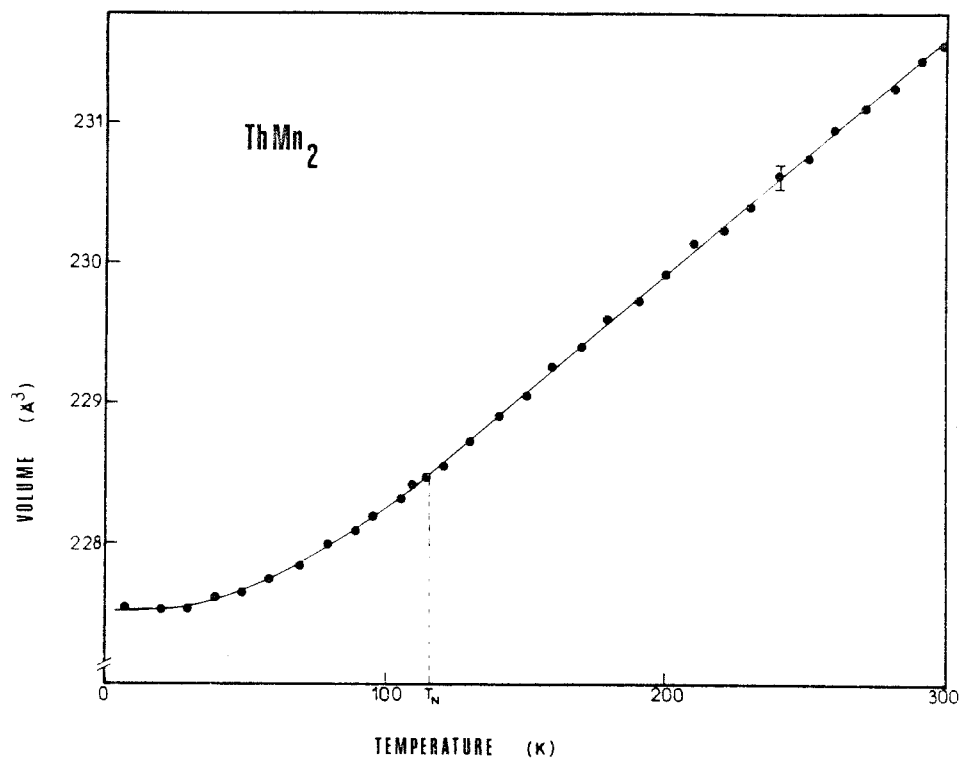


Figure III-3 : ThMn_2 : variation thermique du volume de la maille cristallographique.

nous avons tracé les variations thermiques des paramètres a , c et du volume. Les coefficients de dilatation linéaire à 250 K sont : $\alpha_a = \frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta T} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{\Delta c}{\Delta T} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, le coefficient de dilatation volumique à cette température vaut $\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} = 0,80 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont particulièrement élevées pour des composés intermétalliques.

Ces anomalies de dilatation ayant lieu aux températures inférieures à celle du maximum de susceptibilité, peuvent éventuellement résulter, comme dans YMn_2 , d'un ordre antiferromagnétique à basse température. Afin de vérifier l'existence d'un tel ordre magnétique nous avons effectué des études par diffraction neutronique.

A-3 - Etude par diffraction neutronique et structure magnétique

Nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique d'une poudre de ThMn_2 à différentes températures inférieures à 300 K. Dans la gamme de température 300 - 120 K, les diagrammes sont identiques ; ils sont caractéristiques de la seule diffusion nucléaire des neutrons par la structure cristalline. La comparaison des intensités observées et calculées des raies nucléaires est satisfaisante à 120 K. En utilisant les paramètres théoriques de la structure cristallographique et les longueurs de diffusion $b_{\text{Th}} = 0,98 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ et $b_{\text{Mn}} = -0,36 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, le facteur de confiance $R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$ atteint 6 %, ce qui témoigne d'une faible texture de la poudre étudiée. A cette température les paramètres de maille sont $a = 5,464 \pm 0,002$ et $c = 8,838 \pm 0,002 \text{ Å}$ en accord avec ceux déterminés aux rayons X.

En dessous de 115 K, les diagrammes de diffraction présentent des raies nouvelles caractéristiques d'un ordre magnétique. En effet, l'intensité de ces raies de surstructure augmente lorsque la température décroît et tend à se saturer à basse température. Nous avons comparé sur la figure III-4 les diagrammes enregistrés à 120 K et 5 K c'est à dire de part et d'autre de la température de Néel $T_N = 115 \text{ K}$.

Les raies de surstructure d'origine magnétique s'indexent dans une maille magnétique hexagonale de paramètres $3a$ et c . La recherche systématique des raies magnétiques associées au vecteur de propagation $\vec{\tau} = [\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0]$, nous a permis d'indexer toutes les raies de surstructure et d'affecter une intensité nulle aux raies

Figure III-4 : Diagrammes de diffraction neutronique d'un échantillon polycristallin enregistrés à 120 K et 5 K.

suivantes : $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$, $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$, $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 2)$, $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 1)$ et $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 2)$. L'existence de ces 5 familles de raies non observées est extrêmement contraignant et permet de définir sans aucune ambiguïté la structure magnétique. Dans le tableau III-1 nous avons rappelé les notations utilisées pour décrire les différents atomes de manganèse du motif cristallographique, ainsi que les moments qui leurs sont attachés.

Tableau III-1 : ThMn_2 : position des atomes de manganèse

Site	positions atomiques	notation des atomes	notation des moments
2a	(0, 0, 0)	Mn_1	m_1
	$(0, 0, \frac{1}{2})$	Mn'_1	m'_1
6h	$(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4})$	Mn_2^1	m_2^1
	$(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4})$	Mn'_2^1	m'^1_2
	$(\frac{2}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4})$	Mn_2^2	m_2^2
	$(\frac{2}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4})$	Mn'_2^2	m'^2_2
	$(\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{1}{4})$	Mn_2^3	m_2^3
	$(\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{4})$	Mn'_2^3	m'^3_2

- La non observation des raies $(\frac{h}{3}, \frac{h}{3}, 1)$ avec h pair et impair signifie que les atomes de manganèse Mn_1 et Mn'_1 du site 2a ne sont pas magnétiques. En effet si ces atomes situés en $(0 \ 0 \ 0)$ et $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ étaient porteurs de moments respectivement $\vec{m}_1$ et $\vec{m}'_1$, la contribution au facteur de structure magnétique de ces moments serait $\vec{m}_1 + (-1)^1 \vec{m}'_1$, contribution qu'aucun arrangement magnétique ne peut annuler simultanément pour des raies h pair et h impair. Cette propriété est particulièrement mise en évidence par la non observation des raies de diffraction $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ et $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 1)$.

- La non observation des raies des familles $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$ et $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ impose d'une part, un couplage antiparallèle des moments des atomes de manganèse 6h du plan $Z = \frac{1}{4}$ avec ceux du plan $Z = \frac{3}{4}$, et d'autre part dans chaque motif cristallographique un couplage parallèle des moments des atomes situés dans un de ces plans.

Dans le tableau III-2, nous avons écrit la contribution aux facteurs de structure magnétiques des raies des familles $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$ et $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$. Pour annuler simultanément les parties réelles de ces facteurs de structure, il faut en effet : $\vec{m}_2^1$ antiparallèle à $\vec{m}_2^1$, $\vec{m}_2^2$ antiparallèle à $\vec{m}_2^2$, $\vec{m}_2^3$ antiparallèle à $\vec{m}_2^3$, puisque $\vec{m}_1 = \vec{m}_1' = \vec{0}$. L'annulation simultanée des parties imaginaires entraîne $\vec{m}_2^1$ parallèle à $\vec{m}_2^1$ parallèle à $\vec{m}_2^3$. En associant à ces résultats la rotation périodique de 120° caractéristique du vecteur de propagation $[\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0]$ la structure magnétique est déterminée. Ce modèle donne bien à un facteur de confiance de 5,5 % sur les raies purement magnétiques observées à 5 K lorsqu'on affecte un moment $m = 1,6 \pm 0,1 \mu_B$ aux atomes Mn_2 du site 6h perpendiculairement à l'axe senaire. A cette température le facteur de confiance des raies nucléaires est $R = 6 \%$. Les intensités calculées et observées des raies magnétiques et nucléaires sont portées sur le tableau III-3.

L'ensemble de ces raies de surstructure observées et non observées nous a permis de définir la configuration des moments, c'est à dire les directions relatives des moments les uns par rapport aux autres. L'étude étant effectuée sur des échantillons polycristallins, la multiplicité des raies de diffraction ne permet pas de déterminer dans le plan de base l'orientation de la configuration des moments par rapport aux axes cristallographiques.

La structure magnétique qui appartient au groupe hexagonal de Shubnikov P3 est dessinée sur la figure III-5 en prenant arbitrairement la direction $\vec{a}$ de la maille hexagonale comme direction initiale des moments du motif cristallographique centré à l'origine de la maille magnétique.

Tableau III-2 : Contribution aux facteurs de structure magnétique des familles (1/3 1/3 0) et (2/3 2/3 0).

Raies	Contribution aux facteurs de structure magnétique
$\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0$	$\vec{m}_1 + \vec{m}'_1 + (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + i \frac{\sqrt{3}}{2} [(\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2)]$
$\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$	$\vec{m}_1 + \vec{m}'_1 + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + i \frac{\sqrt{3}}{2} [(\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2)]$
$\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$	$\vec{m}_1 + \vec{m}'_1 + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + i \frac{\sqrt{3}}{2} [(\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2)]$
$\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0$	$\vec{m}_1 + \vec{m}'_1 + (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + i \frac{\sqrt{3}}{2} [(\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2)]$
$\frac{4}{3} \frac{2}{3} 0$	$\vec{m}_1 + \vec{m}'_1 - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + i \frac{\sqrt{3}}{2} [(\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2)]$
$\frac{2}{3} \frac{4}{3} 0$	$\vec{m}_1 + \vec{m}'_1 - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) + i \frac{\sqrt{3}}{2} [(\vec{m}_2 + \vec{m}'_2) - (\vec{m}_2 + \vec{m}'_2)]$

Tableau III-3 : ThMn_2 : comparaison entre les intensités calculées et observées par diffraction neutronique à 5 K. I_N et I_M sont respectivement les intensité nucléaire et magnétique, θ l'angle de Bragg. Le facteur de confiance des raies magnétiques $R = 5,5 \%$.

$h\ k\ l$	θ	I_N^{obs}	I_N^{cal}	I_M^{obs}	I_M^{cal}
1/3 1/3 0	8,55			n.o.	0
1/3 1/3 1	11,77			10,9	11,5
1 0 0	15,10	59,9	55,5		
0 0 2	16,20	32,2	35,5		
1 0 1	17,23	42,4	44,4		
2/3 2/3 0	17,55			n.o.	0
1/3 1/3 2	18,52			n.o.	0
2/3 2/3 1	19,45			n.o.	0
1 0 2	22,55	38,7	36,6		
4/3 1/3 0	23,62			4,4	4,1
2/3 2/3 2	24,35			n.o.	0
4/3 1/3 1	25,10			2,9	2,6
1/3 1/3 3	26,57			8,4	9,0
1 1 0	27,05	93,0	100,0		
4/3 1/3 2	29,35			8,7	8,5
1 0 3	29,80	75,8	74,7		
2 0 0	31,75	15,4	13,4		
1 1 2	32,37	21,3	20,3		
2 0 1	33,0	4,5	3,9		
5/3 2/3 0	33,20			2,8	2,7

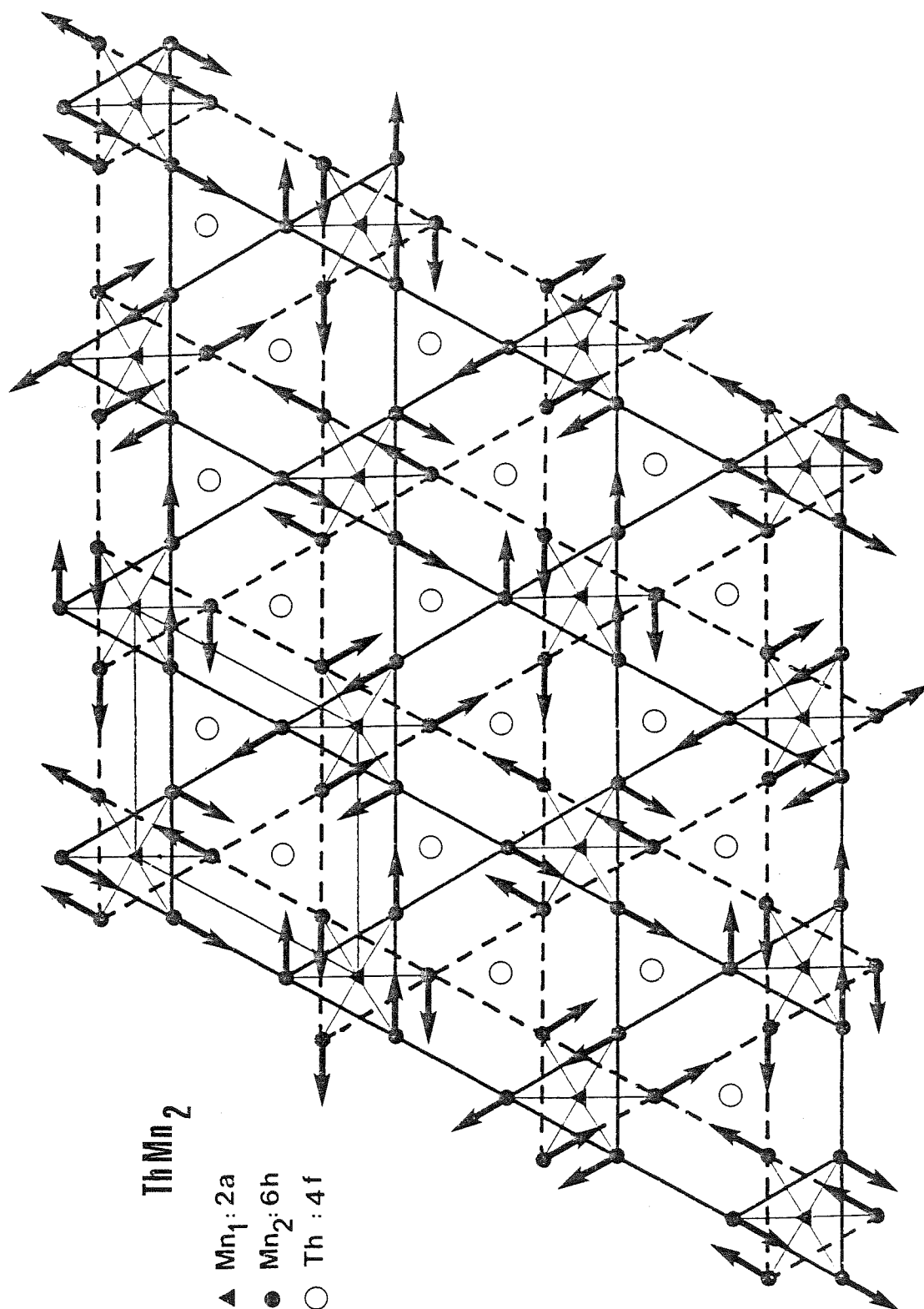


Figure III-5 : ThMn₂ : Projection de la structure magnétique parallèlement à l'axe
sénnaire. Les atomes 6h du plan $z = \frac{1}{4}$ sont reliés en traits pointillés,
ceux du plan $z = \frac{3}{4}$ en trait forts. Une maille cristallographique est
hachurée.

A=4 = Discussion

En conclusion ThMn_2 , présente un ordre antiferromagnétique à basse température, sa température de Néel est de 115 K. Seuls les atomes de manganèse Mn_2 du site 6h, sont porteurs d'un moment magnétique qui atteint $1,6 \pm 0,1 \mu_B$. Le moment effectif de $4,8 \mu_B$ déduit de la variation thermique de la susceptibilité au dessus de la température de Néel n'est donc pas significatif. Ce résultat n'a rien d'exceptionnel, car les électrons d du manganèse participent à la conduction de l'alliage et forment une structure de bande. Nous avons à faire à un magnétisme itinérant dont le comportement paramagnétique peut être très complexe (CAP 82), (FRI 61), (MOR 84) et (SHI 84).

De très fortes anomalies de dilatation très anisotropes sont observées dans l'état antiferromagnétique ; ce résultat est caractéristique d'interactions d'échange dépendantes de la distance, propriété souvent observée dans les composés intermétalliques du manganèse. YAMADA et al (YAM 70) ont déduit de l'étude du magnétisme du manganèse α , la variation des interactions magnétiques en fonction de la distance que nous avons portée sur la figure III-6. Les interactions s'annulent pour une distance entre atomes de manganèse de l'ordre de 2,8 Å. Cette variation a permis de rendre compte du comportement de nombreux composés intermétalliques de manganèse (DEP 76).

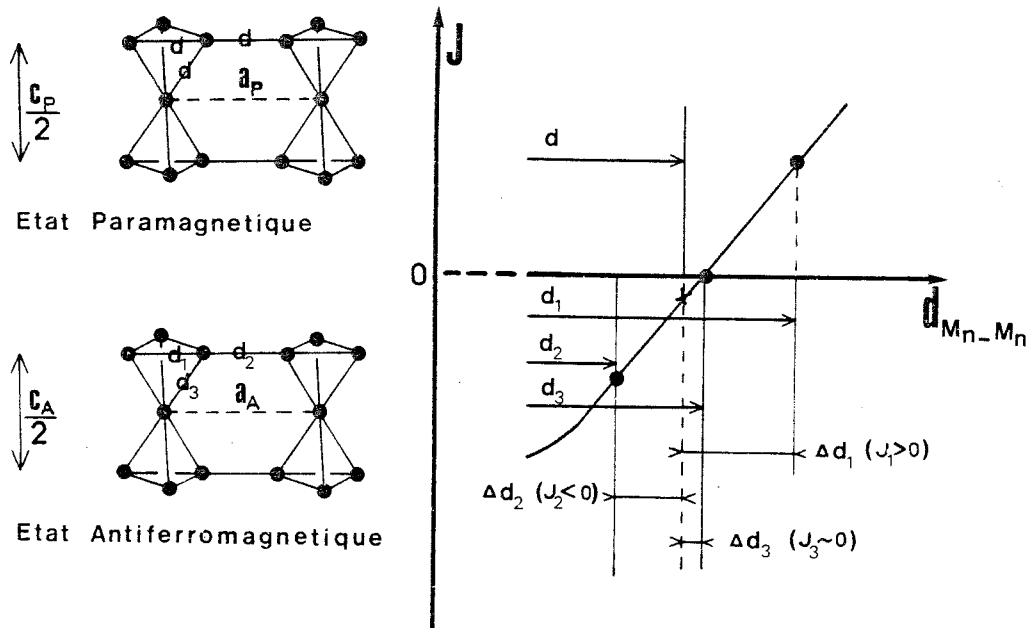


Figure III-6 : ThMn_2 : Evolution des distances entre atomes de manganèse proches voisins à la température de Néel et variation des interactions magnétiques associées.

Dans ThMn_2 à l'état paramagnétique, les atomes de manganèse sont répartis aux sommets de tétraèdres caractéristiques de la structure des phases de Laves. Toutes les distances entre atomes de manganèse premiers voisins sont égales et valent 2,75 Å à 120 K. Il leur correspond des interactions magnétiques prépondérantes qui en raison du caractère antiferromagnétique du composé sont négatives. Ces interactions magnétiques doivent être nécessairement frustrées pour qu'un ordre antiferromagnétique puisse s'établir. La situation est analogue à celle d'un réseau plan triangulaire (BER 61) bien que plus complexe. D'après l'étude de YAMADA (YAM 70), l'interaction $\text{Mn} - \text{Mn}$ associée à cette distance est faiblement négative et fortement dépendante de toute variation de la distance interatomique. En dessous de la température de Néel, la structure cristallographique se déforme donnant lieu aux anomalies de dilatation observées. L'énergie du système, par l'introduction d'interactions magnétoélastiques est alors minimisée, en particulier la frustration des interactions peut être réduite, comme en témoigne la structure magnétique.

La structure magnétique est en effet constituée d'un empilement de couches d'atomes de manganèse perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ qui s'ordonnent antiferromagnétiquement. Dans chaque couche l'arrangement des moments met en évidence deux interactions de signes contraires entre atomes de manganèse. Les moments des atomes de manganèse proches voisins appartenant à un même tétraèdre c'est à dire distants de d_1 (figure III-6) sont couplés parallèlement alors que les moments des atomes appartenant à deux tétraèdres proches voisins séparés d'une distance d_2 sont à 120° . Ce résultat ne peut provenir que d'interactions magnétiques de signes contraires : à d_1 sont associées des interactions positives ($J_1 > 0$) et à d_2 des interactions négatives ($J_2 < 0$). Cette différenciation par rapport à l'état paramagnétique permet de rendre compte des anomalies de dilatation. D'après la variation des interactions proposée par YAMADA et al, les interactions $J_1 > 0$ résultent d'une augmentation, par rapport à l'état paramagnétique, de la distance d_1 de Δd_1 et les interactions $J_2 < 0$ d'une réduction de d_2 de Δd_2 . La variation du paramètre a de la maille cristallographique vaut :

$$\Delta a = \Delta d_1 + \Delta d_2$$

où Δa correspond à l'anomalie de dilatation selon l'axe $\vec{a}$. Sa valeur extrapolée à 0 K atteint $\Delta a = 0,006 \pm 0,001$ Å. Soit d_3 la plus courte distance entre les atomes de manganèse 2a et 6h (figure III-6) et Δd_3 sa variation par rapport à la distance d de l'état paramagnétique. D'après la relation géométrique qui lie le paramètre c à d_1 et d_3 , on déduit :

$$\Delta c = 4 \sqrt{3/2} (\Delta d_3 = \Delta d_1/3)$$

où Δc correspond à l'anomalie de dilatation selon l'axe c et vaut

$\Delta c = -0,011 \pm 0,005$ Å à 0 K. A partir des valeurs expérimentales de Δa et Δc on déduit que $\Delta d_3 \sim -\frac{\Delta d_2}{3}$. Donc la distance d_3 , comme la distance d_1 , augmente.

Cette discussion permet de positionner les distances entre atomes de manganèse proches voisins sur la courbe des variations des interactions avec la distance. Les atomes de manganèse 2a n'étant pas magnétiques, leurs interactions avec les atomes de manganèse 6h sont négligeables. La valeur de la distance d_3 doit donc être proche de celle qui annule les interactions magnétiques. A la suite de cette remarque les distances d_1 et d_2 peuvent être déterminées sur la figure (III-6) grâce à la connaissance de Δd_3 , Δd_1 et Δd_2 . Dans l'état paramagnétique à la distance d correspond bien des interactions négatives qui sans déformation de la structure cristallographique stabiliserait une structure magnétique fortement frustrée. Les interactions magnétoélastiques ont permis de réduire cet effet, seules les interactions entre chaînes de tétraèdres restent frustrées. Les atomes du site 2a ont perdu leur magnétisme. Le couplage antiferromagnétique entre les couches d'atomes 6h s'effectue alors par l'intermédiaire des interactions entre atomes de manganèse seconds voisins distants de 4,73 Å.

Dans la phase antiferromagnétique, les distances d_1 et d_2 n'étant plus égales, le paramètre de position x des atomes de manganèse 6h n'est plus $1/6$, sa valeur est réduite. Nous n'avons pu obtenir confirmation de cette caractéristique car les diagrammes aux neutrons ou aux rayons X sont effectués sur des échantillons polycristallins. Le petit nombre de réflexions pouvant être mesurées ne nous a pas permis d'obtenir un affinement significatif de la structure cristallographique à basse température. Une détermination précise d'un tel phénomène ne peut s'effectuer que sur monocristal.

B * COMPOSES NdMn_2 ET PrMn_2

Dans ces deux phases de Laves hexagonales, le manganèse est allié à deux éléments magnétiques de la première série des terres rares, pour lesquels le moment orbital est antiparallèle au moment de spin. Le Neodyme est un ion Kramers, quelque soit son environnement, il possèdera toujours un moment magnétique au moins égal à celui d'un doublet. Le Praséodyme qui est un ion non Kramers, peut trouver la dégénérescence de son multiplet fondamental totalement levée par le potentiel de champ cristallin. L'existence d'interactions d'échange entre la couche 4f et les électrons d du manganèse, par l'intermédiaire de la structure de bande, permet d'induire un moment fortement dépendant de la valeur de ces interactions.

Nous avons entrepris l'étude de la susceptibilité de ces deux matériaux. Nous avons précisé les anomalies de dilatation et la distorsion cristallographique de NdMn_2 . La diffraction des neutrons sur des échantillons polycristallins, nous a permis de déterminer les structures magnétiques, résultat qui éclaire le comportement particulier du manganèse dans les phases de Laves RMn_2 .

B#1 * Propriétés magnétostatiques

Les variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué à différentes températures sont présentées en encart sur les figures III-7 et III-8. Ces variations sont linéaires au dessus de 30 K et de 10 K respectivement pour PrMn_2 et NdMn_2 . Dans PrMn_2 une large discontinuité de la susceptibilité (26 %) est observée vers 120 K, dans NdMn_2 la discontinuité a lieu vers 105 K et atteint 30 %. Ces discontinuités sont accompagnées d'hystérésis thermiques de l'ordre de 2 K. La variation thermique de la susceptibilité initiale de ces deux composés est portée sur les fig. III-7 et III-8. Elles sont en bon accord avec celles publiées précédemment par NAKAMURA (NAK 83) et WADA et al (WAD 85).

Par analogie avec l'étude de YMn_2 , aux discontinuités de l'aimantation sont associées des transition magnétiques du premier ordre, températures de Néel de ces composés : $T_N = 115$ K pour PrMn_2 et $T_N = 104$ K pour NdMn_2 , ces températures d'ordre sont voisines de celle de YMn_2 ($T_N \sim 100$ K). Elles résultent donc pour l'essentiel de la seule mise en ordre du magnétisme des atomes de manganèse.

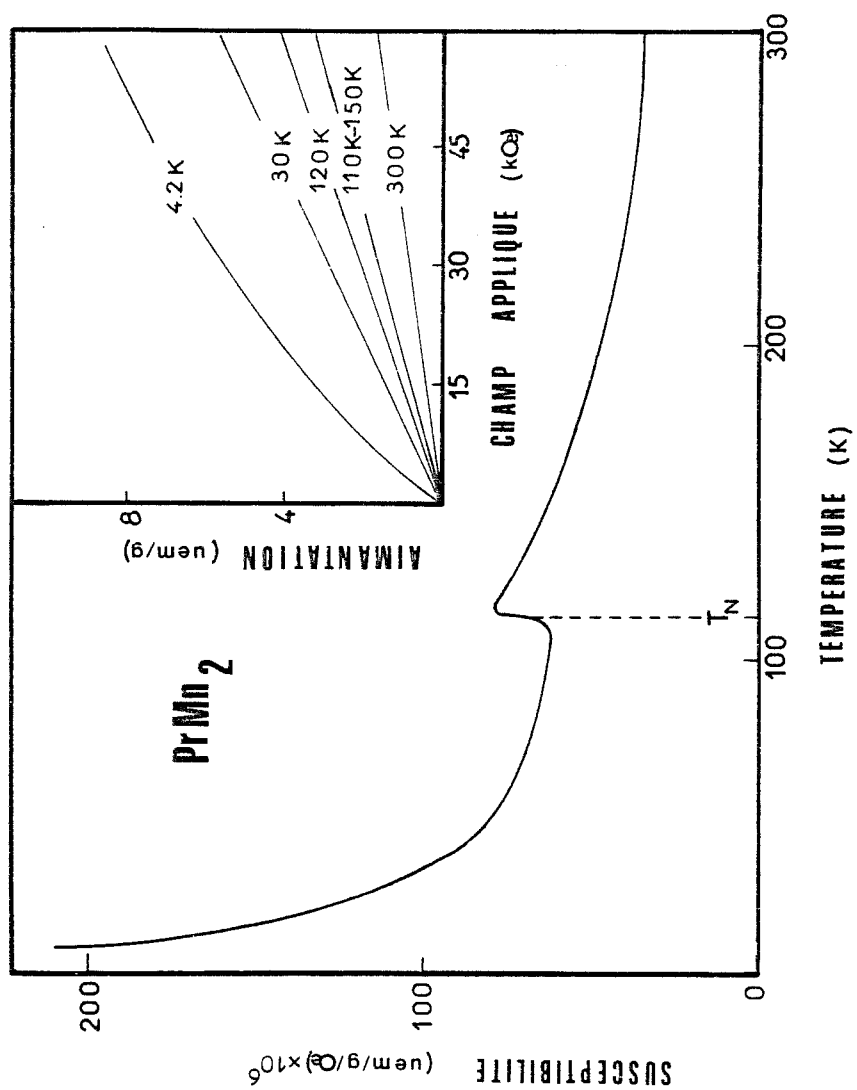


Figure III-7 : PrMn_2 : Variation thermique de la susceptibilité. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K, 30 K, 110 K, 120 K, 150 K et 300 K.

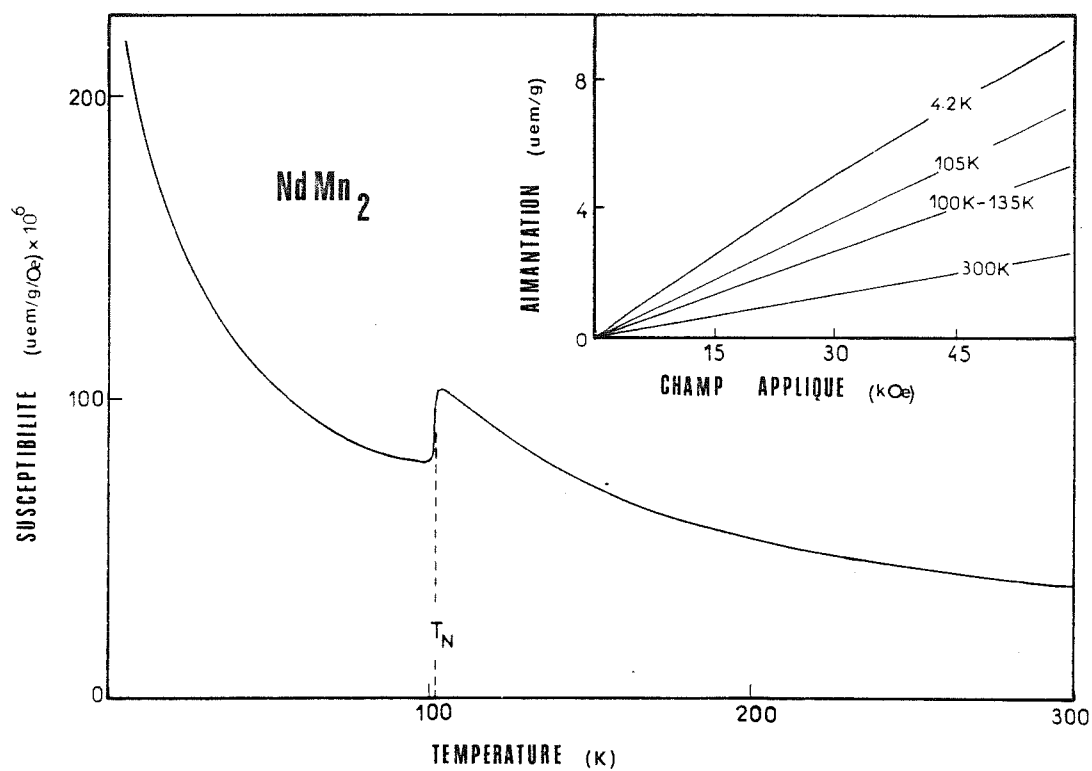


Figure III-8 : NdMn_2 : Variation thermique de la susceptibilité. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K, 100 K, 105 K, 135 K et 300 K.

Dans ces deux composés, au dessus de T_N la susceptibilité décroît régulièrement lorsque la température croît. Dans $Y\text{Mn}_2$ comme dans ThMn_2 la susceptibilité au dessus des températures de Néel est peu dépendante de la température, elle correspond à la susceptibilité de la bande de conduction de ces alliages. La décroissance de la susceptibilité dans PrMn_2 ou NdMn_2 peut donc être associée à la seule variation thermique de la susceptibilité des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} de moments effectifs, $\mu_{\text{Pr}^{3+}} = 3,58 \mu_B$ et $\mu_{\text{Nd}^{3+}} = 3,62 \mu_B$. On peut alors rendre compte de la variation thermique de la susceptibilité observée au dessus de T_N à l'aide d'une loi de la forme :

$$\chi_{\text{RMn}_2} = \chi_b + \chi_R^{3+} = \chi_b + \frac{C_R^{3+}}{T - \theta}$$

où χ_b est la susceptibilité de la bande de conduction et C_R^{3+} est la constante de Curie de l'ion R^{3+} alliée. De très bons accords avec les variations expérimentales sont obtenus : pour PrMn_2 , avec $\chi_b = 12 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g oe}$ et $\theta = 30 \text{ K}$ pour NdMn_2 avec $\chi_b = 13 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g oe}$ et $\theta = 37 \text{ K}$.

Les susceptibilités χ_b sont environ deux fois plus élevées que celle de $Y\text{Mn}_2$ ($6 \cdot 10^{-10} \text{ uem/g oe}$) et ThMn_2 ($8 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g oe}$) car elles sont renforcées par les interactions type R.K.K.Y. dues aux atomes de terre rare. θ correspond à l'énergie d'échange agissant sur les atomes de Praseodyme ou de Néodyme, cette énergie est donc positive et trois fois plus faible que celle agissant sur les atomes de manganèse, représentée approximativement par la température de Néel.

B=2 = Etude de la dilatation thermique

La variation thermique des paramètres de maille de NdMn_2 a été déterminée par diffraction de rayons X en utilisant la radiation $K\alpha_1$ du chrome. Aux températures supérieures à $T_N = 104 \text{ K}$, la structure cristallographique est hexagonale de paramètres $a_h = a_x = a_y = a_u$, c_h et $\gamma = 120^\circ$.

En dessous de T_N , les diagrammes de diffraction sont beaucoup plus complexes, traduisant la perte de la symétrie hexagonale. Les nombreuses raies de ces diagrammes proviennent de la levée de dégénérescence de famille de raies du réseau hexagonal. Par exemple la famille de raies de diffraction $(2\ 2\ 0)$ de la structure hexagonale dont la multiplicité est 6, se sépare en 3 raies $(2\ 2\ 0)$, $(\bar{2}\ 4\ 0)$, et $(\bar{4}\ 2\ 0)$ de même intensité (figure III-9). Par contre le profil des raies $(0\ 0\ 1)$ reste inchangé, seules leurs positions angulaires sont modifiées. Cette évolution des diagrammes de diffraction sont caractéristiques d'une distorsion monoclinique dans le plan de base en dessous de T_N .

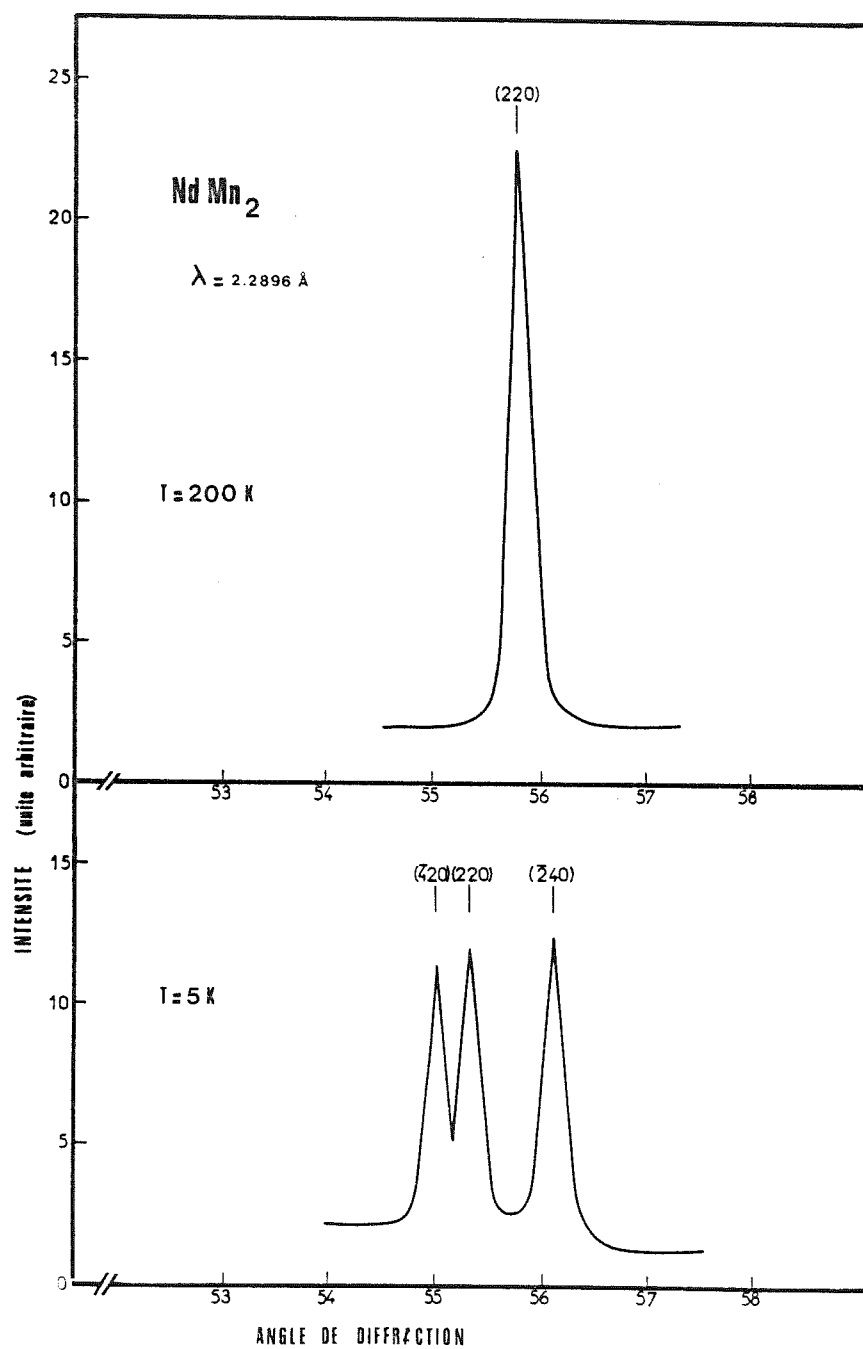


Figure III-9 : NdMn_2 : Mise en évidence de la levée de dégénérescence de la raie de diffraction (220) par la distorsion monoclinique en dessous de T_N .

Les paramètres de maille de la structure monoclinique deviennent $a = a_x$, $b = a_y$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b}) \neq 120^\circ$. La distorsion restant faible on peut écrire $b = a(1+\epsilon)$ et $\gamma = \frac{2\pi}{3} + \nu$. Les distances réticulaires dans la structure distordue peuvent alors s'exprimer à partir des distances réticulaires dans la phase hexagonale par :

$$\left[\left(\frac{1}{d_{hkl}} \right)_{\text{mon}} \right]^2 = \left[\left(\frac{1}{d_{hkl}} \right)_{\text{hex}} \right]^2 + \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{(2h^2 + 2k^2 + 5hk)}{a^2} \nu - \frac{4}{3} \frac{(2k^2 + hk)}{a} \epsilon$$

Nous avons déterminé les paramètres a , ϵ , et ν à partir des angles de diffraction des familles de raies $(2\ 2\ 0)$, $(\bar{2}\ 4\ 0)$ et $(\bar{4}\ 2\ 0)$. La variation thermique du paramètre c est obtenue à partir de la position de la raie $(0\ 0\ 4)$ et $(1\ 0\ 7)$. Ces quatre paramètres nous ont permis d'indexer l'ensemble des raies des diagrammes de diffraction à basse température. Les variations thermiques des paramètres a , b et γ déduits sont portées sur la fig. III-10, nous avons également reporté la variation thermique du paramètre a_u tel que $\vec{a}_u = (\vec{a} + \vec{b})$, qui dans la phase hexagonale a le même module que a et b . La figure III-11 montre les variations thermiques du paramètre c et du volume de la maille.

Au dessus de T_N , dans la phase hexagonale, a , c et le volume augmentent régulièrement avec la température. Nous avons déterminé les coefficients de dilatation thermique linéaire à 250 K, $\alpha_a = 3.10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 4.10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et le coefficient de dilatation volumique $\beta_v = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Les valeurs de ces coefficients comme ceux de ThMn_2 sont relativement élevées pour des composés intermétalliques. Le coefficient de dilatation β_v est deux fois plus fort que celui observé dans les phases de Laves cubiques RCO_2 et RNi_2 (GIV 72).

La distorsion monoclinique à basse température résulte des discontinuités différentes des paramètres a , b et a_u à T_N . Leurs valeurs ainsi que les discontinuités du paramètre c et du volume sont portées sur le tableau III-4. A la différence de ThMn_2 , une forte discontinuité du volume ($\frac{\Delta V}{V} = 0,9\%$) est observée.

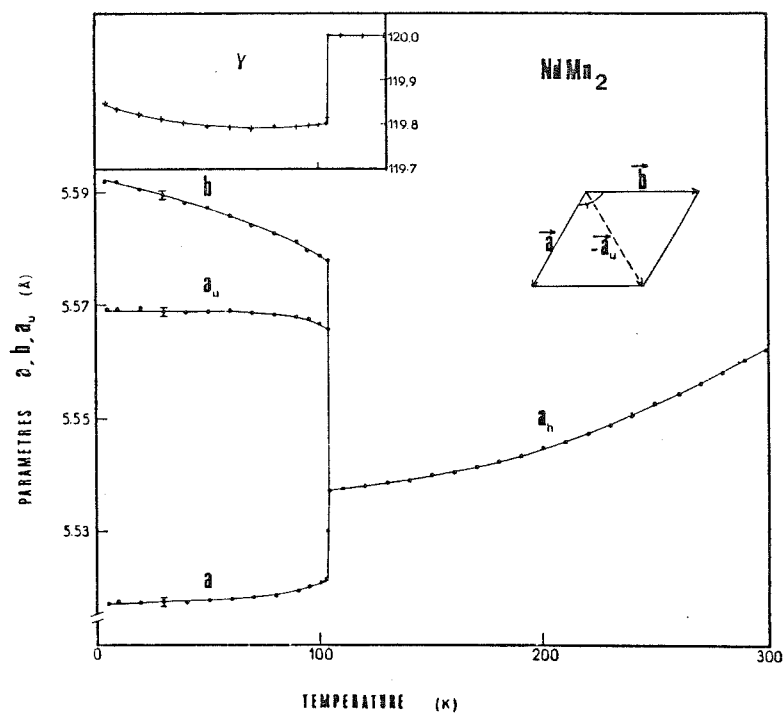


Figure III-10 : NdMn_2 : Variations thermiques des paramètres de maille caractéristiques de la distorsion monoclinique. Dans la phase hexagonale ($T > T_N$) : variation thermique du paramètre a . Dans la phase monoclinique ($T < T_N$) : variation thermique des paramètres a , b , a_u et γ .

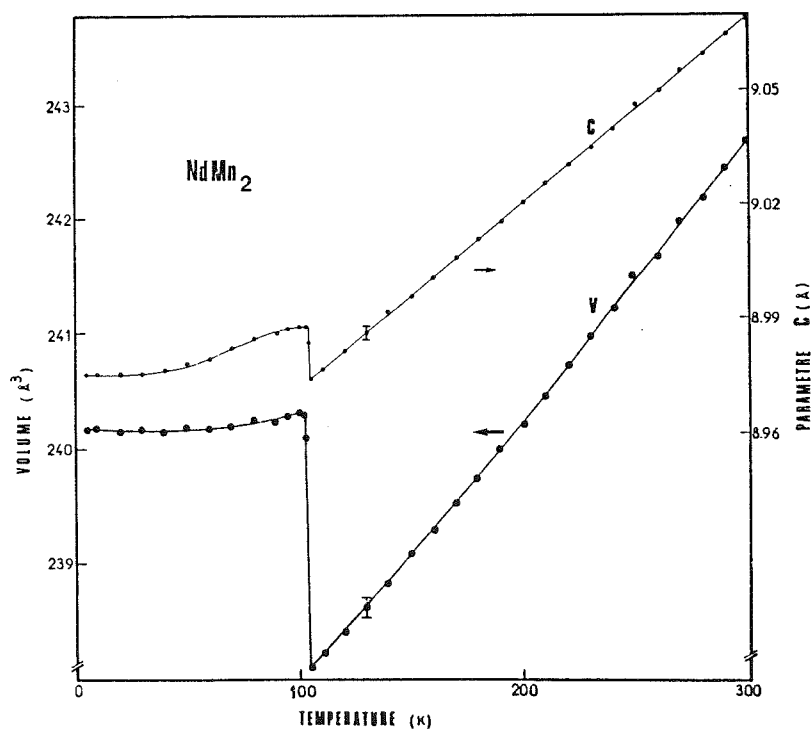


Figure III-11 : NdMn_2 : Variation thermique du paramètre de maille c et du volume de la maille cristallographique.

Tableau III-4 : NdMn_2 : Valeurs des discontinuités relatives des paramètres de maille a , b , a_u , c et du volume V de la maille cristallographique à T_N .

$\frac{\Delta a}{a}$	$\frac{\Delta b}{b}$	$\frac{\Delta a_u}{a_u}$	$\frac{\Delta c}{c}$	$\frac{\Delta V}{V}$
- 0,29 %	+ 0,72 %	+ 0,51 %	+ 0,15 %	+ 0,92 %

La structure monoclinique de la phase basse température doit appartenir à l'un des 3 sous groupes monocliniques $P2_1/m$, $P2_1$ ou Pm du groupe d'espace $P6_3/mmc$ de la phase hexagonale haute température. Les différents atomes de la maille sont alors répartis sur un plus grand nombre de sites inéquivalents. Les intensités des raies de diffraction observées n'ont pas la précision nécessaire pour permettre un affinement précis de la structure cristallographique. Cependant la détermination de la structure magnétique, nous a permis de définir le groupe d'espace qui est Pm .

Les variations thermiques des paramètres de maille que nous avons établies sont en bon accord avec celles récemment publiées par TAGAWA et al (TAG 85) dans un domaine de température plus restreint entre 69 et 300 K. Ces auteurs ont également mis en évidence une distorsion monoclinique qu'ils ont indexé à partir de la maille orthohexagonale (a_T , b_T , c_T et $\gamma_T \neq 90$). Leurs paramètres sont reliés aux nôtres par les relations :

$$a_T = a, \quad b_T^2 = a^2 + 4b^2 + 4ab \cos \gamma; \quad \cos \gamma_T = -\frac{a + 2b \cos \gamma}{b} \quad \text{et} \quad c = c_T.$$

Les discontinuités des paramètres dans le plan de base sont analogues dans les deux études, par contre TAGAWA et al déterminent un paramètre c de la phase monoclinique ($T < T_N$) inférieur à celui de la phase hexagonale. Il faut cependant remarquer que la précision donnée dans cette étude est très faible car les paramètres de maille sont déterminés à partir des raies (1 1 2) et (2 0 1) qui diffractent aux petits angles. Notre étude est effectuée à partir de la raie (0 0 4) caractéristique du paramètre c et la raie (1 0 7) d'indice 1 beaucoup plus élevé, ce qui nous a permis d'atteindre une précision 5 fois plus grande. Nous avons donc pu déterminer sans ambiguïté la discontinuité du paramètre c .

Les variations thermiques des paramètres de maille du composé PrMn_2 n'a été déterminé qualitativement qu'à partir de l'étude par diffraction neutronique. Dans ce cas, les raies observées ont un angle de diffraction inférieur à 32° pour la longueur d'onde des neutrons $\lambda_N = 2,483 \text{ \AA}$. Dans ce composé nous avons également observé en dessous de T_N une levée de dégénérescence des familles de raies (hkl) de la phase hexagonale. Ce comportement résulte d'une distorsion monoclinique encore plus accentuée que celle que nous avons déterminé avec précision dans NdMn_2 .

B-3 - Etude par diffraction neutronique et structures magnétiques

Nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique de poudres de NdMn_2 et PrMn_2 à différentes température inférieures à 300 K. Au dessus de T_N les raies de diffraction sont dues à la seule diffusion nucléaire des neutrons par la structure cristalline. La comparaison des intensités observées et calculées des raies nucléaires est satisfaisante à 120 K en utilisant les longueurs de diffusion $b_{\text{Mn}} = -0,36 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Nd}} = 0,75 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ et $b_{\text{Pr}} = 0,44 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$. Le facteur de confiance vaut $R = 6 \%$ pour NdMn_2 , il atteint 9% pour PrMn_2 , car la poudre semble présenter une plus forte texture. Les tableaux III-5 montrent les intensités observées et calculées pour NdMn_2 et PrMn_2 à $T = 120 \text{ K}$.

Tableau III-5 : NdMn_2 , PrMn_2 : comparaison entre les intensités calculées et observées des raies nucléaires à 120 K.

NdMn_2			PrMn_2		
Raie	I_{obs}^N	I_{cal}^N	Raie	I_{obs}^N	I_{cal}^N
100	43,1	39,9	100	22,90	23
002	24,2	25,4	002	12,0	14,4
101	32,98	31,4	101	17,6	17,5
102	24,20	24,20	102	9,5	11,5
110	58,5	54	110	24	28
103	38,25	37,9	103	9,28	7,4
200	8,7	7,8	200	1,3	1,6
112	4,3	5,6	112	0,3	0,5

Pour les deux composés en dessous de T_N , les diagrammes enregistrés présentent d'une part les raies d'origine nucléaire, en accord avec la distorsion monoclinique, et d'autre part des raies nouvelles, non observées par rayons X, caractéristiques d'un ordre magnétique.

Ces raies magnétiques de surstructure appartiennent à deux ensembles, l'un s'indexant avec des indices de la forme $(\frac{h}{2} k l)$, ensemble I et l'autre avec les indices $(h \frac{k}{2} l)$ ensemble II. Il n'est pas nécessaire d'utiliser l'ensemble $(\frac{h}{2} \frac{k}{2} l)$ complémentaire des deux précédents. La maille magnétique est donc de paramètres $(2a, 2b, c)$, quatre fois plus grande que la maille cristallographique.

Sur les figures III-12 et III-13, nous avons comparé les diagrammes enregistrés à 120, 100, et 2 K pour $NdMn_2$ et 120, 110 et 4,2 K pour $PrMn_2$. En dessous de T_N , l'évolution des diagrammes est surtout marquée par l'augmentation de l'intensité de certaines raies de l'ensemble II $(h \frac{k}{2} l)$ lorsque la température décroît. Or l'étude magnétique nous a indiqué que les interactions manganèse-manganèse sont au moins 3 fois supérieures aux interactions manganèse-terre rare. Comme dans YMn_2 , la transition du premier ordre à T_N , concerne essentiellement la mise en ordre des moments magnétiques de manganèse. L'augmentation à basse température des raies de l'ensemble II $(h \frac{k}{2} l)$ en particulier les raies à grand $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, $(1 \frac{1}{2} 2)$, $(\bar{1} \frac{3}{2} 2)$, $(\bar{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\bar{2} \frac{3}{2} 0)$ et $(\bar{1} \frac{1}{2} 3)$, provient donc de l'approche à la saturation progressive de l'aimantation des atomes de terres rares soumis au champ d'échange du manganèse.

En conséquence l'existence de deux ensembles de raies magnétiques, dont l'un (I) est plutôt caractéristique du magnétisme du manganèse et l'autre (II) du magnétisme du Néodyme ou du Praséodyme, reflètent un découplage des moments de ces deux types d'atomes. Dans le tableau III-6, nous avons porté les angles de diffraction observés des raies magnétiques des deux ensembles pour $NdMn_2$ à 100 K. A cette température les paramètres de la maille cristallographique sont : $a = 5,5210 \text{ \AA}$; $b = 5,577 \text{ \AA}$; $c = 8,987$ et $\gamma = 119,80^\circ$, en bon accord avec ceux déterminés par diffraction de rayons X. La maille magnétique de paramètre $(2a, 2b, c)$ contient 4 fois plus d'atomes porteurs de moments magnétiques que la maille cristallographique. Cependant le couplage entre ces moments peut se déduire de celui existant dans la maille cristallographique, lorsqu'on tient compte des règles d'existence des raies de surstructure magnétiques.

Figure III-12 : NdVn_2 : Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 120 K, 100 K et 2 K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$. Les raies magnétiques de surstructure sont hachurées ; elles s'indexent dans les ensembles I et II caractérisés respectivement par des indices $(\frac{h}{2} \text{ k } 1)$ et $(h \frac{k}{2} 1)$.

Figure III-13 : PrMn_2 : Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 120 K, 110 K et 4,2 K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$. Les raies magnétiques de surstructure sont hachurées ; elles s'indexent dans les ensembles I et II caractérisés respectivement par des indices $(\frac{h}{2} \text{ k } 1)$ et $(h \text{ } \frac{k}{2} 1)$.

Tableau III-5 : NiMn_2 : Indexation des raies magnétiques de surstructure observées en dessous de T_M avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,498 \text{ \AA}$.

raies de l'ensemble I ($n/2 \text{ k } 1$)	raies de l'ensemble II ($n \text{ k}/2 \text{ l}$)	θ_{cal}	θ_{obs}
$1/2 \ 0 \ 0$	$0 \ 1/2 \ 0$	7,28 7,22	7,27
$1/2 \ 0 \ 1$	$0 \ 1/2 \ 1$	10,79 10,73	10,75
$1/2 \ \bar{1} \ 0$		12,74	n.o.
	$\bar{1} \ 1/2 \ 0$	12,87	n.o.
$1/2 \ 0 \ 2$	$0 \ 1/2 \ 2$	17,68 17,63	17,67
$3/2 \ \bar{1} \ 0$		20,00	19,97
$1/2 \ 1 \ 0$	$1 \ 1/2 \ 0$ $1 \ \bar{3}/2 \ 0$	19,77 19,87 19,79	n.o. n.o. n.o.
$\bar{1}/2 \ 1 \ 2$	$\bar{1} \ 1/2 \ 2$	20,72 20,79	20,73
$3/2 \ \bar{1} \ 1$		21,67	n.o.
$1/2 \ 1 \ 1$	$\bar{1} \ 3/2 \ 1$ $1 \ 1/2 \ 1$	21,47 21,50 21,55	21,48
	$0 \ 3/2 \ 0$	22,57	n.o.
$3/2 \ 0 \ 0$		22,83	22,82
	$0 \ 3/2 \ 1$	24,07	24,09
$3/2 \ 0 \ 1$		24,32	24,33
$1/2 \ 0 \ 3$	$0 \ 1/2 \ 3$	25,70 25,65	n.o.
$3/2 \ \bar{1} \ 2$ $1/2 \ 2 \ 2$		26,10 25,93	n.o. n.o.
	$1 \ 1/2 \ 2$ $\bar{1} \ 3/2 \ 2$	25,97 26,03	26,02
$3/2 \ \bar{2} \ 0$ $\bar{1}/2 \ \bar{2} \ 0$		27,68 27,53	n.o. n.o.
	$\bar{2} \ 1/2 \ 0$ $\bar{2} \ 3/2 \ 0$	27,90 27,88	27,87
$1/2 \ \bar{1} \ 3$	$\bar{1} \ 1/2 \ 3$	28,03 28,12	n.o. 28,15
$3/2 \ 0 \ 2$	$0 \ 3/2 \ 2$	28,47 28,27	n.o. n.o.

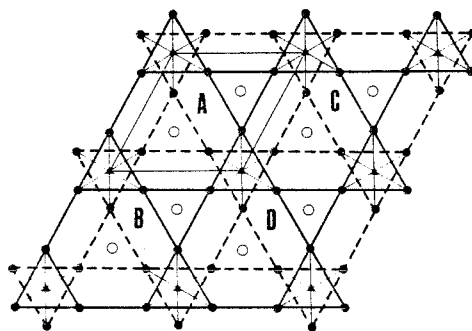


Figure III-14 : NdMn_2 : Projection de la maille magnétique qui est formée des quatre mailles cristallographiques A, B, C et D.

Soient A, B, C et D les 4 mailles cristallographiques de la maille magnétique (figure III-14). L'ensemble I des raies de surstructure ($\frac{n}{2} \ k \ 1$) est caractéristique d'un couplage $+++$ entre les moments des atomes des 4 mailles A, B, C et D à l'ensemble II ($n \ \frac{k}{2} \ 1$) est associé le couplage $++-$ entre ces mêmes moments.

En dessous de T_N , la distorsion monoclinique apparaît. En raison de cet abaissement de symétrie, les atomes de manganèse du site 6h de la phase hexagonale haute température se répartissent sur 3 sites de multiplicité 2e ($2e_1, 2e_2, 2e_3$) dans le groupe d'espace $P2_1/m$, et 6 sites de type (1a) ou (1b) dans le groupe Pm de plus basse symétrie. Dans une première approche nous discutons la structure dans le groupe $P2_1/m$. Dans ce groupe les atomes de manganèse du site 2a et les atomes de terres rares (Nd, Pr) du site 4f conservent leurs multiplicités. Dans le tableau III-7 nous avons présenté la position des atomes dans le groupe $P2_1/m$ ainsi que les notations des moments qui leur sont affectées.

Tableau III-7 : NdMn_2 : Répartition des atomes de manganèse de la maille élémentaire dans le groupe $P2_1/m$. Notation des moments magnétiques attachés à ces atomes.

site	positions atomiques	notation des moments
2a	$(0, 0, 0)$	$\vec{m}_1$
	$(0, 0, \frac{1}{2})$	$\vec{m}'_1$
$2e_1$	$(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4})$	$\vec{m}_2^1$
	$(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4})$	$\vec{m}'_2^1$
$2e_2$	$(\frac{2}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4})$	$\vec{m}_2^2$
	$(\frac{2}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4})$	$\vec{m}'_2^2$
$2e_3$	$(\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{1}{4})$	$\vec{m}_2^3$
	$(\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{4})$	$\vec{m}'_2^3$
4f	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z) ; z = \frac{1}{16}$	$\vec{M}_1$
	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \bar{z})$	$\vec{M}_2$
	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + z)$	$\vec{M}_3$
	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + \bar{z})$	$\vec{M}_4$

L'analyse des facteurs de structure magnétique des raies observées très fortes de l'ensemble II, caractéristiques des atomes de terres rares, tels que $(\bar{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\bar{2} \frac{3}{2} 0)$ et $(\bar{1} \frac{1}{2} 3)$ (tableau III-8) permet de déduire sans ambiguïté que l'arrangement des moments du site 4f est (+--+) dans la maille cristallographique et selon l'ordre donné aux atomes de ce site dans le tableau III-7. Cependant un tel arrangement

Tableau III-8 : NdMn₂ : Expressions vectorielles des facteurs de structure magnétique des raies caractéristiques de

l'ensemble II. Les contributions des sites 2a (Mn), 2e₁ (Mn) et 2e₂ (Mn) sont barrées ; rendant compte de

l'intensité des raies de l'ensemble I, elles s'annulent dans la maille magnétique (2a, 2b, c), pour les raies de l'ensemble II.

Raies	Contributions aux facteurs de structure magnétique de l'ensemble II
$\bar{2} \ 1/2 \ 0$	$ \begin{aligned} & (\vec{m}_1 + \vec{m}_1) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) \\ & + i \left[\frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4) \right] \end{aligned} $
$\bar{2} \ 3/2 \ 0$	$ \begin{aligned} & (\vec{m}_1 + \vec{m}_1) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{1}{2} (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) \\ & - i \left[\frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4) \right] \end{aligned} $
$\bar{1} \ 1/2 \ 3$	$ \begin{aligned} & (\vec{m}_1 + \vec{m}_1) + (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + 0,38 (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 - \vec{M}_3 - \vec{M}_4) - i \left[(\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - 0,92 (\vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4) \right] \end{aligned} $
$\bar{1} \ 3/2 \ 0$	$ \begin{aligned} & (\vec{m}_1 + \vec{m}_1) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{1}{2} (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) \\ & - i \left[-\frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4) \right] \end{aligned} $
$1 \ 1/2 \ 0$	$ \begin{aligned} & (\vec{m}_1 + \vec{m}_1) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{1}{2} (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) \\ & + i \left[-\frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4) \right] \end{aligned} $
$0 \ 1/2 \ 0$	$ \begin{aligned} & (\vec{m}_1 + \vec{m}_1) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{1}{2} (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) \\ & + i \left[\frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2 + \vec{m}_2) - \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4) \right] \end{aligned} $

apporte une forte contribution aux raies $(1 \frac{1}{2} 0)$ et $(\bar{1} \frac{3}{2} 0)$ qui sont observées faibles, de plus le magnétisme des atomes des terres rares seules ne peut rendre compte de l'intensité de la raie $(\bar{1} \frac{1}{2} 3)$: la plus forte du diagramme. Pour satisfaire ces deux constatations expérimentales, il convient d'introduire une contribution des atomes de manganèse à la diffusion de l'ensemble II. Les moments $\vec{m}_2^3$ et $\vec{m}_2^3$ des atomes de manganèse du site $2e_3$ sont couplés aux moments des atomes de terres rares. $\vec{m}_2^3$ doit être antiparallèle à $\vec{M}_1$ et à $\vec{m}_2^3$. Ce résultat est confirmé par l'analyse de tous les facteurs de structure magnétique de l'ensemble II.

Pour l'ensemble I caractéristique du magnétisme du manganèse, la raie $(\frac{3}{2} 0 0)$ observée forte et les raies non observées $(\frac{1}{2} \bar{1} 0)$ et $(\frac{3}{2} 0 2)$ [tableau III-9] s'interprètent nécessairement par le couplage suivant des moments magnétiques des atomes de manganèse des sites $2a$, $2e_1$ et $2e_2$:

- $\vec{m}_1$ parallèle à $\vec{m}_1^1$ et $\vec{m}_2^2$ parallèle à $\vec{m}_2^2$
- $\vec{m}_1$ antiparallèle à $\vec{m}_2^2$
- $\vec{m}_2^1$ parallèle à $\vec{m}_2^1$

La raie $(\frac{1}{2} 0 3)$ qui doit être très faible permet de caractériser le couplage entre les moments des atomes de manganèse des sites $2e_1$ et $2e_2$: $\vec{m}_2^1$ parallèle à $\vec{m}_2^2$.

En fait l'intensité magnétique diffractée est proportionnelle (chap.I) au carré de la projection du facteur de structure magnétique sur le plan de diffusion. Les arrangements étant précisés, la direction des moments par rapport aux directions cristallographiques peut se déduire de la comparaison des intensités de certaines raies. Les raies faibles $(\frac{1}{2} 0 0)$, $(0 \frac{1}{2} 0)$ d'une part et les raies intenses $(1 \frac{1}{2} 2)$, $(\bar{1} \frac{3}{2} 2)$ et $(\bar{1} \frac{1}{2} 3)$ d'autre part, qui correspondent à des plans de diffusion presque perpendiculaires suggèrent que les différents moments de la structure sont parallèles au plan de base $(\vec{a}, \vec{b})$.

Pour réduire l'intensité de la première raie du diagramme $(0 \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} 0 0)$, qui dans NdMn_2 à 100 K et dans PrMn_2 à toute température inférieure à T_N est observée faible, il convient d'aligner les moments des atomes de terres rares et du manganèse $2e_3$ le long du vecteur de diffusion $[0 \frac{1}{2} 0]$; c'est à dire perpendiculairement à l'axe $\vec{a}$. En dessous de 50 K l'intensité de cette raie de diffraction augmente lorsque la température baisse (figure III-15). Cette variation résulte d'une rotation progressive des moments des atomes de terres rares et des atomes de manganèse $2e_3$ vers la direction $\vec{a}_u$.

Tableau III-9 : NdMn₂ : Expressions vectorielles des facteurs de structure magnétique des raies caractéristiques de l'ensemble I. Les contributions des sites 4f (R) et 2e₃ (M_n) sont barrées ; rendant compte de l'intensité des raies de l'ensemble II, elles s'annulent dans la maille magnétique (2a,2b,c) pour les raies de l'ensemble I.

Raies	Contributions aux facteurs de structures magnétiques de l'ensemble I
3/2 0 0	$(\vec{m}_1 + \vec{m}_1') - (\vec{m}_2^2 + \vec{m}_2'^2) - (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) - i [(\vec{m}_2^1 - \vec{m}_2'^1) + (\vec{m}_2^3 - \vec{m}_2'^3)]$
3/2 0 2	$(\vec{m}_1 + \vec{m}_1') + (\vec{m}_2^2 + \vec{m}_2'^2) - \frac{\sqrt{2}}{2} (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) + i [(\vec{m}_2^1 - \vec{m}_2'^1) + (\vec{m}_2^3 - \vec{m}_2'^3)] - \frac{\sqrt{2}}{2} (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4)$
1/2 $\bar{1}$ 0	$(\vec{m}_1 + \vec{m}_1') + (\vec{m}_2^2 + \vec{m}_2'^2) - (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4) + i [(\vec{m}_2^1 - \vec{m}_2'^1) + (\vec{m}_2^3 - \vec{m}_2'^3)]$
1/2 0 3	$(\vec{m}_1 - \vec{m}_1') - \frac{1}{2} (\vec{m}_2^1 + \vec{m}_2'^1) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2^2 + \vec{m}_2'^2) - \frac{1}{2} (\vec{m}_2^3 + \vec{m}_2'^3) - 0,61 (\vec{M}_1 + \vec{M}_2) - 0,99 (\vec{M}_3 + \vec{M}_4) - [\frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2^1 - \vec{m}_2'^1) + \frac{1}{2} (\vec{m}_2^2 - \vec{m}_2'^2) + \frac{\sqrt{3}}{2} (\vec{m}_2^3 - \vec{m}_2'^3)] - 0,79 (\vec{M}_1 - \vec{M}_2) - 0,13 (\vec{M}_3 - \vec{M}_4)$

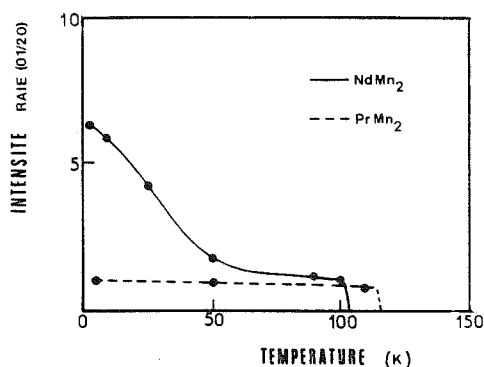


Figure III-15 : NdMn₂ : Variation thermique de l'intensité de la raie $(0 \frac{1}{2} 0)$ caractéristique de la réorientation des moments des atomes du néodyme et du manganèse du site $2e_3$.

Ces différentes remarques, nous ont permis de préciser la structure magnétique de PrMn₂ et de NdMn₂. A toute température les intensités calculées convergent rapidement vers les intensités observées en utilisant une méthode de moindre carré classique. Nous disposons de 28 mesures d'intensités indépendantes correspondant en fait à 58 réflexions.

A 100 K pour NdMn₂ et 110 K et 4,2 K pour PrMn₂ la structure est colinéaire. La direction de l'aimantation est perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$ pour tous les moments. Les valeurs des moments obtenus après affinement sont portées dans le tableau (III-10). A la précision des données expérimentales, les moments des atomes de manganèse sur les différents sites ont la même valeur. Les facteurs de confiance sont 11 % pour PrMn₂ ($T = 110$ K et $T = 4,2$ K) et 9 % pour NdMn₂ à 100 K. Dans NdMn₂ en dessous de 50 K les moments caractéristiques de l'ensemble II c'est à dire les moments de Néodyme et de manganèse du site $2e_3$, tournent progressivement lorsque la température décroît pour s'aligner parallèlement à la direction $-\vec{a}_u$, alors que les moments des autres atomes de manganèse restent alignés perpendiculairement à l'axe $\vec{a}$. A $T = 2$ K le facteur de confiance atteint 9 % avec les valeurs des moments du tableau III-10.

Les projections des structures magnétiques perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ sont dessinées sur les figures III-16 et III-17. Une schématisation de ces structures mettant en évidence les couplages essentiels et la réorientation de certains moments est portée sur la figure III-18.

Tableau III-10 : Valeur des différents moments magnétiques dans PrMn_2 et NdMn_2 . La structure magnétique observée met en évidence une décomposition du site 4f des atomes de terres rares dans le groupe $\text{P2}_1/\text{m}$ en deux sites 2c dans le groupe Pm. Ces différents moments sont connus à $\pm 0,1 \mu_B$.

Groupe $\text{P2}_1/\text{m}$				Groupe Pm			
Moments magnétiques en μ_B				Moments magnétiques en μ_B			
atomes	PrMn_2		NdMn_2	atomes	PrMn_2		NdMn_2
Mn (2a) Mn (2e)	T = 110 K	T = 4,2 K	T = 100 K	Mn (2c) Mn (1a) Mn (1b)	T = 110 K	T = 4,2 K	T = 100 K
	2,5	2,8	2,4		2,5	2,8	2,4
	2,5	2,8	2,4		2,5	2,8	2,4
R (4f)	1,8	2,6	1,9	R (2c ₁) R (2c ₂)	2,1 1,5	2,8 2,4	2,05 1,7
			2,9				2,9 2,9

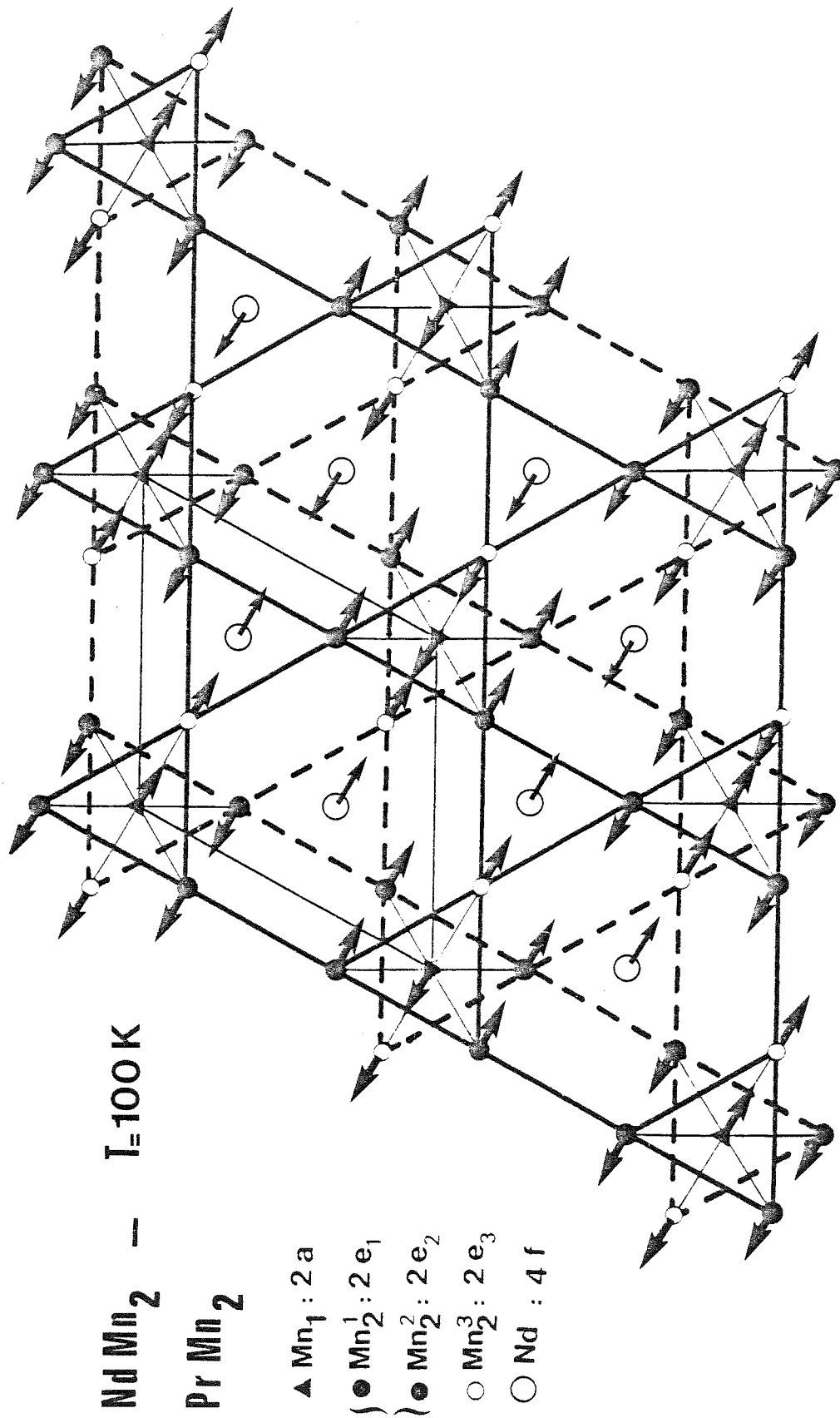


Figure III-16 : $\text{PrMn}_2 \sim \text{NdMn}_2$ (100 K) : Projection de la structure magnétique parallèlement à l'axe $\vec{c}$.

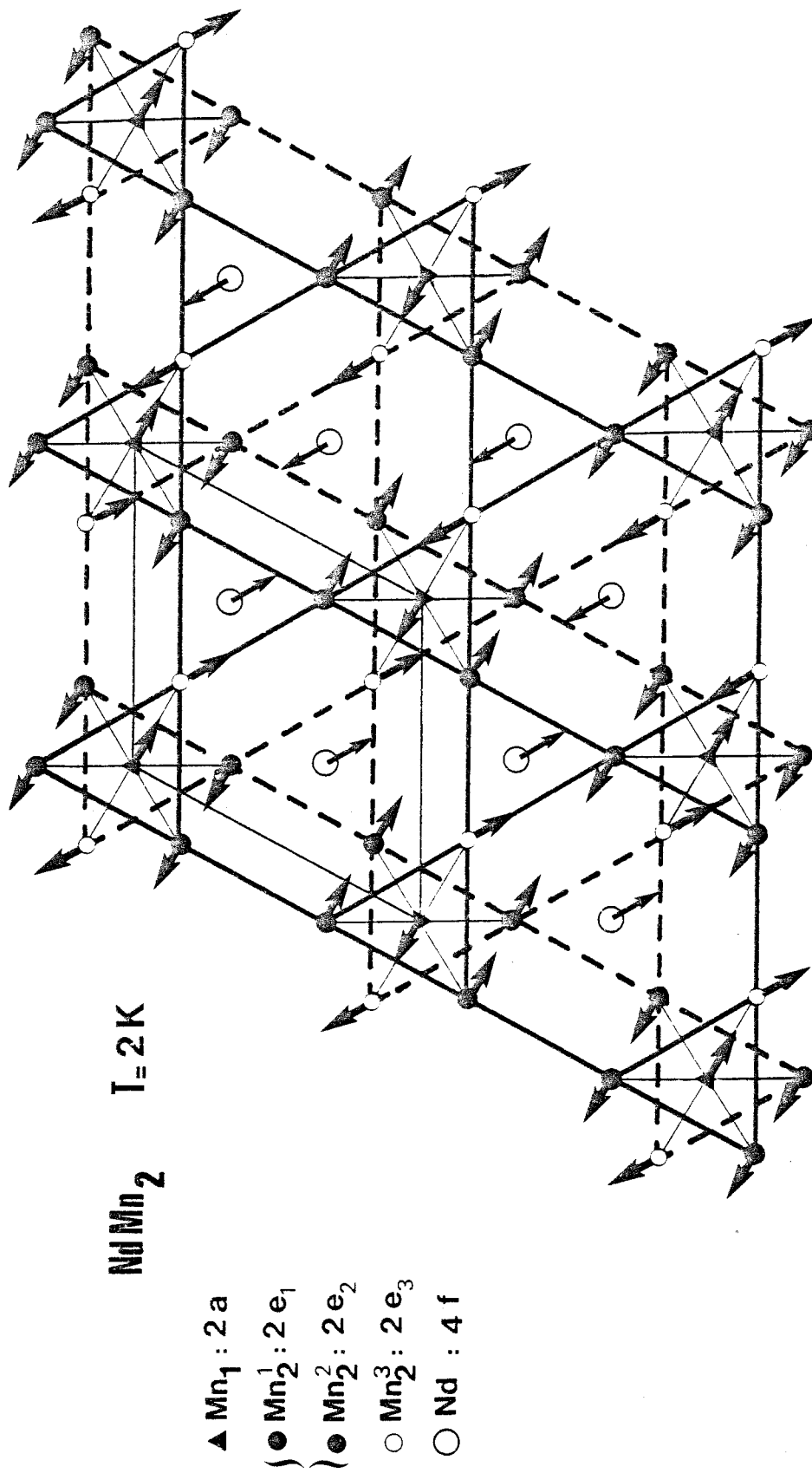


Figure III-17 : NdMn₂ (2 K) : Projection de la structure magnétique parallèlement à l'axe $\vec{c}$.

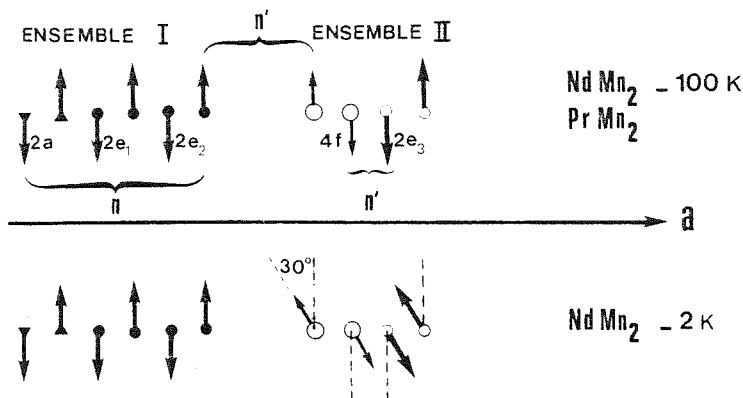


Figure III-18 : $\text{PrMn}_2 - \text{NdMn}_2$: Schématisation des structures magnétiques. Réorientation de certains moments dans NdMn_2 à basse température.

- n représente le coefficient d'échange pour les interactions entre atomes de manganèse.
- n' représente le coefficient d'échange pour les interactions entre les atomes de manganèse et les atomes de terres rares.

L'axe $\vec{c}$ est un axe 2_1 pour l'arrangement des moments des atomes de terres rares 4f et de manganèse du site $2e_3$, alors qu'il est antiaxe $2'_1$ pour l'arrangement des atomes de manganèse $2e_1$, $2e_2$ et $2a$. L'axe $\vec{c}$ n'est plus un axe de symétrie pour la structure magnétique, le groupe de Shubnikov est $P2_1b_s m'$. En effet le motif magnétique de la maille double de paramètres $\vec{a}_s = -2\vec{b}$, $\vec{b}_s = \vec{a} + \vec{b}$, $\vec{c}_s = \vec{c}$ et $\gamma_s = (\vec{a}_s, \vec{b}_s)$, se propage dans ce repère d'axes le long d'un vecteur $\vec{k} = [0 \frac{1}{2} 0]$. La structure cristallographique doit être décrite dans le groupe d'espace Pm. Seuls les atomes de manganèse $2a$ appartiennent toujours à un même site cristallographique de multiplicité $2c$, les sites $2e$ sont décomposés en deux sites $1b$ et $1a$ (tableau III-11) alors que le site $4f$ des atomes de terres rares se décomposent en deux sites $2c_1$ et $2c_2$.

Cet abaissement de symétrie nous fait augmenter le nombre de variables, c'est à dire le nombre de valeurs de moments magnétiques lors de l'affinement des intensités magnétiques. En raison de la limitation expérimentale du nombre d'intensité observées et l'imprécision des mesures les différents paramètres ne peuvent être affinés simultanément. Cependant quelque soit la procédure d'affinement, les valeurs des moments des atomes de manganèse sur les différents sites cristallographiques sont les mêmes dans la marge d'erreur. Par contre la décomposition du site 4f des atomes de terres rares améliore de façon significative les facteurs de confiance qui atteignent pour NdMn_2 5 % à 100 K, 6 % à 2 K et 8 % pour PrMn_2 à 110 K et $R = 9$ % à 4,2 K. La valeur des moments des atomes de terres rares du site $2c_1$ et $2c_2$ du groupe Pm sont différentes dans PrMn_2 à toute température et dans NdMn_2 à 100 K.

Tableau III-11 : Répartition des atomes de la maille cristallographique dans le
groupe $P2_1/m$ et dans le groupe Pm .

Groupe $P2_1/m$: origine $\bar{1}$			Groupe P_m : origine dans m		
atomes	site	Positions atomiques	site	positions atomiques	
M_n	2a	$(0, 0, 0) ; (0, 0, \frac{1}{2})$	2c	$(x, y, z) ; (x, y, \bar{z})$	$x = 0 \quad y = 0 \quad z = \frac{1}{4}$
	2e ₁	$(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4})$	1a	$(x, y, 0)$	$x = \frac{1}{6} \quad y = \frac{1}{6}$
			1b	$(x, y, \frac{1}{2})$	$x = \frac{1}{6} \quad y = \frac{1}{6}$
	2e ₂	$(\frac{2}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4}) ; (\frac{2}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4})$	1a	$(x, y, 0)$	$x = \frac{2}{6} \quad y = \frac{1}{6}$
			1b	$(x, y, \frac{1}{2})$	$x = \frac{2}{6} \quad y = \frac{1}{6}$
	2e ₃	$(\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{4})$	1a	$(x, y, 0)$	$x = \frac{1}{6} \quad y = \frac{2}{6}$
			1b	$(x, y, \frac{1}{2})$	$x = \frac{1}{6} \quad y = \frac{2}{6}$
	4f	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z) ; (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \bar{z})$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z) ; (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + z)$	2c ₁	$(x, y, z) ; (x, y, \bar{z})$	$x = \frac{1}{3} \quad y = \frac{2}{3} \quad z = \frac{3}{16}$
R			2c ₂	$(x, y, z) ; (x, y, \bar{z})$	$x = \frac{1}{3} \quad y = \frac{1}{3} \quad z = \frac{5}{16}$

A $T = 2\text{K}$, dans NdMn_2 les moments des deux sites de néodyme ont même valeur. Dans les tableaux III-12 et III-13 nous comparons les intensités calculées et observées pour les deux composés aux différentes températures.

B#4 Discussion

Les composés hexagonaux PrMn_2 et NdMn_2 présentent un comportement macroscopique antiferromagnétique relativement classique analogue à celui de l'oxyde de manganèse (GEO 69). Mais leurs structures magnétiques qui ont pu être déterminées sans ambiguïté grâce à la forte distorsion monoclinique sont inhabituelles. Un découpage entre les atomes de manganèse occupant un même site cristallographique dans l'état paramagnétique est directement mis en évidence par l'existence de deux ensembles de raies de diffraction caractérisant pour ces atomes des propagations différentes des moments magnétiques. Une telle particularité doit résulter d'un compromis entre diverses interactions que nous allons analyser.

Dans PrMn_2 et NdMn_2 , comme dans YMn_2 , les transitions antiferromagnétiques sont du premier ordre et voisines de 100 K. Elles correspondent à la mise en ordre des moments magnétiques des atomes de manganèse. Dans les deux premiers composés, à la différence de YMn_2 la terre rare alliée est magnétique. En dessous de T_N , lorsque la température décroît, l'aimantation des atomes de terres rares augmente progressivement sous l'action du champ d'échange créée par les atomes de manganèse. Une température de Curie paramagnétique voisine de 30 K est déterminée à partir de la variation thermique de la susceptibilité de ces composés. Elle correspond aux interactions manganèse-terre rare. Une valeur minimum des interactions manganèse-manganèse est donnée par T_N , transition du premier ordre. Ces dernières interactions sont donc au moins trois fois plus fortes que les interactions manganèse-terre rare.

L'anomalie de volume observée dans NdMn_2 et PrMn_2 doit être associée à l'instabilité du magnétisme de bande du manganèse comme dans YMn_2 . La forte distorsion monoclinique reflète l'importance des variations des interactions avec la distance déjà mise en évidence dans ThMn_2 . Elle provient dans la notation hexagonale (a , b , a_u), d'une diminution du paramètre a et d'augmentations inégales des paramètres b et a_u ; le paramètre b a la plus forte augmentation. Le paramètre c présente une légère discontinuité positive à T_N lorsque le composé s'ordonne magnétiquement. Comme dans ThMn_2 , cette déformation anisotrope est due à la possibilité de varier les distances interatomiques pour minimiser l'énergie magnétique. La phase hexagonale

Tableau III-12a : NdMn_2 : $T = 100 \text{ K}$. Comparaison entre les intensités des raies magnétiques calculées et observées. Le facteur de confiance $R = 5 \%$.

raie	I_{obs}^M	I_{cal}^M
1/2 0 0 0 1/2 0	0,6	0,5
1/2 0 1 $\bar{1}/2$ 0 1 0 1/2 1 0 $\bar{1}/2$ 1	2,7	3,0
1/2 $\bar{1}$ 0	n.o.	0,0
$\bar{1}$ 1/2 0	n.o.	0,0
1/2 0 2 $\bar{1}/2$ 0 2 0 1/2 2 0 $\bar{1}/2$ 2	25,6	25,9
3/2 $\bar{1}$ 0	13,1	11,9
1/2 1 0	0,1	0,1
1 1/2 0	0,6	0,5
$\bar{1}$ 3/2 0	0,6	0,5
$\bar{1}/2$ 1 2 1/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 1/2 2 1 $\bar{1}/2$ 2	13,1	14,6
3/2 $\bar{1}$ 1 $\bar{3}/2$ 1 1	0,6	0,4
1/2 1 1 $\bar{1}/2$ $\bar{1}$ 1 1 1/2 1 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 1 1 $\bar{3}/2$ 1 $\bar{1}$ 3/2 1	2,2	1,9
0 3/2 0	n.o.	0,0

raie	I_{obs}^M	I_{cal}^M
3/2 0 0	9,3	7,5
0 3/2 1 0 $\bar{3}/2$ 1	1,6	1,4
3/2 0 1 $\bar{3}/2$ 0 1	3,1	3,1
1/2 0 3 $\bar{1}/2$ 0 3 0 1/2 3 0 $\bar{1}/2$ 3	0,6	0,7
3/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{3}/2$ 1 2	0,8	0,7
1/2 1 2 $\bar{1}/2$ $\bar{1}$ 2	3,1	2,9
1 1/2 2 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 2 1 $\bar{3}/2$ 2 $\bar{1}$ 3/2 2	20,9	20,9
3/2 $\bar{2}$ 0	1,8	1,5
1/2 $\bar{2}$ 0	0,3	0,2
$\bar{2}$ 1/2 0 $\bar{2}$ 3/2 0	21,3	21,2
1/2 $\bar{1}$ 3 $\bar{1}/2$ 1 3	3,1	2,8
$\bar{1}$ 1/2 3 1 $\bar{1}/2$ 3	28,1	27,9
3/2 0 2 $\bar{3}/2$ 0 2	0,0	0,0
0 3/2 2 0 $\bar{3}/2$ 2	0,0	0,0

Tableau III-12b : NdMn_2 : $T = 2 \text{ K}$. Comparaison entre les intensités des raies magnétiques calculées et observées. Le facteur de confiance $R = 6 \%$.

raie	I_{obs}^M	I_{cal}^M
1/2 0 0 0 1/2 0	6,3	8,1
1/2 0 1 $\bar{1}/2$ 0 1 0 1/2 1 0 $\bar{1}/2$ 1	4,6	5,2
$\bar{1}$ 1/2 0	n.o.	0,0
1/2 $\bar{1}$ 0	n.o.	0,0
1/2 0 2 $\bar{1}/2$ 0 2 0 1/2 2 0 $\bar{1}/2$ 2	35	36
3/2 $\bar{1}$ 0	16,8	16,1
1/2 1 0	0,2	0,1
1 1/2 0	0,2	0,2
$\bar{1}$ 3/2 0	3,9	4,3
1/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{1}/2$ 1 2 $\bar{1}$ 1/2 2 1 $\bar{1}/2$ 2	14,9	16,5
3/2 $\bar{1}$ 1 $\bar{3}/2$ 1 1	0,9	0,7
1 1/2 1 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 1 1/2 1 1 $\bar{1}/2$ $\bar{1}$ 1 1 $\bar{3}/2$ 1 $\bar{1}$ 3/2 1	4,0	2,5

raie	I_{obs}^M	I_{cal}^M
0 3/2 0	n.o.	0,0
3/2 0 0	10,0	8,0
0 3/2 1 0 $\bar{3}/2$ 1	7,3	6,9
3/2 0 1 $\bar{3}/2$ 0 1	4,4	3,9
1/2 0 3 $\bar{1}/2$ 0 3 0 1/2 3 0 $\bar{1}/2$ 3	2,5	3,0
3/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{3}/2$ 1 2	0,6	0,6
1/2 1 2 $\bar{1}/2$ $\bar{1}$ 2	4,4	4,1
1 1/2 2 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 2 1 $\bar{3}/2$ 2 $\bar{1}$ 3/2 2	40	40,4
$\bar{3}/2$ 2 0	2,5	2,2
1/2 2 0	0,5	0,3
$\bar{2}$ 1/2 0 $\bar{2}$ 3/2 0	35	32,8
1/2 $\bar{1}$ 3 $\bar{1}/2$ 1 3	3,7	3,6
$\bar{1}$ 1/2 3 1 $\bar{1}/2$ 3	51,3	51,6
3/2 0 2 $\bar{3}/2$ 0 2	n.o.	0,0
0 3/2 2 0 $\bar{3}/2$ 2	n.o.	0,0

Tableau III-13a : PrMn_2 : $T = 110$ K. Comparaison entre les intensités des raies magnétiques calculées et observées. Le facteur de confiance $R = 8 \%$.

raie	I_{obs}^M	I_{cal}^M
1/2 0 0 0 1/2 0	0,5	0,6
1/2 0 1 $\bar{1}/2$ 0 1 0 1/2 1 0 $\bar{1}/2$ 1	2,4	3,4
1/2 $\bar{1}$ 0	n.o.	0,0
$\bar{1}$ 1/2 0	n.o.	0,0
1/2 0 2 $\bar{1}/2$ 0 2 0 1/2 2 0 $\bar{1}/2$ 2	26,0	26,8
3/2 $\bar{1}$ 0	12,8	12,1
1/2 1 0	0,3	0,1
1 1/2 0	0,3	0,4
$\bar{1}$ 3/2 0	0,6	0,4
$\bar{1}/2$ 1 2 1/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 1/2 2 1 $\bar{1}/2$ 2	15,6	17,1
3/2 $\bar{1}$ 1 $\bar{3}/2$ 1 1	0,5	0,3
1/2 1 1 $\bar{1}/2$ 1 1 1 1/2 1 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 1 1 $\bar{3}/2$ 1 $\bar{1}$ 3/2 1	2,6	2,0
0 3/2 0	n.o.	0,0
3/2 0 0	10,0	9,2

raie	I_{obs}^M	I_{obs}^M
0 3/2 1 0 $\bar{3}/2$ 1	1,9	1,4
3/2 0 1 $\bar{3}/2$ 0 1	3,8	3,3
1/2 0 3 $\bar{1}/2$ 0 3 0 1/2 3 0 $\bar{1}/2$ 3	0,7	0,5
3/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{3}/2$ 1 2	1,4	0,9
1/2 1 2 $\bar{1}/2$ $\bar{1}$ 2	2,7	2,9
1 1/2 2 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 2 1 $\bar{3}/2$ 2 $\bar{1}$ 3/2 2	22,0	20,6
3/2 $\bar{2}$ 0	1,8	1,4
1/2 $\bar{2}$ 0	0,3	0,1
$\bar{2}$ 1/2 0 $\bar{2}$ 3/2 0	20,2	21,3
1/2 $\bar{1}$ 3 $\bar{1}/2$ 1 3	2,0	3,0
$\bar{1}$ 1/2 3 1 $\bar{1}/2$ 3	28,4	27,5
3/2 0 2 $\bar{3}/2$ 0 2	n.o.	0,2
0 3/2 2 0 $\bar{3}/2$ 2	n.o.	0,0

Tableau III-13b : PrMn_2 : $T = 4,2$ K. Comparaison entre les intensités des raies magnétiques calculées et observées. Le facteur de confiance $R = 9\%$.

raies	I_{obs}^M	I_{cal}^M
1/2 0 0 0 1/2 0	0,8	0,6
1/2 0 1 $\bar{1}/2$ 0 1 0 1/2 1 0 $\bar{1}/2$ 1	3,6	4,6
1/2 $\bar{1}$ 0	n.o.	0,0
$\bar{1}$ 1/2 0	n.o.	0,0
1/2 0 2 $\bar{1}/2$ 0 2 0 1/2 2 0 $\bar{1}/2$ 2	34,0	36,0
3/2 $\bar{1}$ 0	16,8	16,2
1/2 1 0	0,3	0,1
1 1/2 0	1,4	1,2
$\bar{1}$ 3/2 0	1,4	1,2
1/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{1}/2$ 1 2 $\bar{1}$ 1/2 2 1 $\bar{1}/2$ 2	16,9	19,5
3/2 $\bar{1}$ 1 $\bar{3}/2$ 1 1	0,9	0,6
1/2 1 1 $\bar{1}/2$ $\bar{1}$ 1 1 1/2 1 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 1 1 $\bar{3}/2$ 1 $\bar{1}$ 3/2 1	3,7	2,5
0 3/2 0	n.o.	0,0
3/2 0 0	10,8	10,0

raies	I_{obs}^M	I_{cal}^M
0 3/2 1 0 $\bar{3}/2$ 1	2,5	2,2
3/2 0 1 $\bar{3}/2$ 0 1	4,8	4,2
1/2 0 3 $\bar{1}/2$ 0 3 0 1/2 3 0 $\bar{1}/2$ 3	1,6	1,9
3/2 $\bar{1}$ 2 $\bar{3}/2$ 1 2	1,3	0,9
1/2 1 2 $\bar{1}/2$ $\bar{1}$ 2	4,7	4,0
1 1/2 2 $\bar{1}$ $\bar{1}/2$ 2 1 $\bar{3}/2$ 2 $\bar{1}$ 3/2 2	38,7	35,1
3/2 $\bar{2}$ 0	2,4	2,0
1/2 $\bar{2}$ 0	0,4	0,2
$\bar{2}$ 1/2 0 $\bar{2}$ 3/2 0	35,2	37,8
1/2 $\bar{1}$ 3 $\bar{1}/2$ 1 3	3,2	3,8
$\bar{1}$ 1/2 3 1 $\bar{1}/2$ 3	47,5	48,4
3/2 0 2 $\bar{3}/2$ 0 2	n.o.	0,2
0 3/2 0 0 $\bar{3}/2$ 0	n.o.	0,0

est formée de chaînes de tétraèdres dont les sommets sont occupés par les atomes de manganèse. Les distances entre atomes de manganèse premiers voisins sont toutes égales, et il leur correspond des interactions négatives. La modification des interactions magnétiques par le biais des distances interatomiques peut réduire la frustration et favoriser l'ordre magnétique. Le long des trois directions a , b , et a_u il existe un même nombre de couplages parallèle et antiparallèle de moments des atomes de manganèse proches voisins. Cependant parallèlement à b , la moitié des chaînes de tétraèdres sont couplées ferromagnétiquement, alors qu'elles sont toutes couplées antiparallèlement le long de a . La forte dépendance des interactions avec la distance au voisinage de la distance critique pour laquelle les interactions s'annulent (figure III-6), peut alors rendre compte de la distorsion monoclinique. Pour l'analyse détaillée de la structure magnétique, un affinement précis des positions atomiques dans la maille monoclinique est cependant indispensable.

Les champs d'échange agissant sur les différents atomes magnétiques résultent de l'effet des moments environnant, que l'on peut déduire directement à partir de l'arrangement des moments de la structure magnétique. La décomposition du site $4f$ des atomes de terres rares en deux sites $2c$ est directement mis en évidence sur la figure III-19. Dans les deux environnements représentés, le champ d'échange dû aux atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_2$ agissant sur les atomes de terres rares sont opposés, alors que le champ d'échange dû aux atomes de manganèse $2e_3$ est le même.

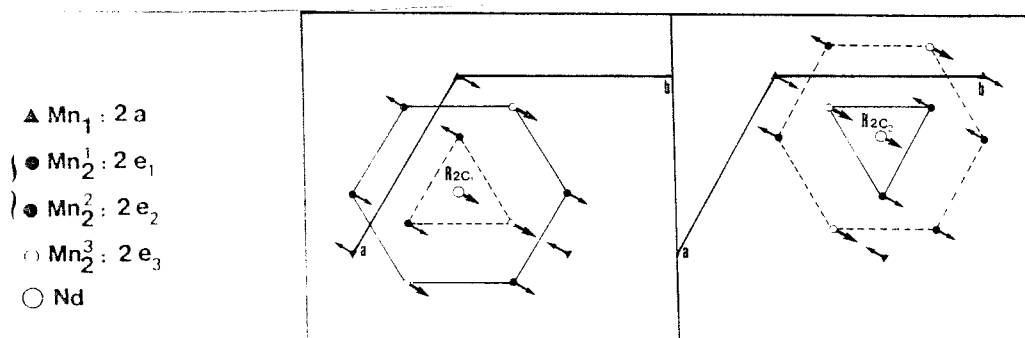


Figure III-19 : Environnement des atomes de terres rares en atomes de manganèse.
 Décomposition du site $4f$ en deux sites $2c_1$ et $2c_2$.

Soient n le coefficient d'échange entre deux atomes de manganèse premiers voisins et n' celui de l'échange entre un atome de manganèse et un atome de terre rare premiers voisins. En négligeant les conséquences de la distorsion qui en modifiant les distances interatomiques, différencie les interactions magnétiques entre atomes, nous avons déterminé la valeur des champs moléculaires pour les différents réseaux magnétiques dans le groupe d'espace Pm. Les valeurs sont portées dans le tableau III-14, en fonction de n et n' . Les atomes de manganèse du site $2e_3$ sont découplés des atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_2$ comme le montre la partie 1 de la figure III-20. En fait ces atomes, pour minimiser l'énergie magnétique frustrée se trouve dans la même situation que les atomes $2a$ dans ThMn_2 . Ici cependant ils sont magnétiques car ils sont soumis au champ moléculaire des atomes de terres rares magnétiques proches voisins partie 2 de la figure III-20.

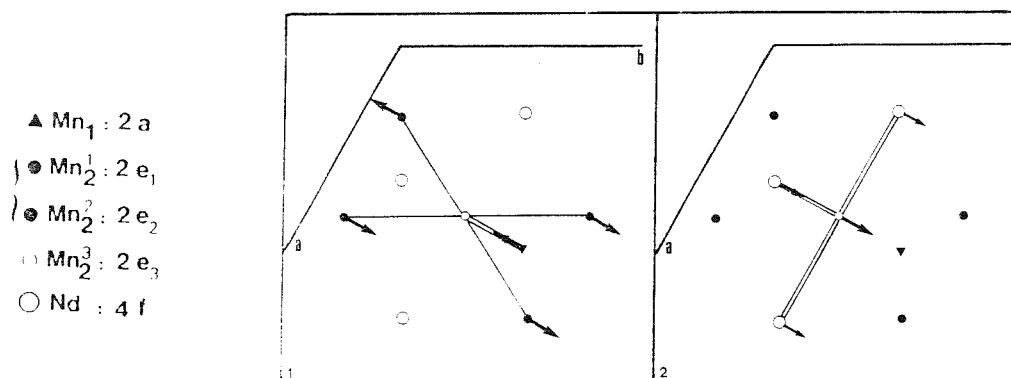


Figure III-20 : 1) - Environnement des atomes de manganèse $2e_3$ en atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_2$, le champ moléculaire résultant de cet environnement s'annule.
2) - Environnement des atomes de manganèse $2e_3$ en atomes de terres rares ; le champ moléculaire résultant de cet environnement est parallèle aux moments des atomes $2e_3$; le couplage est ferromagnétique.

L'ordre magnétique de PrMn_2 et NdMn_2 peut se schématiser ainsi : à T_N , sous l'effet des interactions manganèse-manganèse prépondérantes, les atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_3$ s'ordonnent induisant l'ordre des atomes de terres rares qui à leur tour ordonnent les atomes de manganèse du site $2e_3$. Le tout s'effectue évidemment d'une manière auto-cohérente. Dans les deux composés, le couplage entre les moments des atomes de terres rares avec les moments de manganèse est ferromagnétique.

Tableau III-14

site	2a	$2e_1$		$2e_2$		$4f$		$2e_3$	
$P2_1/m$		$1a_1$	$1b_1$	$1a_2$	$1b_2$	$2c_1$	$2c_2$	$1a_3$	$1b_3$
Hm	$+ 4n \vec{m}$	$+ 2n \vec{m}$ $+ 2n' \vec{M}$	$+ 2n \vec{m}$ $- 2n' \vec{M}$	$+ 2n \vec{m}$ $+ 2n' \vec{M}$	$+ 2n \vec{m}$ $- 2n' \vec{M}$	$+ 3n' \vec{m}_2$ $+ n' \vec{m}$ $= 4 n' \vec{m}$	$3n' \vec{m}_2$ $- n' \vec{m}$ $= + 2n' \vec{m}$	$+ 6n' \vec{M}$	$+ 6n' \vec{M}$

Comme nous l'avons fait déjà remarquer les atomes de terres rares du site 4f sont décomposés en deux réseaux $2c_1$ et $2c_2$ dans le groupe d'espace Pm sur lesquels s'exercent des champs moléculaires différents. L'affinement des structures magnétiques nous a conduit à des valeurs différentes de l'aimantation de ces deux réseaux en dessous de T_N . Lorsque la température décroît cette différence disparaît dans $NdMn_2$, car le néodyme étant un ion de Kramers, il possède quelque soit le champ cristallin un moment magnétique intrinsèque. Par contre le praséodyme dans la symétrie axiale $3m$ distordue voit la dégénérescence de son niveau fondamental totalement levée par le champ cristallin. Son moment magnétique est alors une fonction du champ d'échange ce qui explique que même aux très basses températures, son aimantation diffère sur les deux sous réseaux.

L'aimantation du manganèse du site $2e_3$ induit par le champ d'échange due aux moments des atomes de terres rares décroît lorsque la température croît ; elle décroît moins rapidement que celle des atomes de terres rares. Cette propriété résulte du caractère $J = \frac{1}{2}$ généralement observée pour les métaux 3d, alors que le praséodyme et le néodyme, en négligeant les effets de champ cristallin sont caractérisés par des multiplets à dégénérescences élevées, $J = 4$ et $J = \frac{9}{2}$ respectivement. De plus le champ moléculaire agissant sur les atomes de manganèse $2e_3$ est pratiquement le double de celui agissant sur les atomes de terres rares.

La précision des intensités observées ne nous a pas permis de différencier l'aimantation des sites 1a et 1b des atomes de manganèse dans le groupe d'espace Pm. Quoi qu'il en soit cette différenciation doit être très faible en raison de l'effet dominant des interactions manganèse-manganèse sur les sites.

Une autre manifestation des effets de champ cristallin sur les ions de terres rares est l'évolution de la structure magnétique de $NdMn_2$, lorsque la température décroît. En dessous de 50 K, la structure magnétique devient non colinéaire, les aimantations des atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_2$ restent perpendiculaires à l'axe $\vec{a}$, alors que les aimantations du néodyme et du manganèse $2e_3$ tendent à s'aligner parallèlement à la direction $-\vec{a}_u$ qui fait un angle de 30° avec la direction précédente (fig. III-18). Dans $PrMn_2$, aucune évolution de la structure magnétique n'est observée. Cette différence de comportement s'interprète aisément en considérant l'environnement quasi axial des atomes de terres rares. En effet le praséodyme et le néodyme ont des coefficients multiplicatifs de Steevens (γ_J) caractérisant les termes d'ordre 6 du champ cristallin de signes contraires (STE 52). Les anisotropies locales de ces deux atomes font donc un angle de 30° dans le plan base (ELL 61). Avec l'augmentation de l'aimantation des atomes de terres rares lorsque la température

décroît, l'anisotropie locale de ces atomes augmente rapidement. Dans le composé PrMn_2 , elle ne s'oppose pas à l'anisotropie des atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_2$, la structure magnétique reste colinéaire. Dans NdMn_2 , en raison du faible couplage entre les atomes de néodyme et les atomes de manganèse ($2a$, $2e_1$ et $2e_2$), l'aimantation des atomes de néodyme tourne progressivement en entraînant celle des atomes de manganèse $2e_3$.

Ce résultat témoigne également d'une faible anisotropie magnétocristalline locale des atomes de manganèse $2e_3$. Si l'on néglige la distorsion monoclinique, les atomes de manganèse $2e_1$ et $2e_2$ ont des environnements analogues à ceux des atomes de manganèse de $2e_3$. Leurs anisotropies locales est donc également faible. La persistance du parallélisme des aimantations des atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_2$ le long de la perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$, ne peut alors résulter que d'une forte anisotropie magnétocristalline des atomes de manganèse $2a$. En raison du caractère de la réorientation, l'anisotropie des atomes de manganèse $2a$ est d'un ordre supérieur à l'énergie d'interaction néodyme-manganèse.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU MANGANESE DANS LES PHASES DE LAVES $R\text{Mn}_2$

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

C H A P I T R E I V

COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU MANGANESE DANS LES PHASES DE LAVES RMn_2

La diffraction des neutrons par les phases de Laves hexagonales RMn_2 a conduit à la détermination de structures magnétiques inattendues pour des composés intermétalliques. De tels matériaux étant conducteurs les interactions magnétiques s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de conduction, les différents atomes magnétiques devraient être tous corrélés entre eux et pourtant les atomes de manganèse se décomposent en deux réseaux magnétiques apparemment découplés. Nous discuterons d'abord l'origine de ce découplage et nous tenterons de présenter un modèle réaliste de structure magnétique du composé cubique YMn_2 , enfin nous discuterons l'instabilité du magnétisme du manganèse rencontrée dans la série.

A - PROPRIETES DES INTERACTIONS MAGNETIQUES

Comme nous l'avons vu en détail l'anisotropie des anomalies de dilatation et les structures magnétiques des composés hexagonaux témoignent d'une forte dépendance des interactions d'échange entre atomes de manganèse avec la distance interatomique. Les interactions magnétiques prépondérantes sont antiferromagnétiques ; elles s'effectuent entre atomes premiers voisins qui dans l'état paramagnétique ont des distances interatomiques toutes identiques. Ces distances correspondent à un arrangement tétraédrique des atomes de manganèse, incompatible avec l'établissement d'un ordre antiferromagnétique dans lequel toutes les interactions magnétiques soient satisfaites. Ces interactions étant fortement dépendantes de la distance interatomique, les tétraèdres se déforment dans la phase antiferromagnétique afin de réduire la

frustration. Cette frustration est mise en évidence dans l'arrangement triangulaire caractérisant la structure magnétique de ThMn_2 ; elle se manifeste également dans ce composé en annulant le magnétisme du manganèse du site 2a de symétrie axiale. Dans les composés PrMn_2 et NdMn_2 la situation est plus complexe en raison du couplage entre les moments des atomes de manganèse et de terres rares. La frustration est réduite par la forte distorsion monoclinique et le quart des atomes de manganèse est découplé magnétiquement des autres. Comme pour les atomes du site 2a dans ThMn_2 , l'effet des interactions dues à l'ensemble des moments des atomes de manganèse premiers voisins s'annule sur eux. Ils sont cependant porteurs d'un moment magnétique en raison des interactions provenant des terres rares. L'arrangement des moments indique que ces interactions, sont analogues à celles observées dans les autres composés terres rares-métaux de transition 3d : le spin 3d des atomes de transition est antiparallèle au spin 4f des atomes de terres rares. Avec les terres rares de la première série ce couplage conduit à un arrangement parallèle des moments respectifs.

Dans NdMn_2 une réorientation des moments des atomes de néodyme est observée à basse température lorsque l'anisotropie magnétocristalline devient importante. La réorientation entraîne celle des moments des atomes de manganèse découplés. La symétrie locale de ces atomes de manganèse ne donne donc pas lieu à une anisotropie magnétocristalline significative. A ces températures les autres atomes de manganèse restent figés dans leur direction, les atomes occupant le site 2a de symétrie axiale ont donc une énergie d'anisotropie magnétocristalline importante, supérieure à l'énergie d'interaction entre les moments de néodyme et de manganèse.

Dans PrMn_2 aucune réorientation n'est observée ; cette différence de comportement provient des effets du champ cristallin sur les ions de terres rares. Dans la symétrie d'ordre 3 de l'environnement de la terre rare, la direction des moments magnétiques dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie, dépend des seuls termes d'ordre six du potentiel de champ cristallin : les ions Pr^{3+} et Nd^{3+} ayant des coefficients multiplicatifs de Stevens d'ordre six de signe contraire, les directions locales d'aimantation font entre elles un angle de 30° .

B - MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE DE YMn_2

Dans le diagramme de diffraction neutronique de YMn_2 à 4,2 K, certaines raies de surstructure correspondant à l'ordre antiferromagnétique de première espèce, sont nulles ((0 0 1), (2 2 1) entre autres), elles imposent un antiparallélisme des moments des atomes 1 et 4 d'une part, et 2 et 3 d'autre part. Si n est le coefficient d'échange entre atomes de manganèse premiers voisins ($n < 0$), l'énergie d'échange associée au tétraèdre formé par les atomes 1, 2, 3, 4 vaut $+2nm^2$ quelque soit le couplage, colinéaire ou non, entre les atomes (1, 2) et (3, 4). Ce résultat témoigne de la frustration inhérente à l'arrangement tétraédrique des atomes, puisque l'énergie des interactions atteindrait $6nm^2$ si toutes les interactions négatives pouvaient être satisfaites.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire établi par K.YOSHIMURA et al (YOS 83) présente deux pics relativement bien définis (figure IV-1). La modulation de la structure antiferromagnétique de première espèce n'est donc pas une modulation d'amplitude des moments qui donnerait lieu à un spectre étalé. La modulation observée doit alors correspondre à une rotation hélicoïdale des moments contenus dans des plans (1 0 0) perpendiculaires à la composante non commensurable τ du vecteur de propagation. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, on peut ainsi parfaitement rendre compte des profils de l'ensemble des raies magnétiques observées.

La réorientation des moments dans NdMn_2 témoigne d'une très forte anisotropie magnétocristalline associée au site de manganèse 2a ; l'axe $\bar{3}$ caractérisant la symétrie locale de ce site est de plus difficile aimantation. Les atomes de manganèse dans la structure de Laves cubique ont tous la même symétrie axiale $\bar{3}$ quasi identique à celle des atomes de manganèse 2a de la phase hexagonale. Pour les quatre atomes de manganèse du motif, les axes $\bar{3}$ correspondent aux quatre diagonales du cube. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline associée à ces quatre atomes, c'est à dire à un tétraèdre, vaut $K \sum_{i=1}^4 |\vec{m}_i \vec{\delta}_i|^2$ où $\vec{m}_i$ et $\vec{\delta}_i$ sont les vecteurs unitaires définissant les directions respectives des moments et des diagonales, leurs composantes sont portées dans le tableau IV-1.

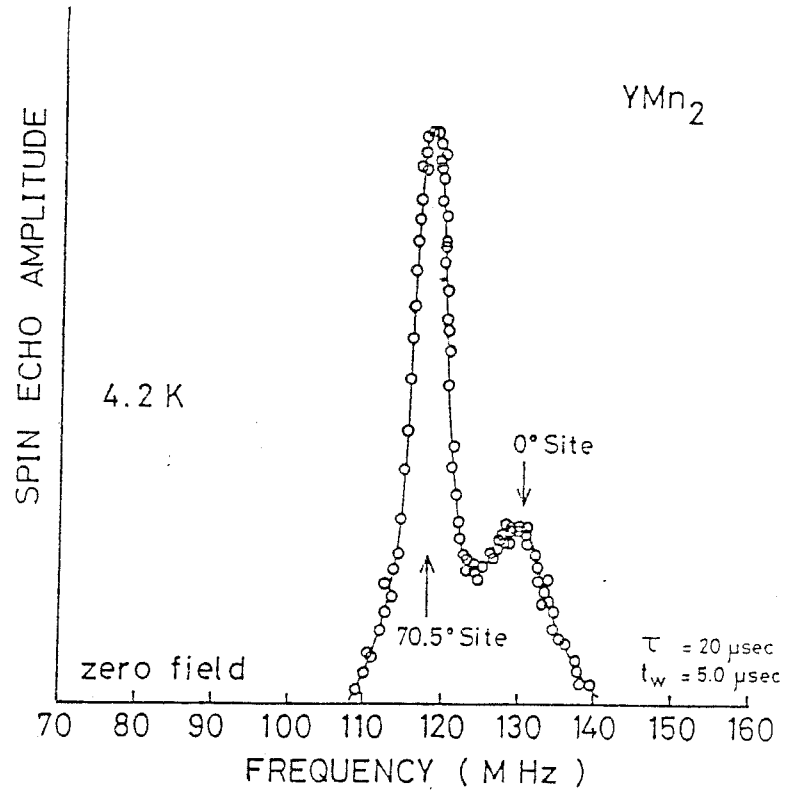


Figure IV-1 : YMn_2 : Spectre de résonance magnétique nucléaire obtenu par YOSHIMURA et al (YOS 83) à 4,2 K.

Tableau IV-1 : Composantes des vecteurs unitaires : Moments magnétiques $\vec{m}_i$ et directions de difficile aimantation $\vec{\delta}_i$ pour les quatre atomes du motif.

$\vec{m}_i$	Composantes	$\vec{\delta}_i$	Composantes
m_1	0	δ_1	$-1/\sqrt{3}$
	Y		$-1/\sqrt{3}$
	Z		$-1/\sqrt{3}$
m_2	0	δ_2	$-1/\sqrt{3}$
	Y'		$1/\sqrt{3}$
	Z'		$1/\sqrt{3}$
m_3	0	δ_3	$1/\sqrt{3}$
	$\Rightarrow Y'$		$\Rightarrow 1/\sqrt{3}$
	$-Z'$		$1/\sqrt{3}$
m_4	0	δ_4	$1/\sqrt{3}$
	$\Rightarrow Y$		$1/\sqrt{3}$
	$-Z$		$-1/\sqrt{3}$

Les atomes 1 et 2 de même abscisse $x = -\frac{1}{8}$, ont la même direction $[0 \bar{1} 1]$ de plus facile aimantation. Pour les atomes 3 et 4 ($x = \frac{1}{8}$), la direction de plus facile aimantation est $[0 1 1]$. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline des quatre atomes formant un tétraèdre est indépendante de la direction des moments à condition qu'ils restent parallèles au plan $(1 0 0)$. Cette discussion de l'anisotropie plaide en faveur d'un arrangement colinéaire des moments des atomes ayant la même abscisse x .

Ces différentes considérations nous ont permis de privilégier un modèle de structure hélimagnétique. Sa projection parallèlement à la composante incommensurable τ du vecteur de propagation ; c'est à dire dans le plan (Y, Z) , est représenté sur la figure IV-2. Seuls les moments des couches $x = -\frac{1}{8}$, $x = \frac{1}{8}$, $x = \frac{3}{8}$ et $x = \frac{5}{8}$ d'une maille cristallographique sont dessinés. La figure IV-3 est une représentation en perspective de la structure magnétique. Sur le tableau IV-2, nous avons comparé les intensités magnétiques calculées avec notre modèle à celles calculées avec le modèle de NAKAMURA et al et à celles observées. Avec notre modèle le facteur de confiance atteint $R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 8 \%$, il est de $R = 13 \%$ avec le modèle colinéaire de NAKAMURA.

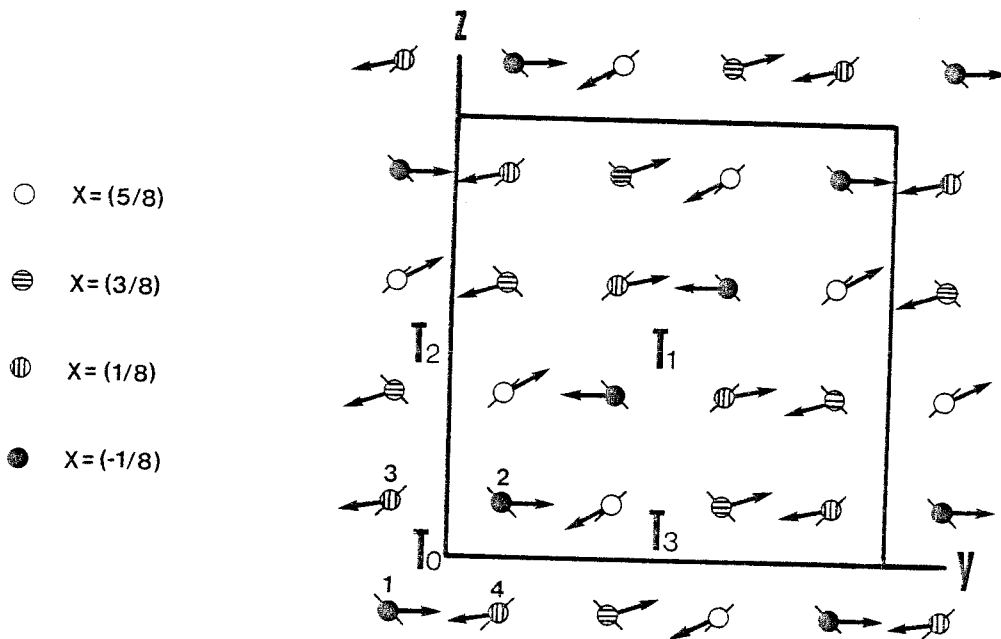


Figure IV-2 : YMn_2 : Projection de la structure magnétique de YMn_2 dans le plan (Y, Z) . Seules les couches en $x = -\frac{1}{8}$, $x = \frac{1}{8}$, $x = \frac{3}{8}$ et $x = \frac{5}{8}$ sont représentées. Les barres indiquent les directions de facile aimantation de chaque atome.

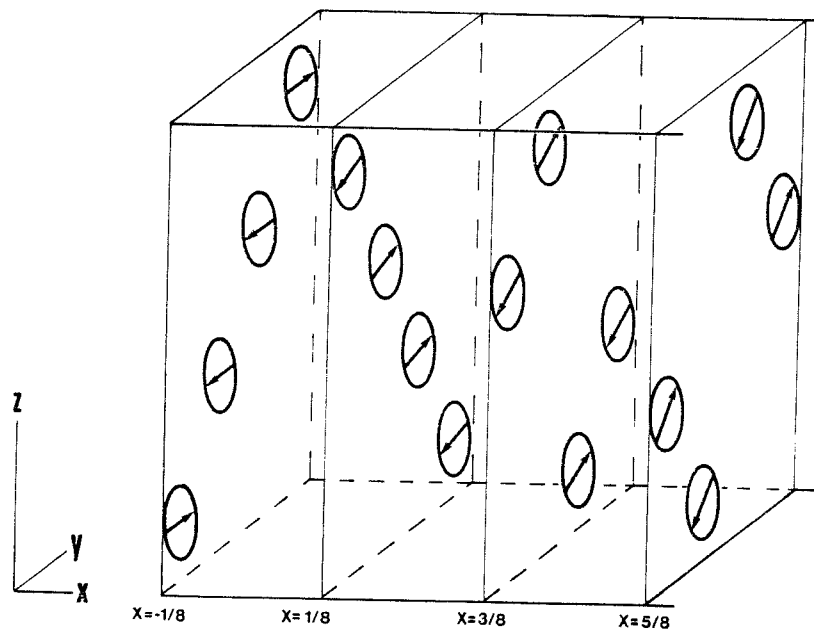


Figure IV-3 : YMn_2 : Représentation en perspective de la structure magnétique de YMn_2 .

Tableau IV-2 : YMn_2 : Comparaison entre les intensités magnétiques observées (colonne 6), à celles calculées avec notre modèle hélimagnétique (colonne 5) et celles calculées avec le modèle colinéaire de Y. Nakamura (colonne 7). Les intensités magnétiques sont calculées avec un moment de manganèse $m = 2,7 \mu_B$. Toutes les raies non observées sont calculées nulles dans les deux modèles.

- Colonne (1) : indexation des raies magnétiques déduites des raies nucléaires du réseau cubique face centrée à l'aide du vecteur $[\tau 0 1]$.

- Colonne (2) : Indexation des raies magnétiques déduites des raies antiferromagnétiques de première espèce à l'aide du vecteur $[\tau 0 0]$.

Les colonnes 3 et 4 représentent respectivement le nombre de raies satellites et leurs intensités correspondantes.

Raies Satellites	Raies Satellites	Nombre de raies Satellites	I_{cal}^M	I_{cal}^M (totale)	I_{obs}^M	I_{cal}^M (NAK)
(1)	(2)					
$(1\ 1\ 1)^+$ $(1\ 1\ 1)^-$	$(1\ 1\ 0)^+$ $(1\ 1\ 0)^-$	4 4	44,0 44,0	88	85	78,9
$(2\ 0\ 0)^+$ $(2\ 0\ 0)^-$ $(0\ 2\ 2)^+$ $(0\ 2\ 2)^-$ $(0\ 2\ 0)^+$ $(0\ 2\ 0)^-$	$(2\ 0\ 1)^+$ $(2\ 0\ 1)^-$ $(0\ 2\ 1)^+$ $(0\ 2\ 1)^-$	2 4 2	83,3 92,6 83,3	259,2	279,6	246,4
$(1\ 1\ 1)^+$ $(1\ 1\ 1)^-$ $(1\ 1\ 3)^+$ $(1\ 1\ 3)^-$	$(1\ 1\ 2)^+$ $(1\ 1\ 2)^-$	8 8	49,2 49,2	94,4	105,6	112,3
$(3\ 1\ 1)^+$ $(3\ 1\ 1)^-$ $(1\ 3\ 1)^+$ $(1\ 3\ 1)^-$	$(3\ 1\ 0)^+$ $(3\ 1\ 0)^-$ $(1\ 3\ 0)^+$ $(1\ 3\ 0)^-$	4 4 4 4	28,9 16,8 16,8 28,9	91,4	107,2	81,4
$(2\ 0\ 2)^+$ $(2\ 0\ 2)^-$ $(0\ 2\ 2)^+$ $(0\ 2\ 2)^-$ $(2\ 0\ 4)^+$ $(2\ 0\ 4)^-$ $(0\ 2\ 4)^+$ $(0\ 2\ 4)^-$	$(2\ 0\ 3)^+$ $(2\ 0\ 3)^-$ $(0\ 2\ 3)^+$ $(0\ 2\ 3)^-$	2 4 2	32,0 48,9 32,0	112,9	108,0	130,6
$(3\ 1\ 3)^+$ $(3\ 1\ 3)^-$ $(1\ 3\ 3)^+$ $(1\ 3\ 3)^-$	$(3\ 1\ 2)^+$ $(3\ 1\ 2)^-$ $(1\ 3\ 2)^+$ $(1\ 3\ 2)^-$	8 8 8 8	36,3 23,7 23,7 36,3	120,0	109,0	120,0
				R = 8 %		R = 13 %

Nous avons vu que le manganèse, comme le cobalt ou le fer, possède une très forte anisotropie magnétocristalline associée à la levée de dégénérescence des états d lorsqu'ils se trouvent dans un environnement axial. Cette anisotropie est due à une contribution orbitale à l'aimantation, contribution fortement anisotrope. Cette anisotropie engendre une anisotropie du champ hyperfin qui a déjà été mise en évidence dans les phases de Laves RCo_2 , la direction de facile aimantation du cobalt est l'axe local $\bar{3}$ qui correspond à une des diagonales du cube. Dans $TbCo_2$, l'anisotropie du terbium favorise un ferrimagnétisme colinéaire parallèle à $[1\ 1\ 1]$; donc seul un atome de cobalt sur quatre se trouve dans une direction de facile aimantation, le spectre de résonance magnétique nucléaire de $TbCo_2$ présente deux pics dans un rapport 1:3, le plus intense associé aux trois atomes qui ne sont pas dans leurs directions de facile aimantation est à plus haute fréquence, la contribution orbitale au champ hyperfin est réduite. L'anisotropie du champ hyperfin ΔH_{hyp} correspond à 17,5 MHz.

La structure hélimagnétique de YMn_2 que nous proposons, conduit elle aussi à un spectre de résonance magnétique nucléaire à deux pics séparés par une anisotropie du champ hyperfin analogue à celle mesurée dans $TbCo_2$. En effet en tournant dans les plans perpendiculaires à la direction x de la maille cubique, les moments passent alternativement par des directions de facile et de plus difficile aimantation. En raison de la symétrie axiale, l'anisotropie du champ hyperfin est de la forme $\Delta H_{hyp} = p \sin^2 \theta$; où θ est l'angle entre l'aimantation et sa direction locale de facile aimantation. Une telle variation donne dans le cas d'une rotation régulière des moments, 1 doublet pour le spectre de résonance magnétique nucléaire. En fait l'observation montre que le pic de plus basse fréquence est approximativement trois fois plus intense, ce résultat témoigne d'une altération de la rotation régulière des moments en raison de l'anisotropie. En effet la probabilité pour les moments d'être proches d'une direction de facile aimantation devient plus grande que celle d'être dans une direction de difficile aimantation.

Dans la structure antiferromagnétique de première espèce proposée par NAKAMURA le champ moléculaire agissant sur le site d'Yttrium est nul ; or l'étude des composés pseudobinaires $(Gd_{1-x}Y_x)Mn_2$ a montré qu'il existe un champ moléculaire important sur le site de Terre Rare même pour les faibles concentrations en Gadolinium. La structure hélimagnétique rend compte de cette propriété car la rotation progressive des moments différencie le champ moléculaire créé par les atomes de manganèse 1,2 de celui créé par les atomes 3,4.

La propagation de la structure hélimagnétique s'effectue par une alternance de deux couches atomiques de manganèse caractérisées par des directions de facile aimantation perpendiculaires. La stabilité d'une telle structure pourrait résulter d'un compromis entre l'anisotropie locale et les interactions magnétiques entre couches pour établir la non colinéarité, la propagation hélimagnétique s'effectuant grâce à des interactions négatives entre seconds voisins comme nous l'avons mis en évidence dans ThMn_2 . Cependant la dépendance de la composante τ incommensurable du vecteur de propagation avec le remplacement d'atome de manganèse par de l'aluminium, montre l'influence d'une modification de la structure de bande. La structure modulée de YMn_2 doit donc résulter, comme il l'a été montré pour d'autres matériaux métalliques, de la spécificité de la surface de Fermi qui privilégie un vecteur particulier du réseau réciproque.

La distorsion de la maille cristallographique en dessous de T_N doit être monoclinique, la structure antiferromagnétique de première espèce différencie une des directions du cube, la composante τ du vecteur de propagation une autre. Les directions de facile aimantation dans chaque couche atomique perpendiculaire à τ ne sont plus perpendiculaires entre elles. La maille cristalloraphique devient donc monoclinique.

C = EFFET DES DISTANCES INTERATOMIQUES SUR L'INSTABILITE DE L'ANTIFERROMAGNETISME DE BANDE DU MANGANESE

Les phases de Laves ne présentent pas, avec le numéro atomique de la terre rare alliée, une évolution régulière analogue à celle des phases de Laves RNi_2 , RCo_2 , RFe_2 et RAl_2 . D'abord hexagonales elles cristallisent avec les terres rares du milieu de la série dans la variété cubique pour ensuite redevenir hexagonales avec les terres rares les plus lourdes. A 300 K l'évolution des distances Mn-Mn dans ces structures compactes n'a pas la continuité résultant du seul effet de la contraction des Lanthanides (Figure IV-4). Une forte décroissance des distances interatomiques Mn-Mn est observée au milieu de la série, elle est associée à la disparition de l'antiferromagnétisme du manganèse à basse température. En effet pour les terres rares lourdes les atomes de manganèse ne sont plus porteurs de moment magnétique (BUS 77) (FEL 65).

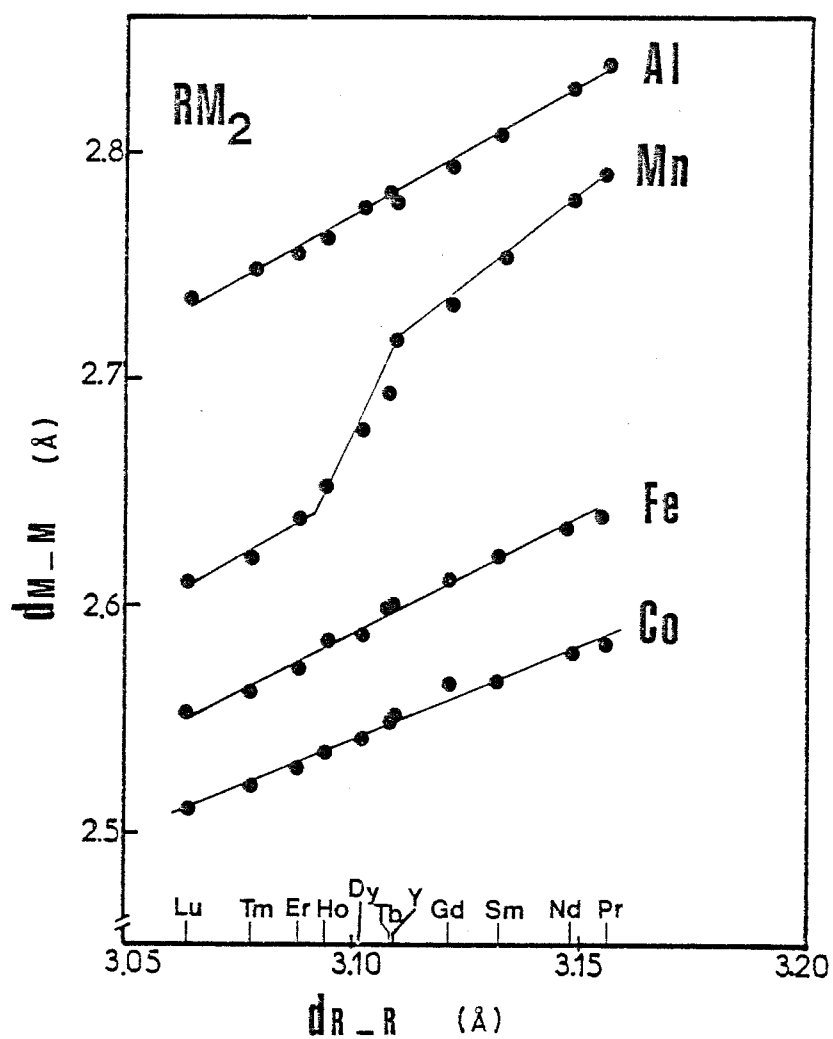


Figure IV-4 : RM_2 : Variation des distances interatomiques M-M dans les phases de Laves RM_2 en fonction des distances R-R déterminées à partir des composés RNi_2 . $M = Al, Mn, Fe, Co$.

L'existence d'un volume atomique du manganèse plus important à 300 K dans les composés dans lesquels le manganèse s'ordonne magnétiquement est à rapprocher de la valeur élevée de leur coefficient de dilatation en dessus de T_N . Comme nous l'avons vu dans YMn_2 le moment effectif du manganèse augmente avec la température et doit être responsable de ces particularités. En dessous d'une distance interatomique critique de l'ordre de 2,63 Å le manganèse n'est pas magnétique à 0 K mais les fluctuations thermiques lui induisent un moment effectif. Au dessus de cette distance critique le manganèse présente un ordre antiferromagnétique, l'anomalie de volume à la température de Néel provient d'une réduction du magnétisme du manganèse, le moment effectif étant inférieur au moment à saturation.

Nous avons étudié l'instabilité de l'antiferromagnétisme du manganèse en modifiant les distances Mn-Mn soit en appliquant une pression hydrostatique soit en exerçant une pression chimique dans des composés pseudo-binaires.

Les mesures magnétiques sous pression hydrostatique ont été effectuées en collaboration avec J. VOIRON sur les composés YMn_2 et $NdMn_2$. A titre d'exemple nous avons porté sur la figure IV-5 les variations thermiques de la susceptibilité du composé $NdMn_2$ pour différentes valeurs de la pression comprises entre la pression atmosphérique et 5,5 kbar. L'allure générale de toutes les courbes est identique à celle déjà décrite au chapitre III à la pression atmosphérique. Une forte anomalie de la susceptibilité associée à l'établissement de l'ordre antiferromagnétique est mise en évidence. L'hystérésis est faible, inférieur à 2 K. Lorsque la pression augmente la température à laquelle l'anomalie de susceptibilité (T_N) est observée décroît. La variation de T_N en fonction de pression appliquée est représentée sur la figure IV-6. La décroissance de T_N est linéaire quand la pression augmente ; la pente de droite $\partial T_N / \partial P = - 3,5$ K/kbar est élevée. Dans le cas du composé YMn_2 l'effet de la pression est encore plus spectaculaire. La variation de T_N , mesurée en température décroissante en fonction de la pression reste linéaire (figure IV-7), la pente $\partial T_N / \partial P = - 35$ K/kbar est gigantesque, mettant très clairement en évidence le rôle des distances sur le comportement magnétique du manganèse.

Nous avons également étudié l'effet d'une pression chimique en substituant du lutetium de plus faible rayon atomique à l'yttrium dans YMn_2 . Sur la figure IV-8, nous avons représenté la variation du paramètre a de la maille cubique de ces composés pseudobinaires en fonction de la teneur en Lutetium. Les variations thermiques de la susceptibilité sont très semblables à celles observées dans YMn_2 , à titre d'exemple

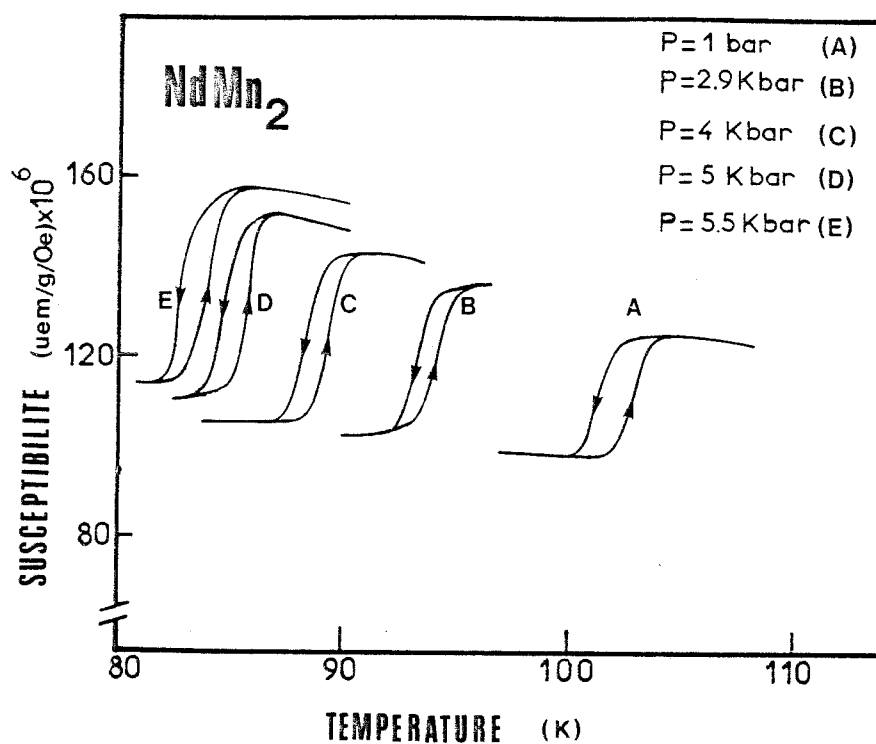


Figure IV-5 : NdMn₂ : Evolution de la susceptibilité au voisinage de la température de Néel en fonction de la pression appliquée.

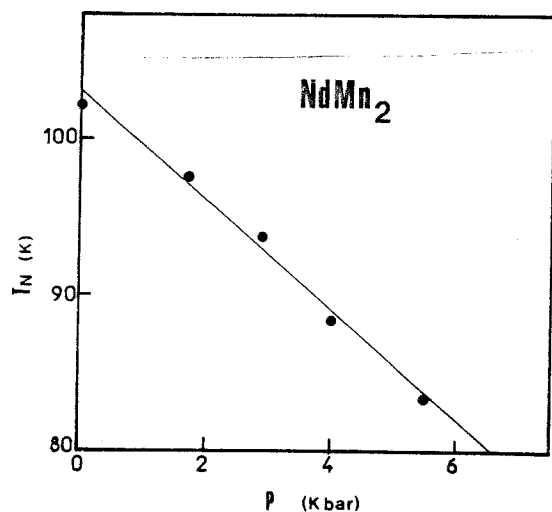


Figure IV-6 : NdMn₂ : Variation de la température de Néel avec la pression appliquée.

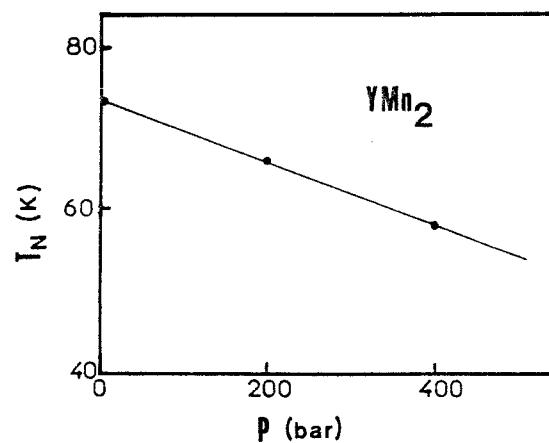


Figure IV-7 : YMn₂ : Variation de la température de Néel avec la pression appliquée.

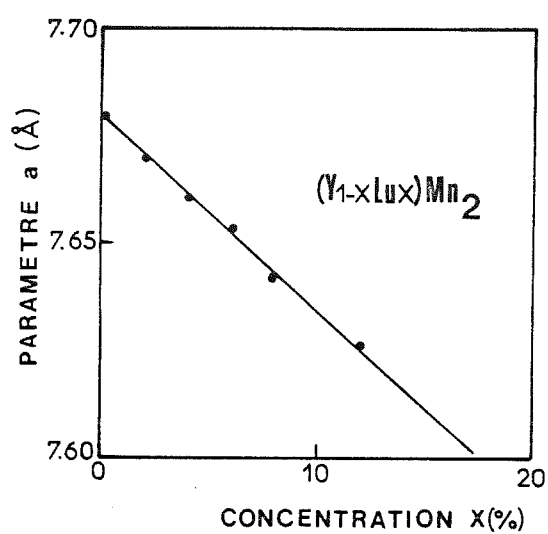


Figure IV-8 : Variation du paramètre a_c de la maille cubique en fonction de la concentration X en lutétium dans les composés $(Y_{1-x},Lu_x)Mn_2$.

nous avons porté en encart sur la figure IV-9, l'hystérésis en température du composé avec 2 % de Lutetium. Sur la même figure nous présentons les variations des températures de Néel T_1 et T_2 associées à l'hystérésis. Une rapide décroissance des températures d'ordre antiferromagnétique est observée avec la teneur en lutetium. Par extrapolation, le composé $(Y_{0,92}Lu_{0,08})Mn_2$ ne doit pas présenter d'ordre magnétique à 0 K.

En conclusion, les propriétés magnétiques des composés RMn_2 sont fortement marquées par la dépendance de l'énergie d'interaction magnétique avec les distances manganèse-manganèse. Comme nous venons de le voir cette dépendance s'exerce sur la valeur du moment magnétique ; la discussion des structures magnétiques que nous avons déterminées montre qu'elle s'exerce également sur la valeur de l'intégrale d'échange.

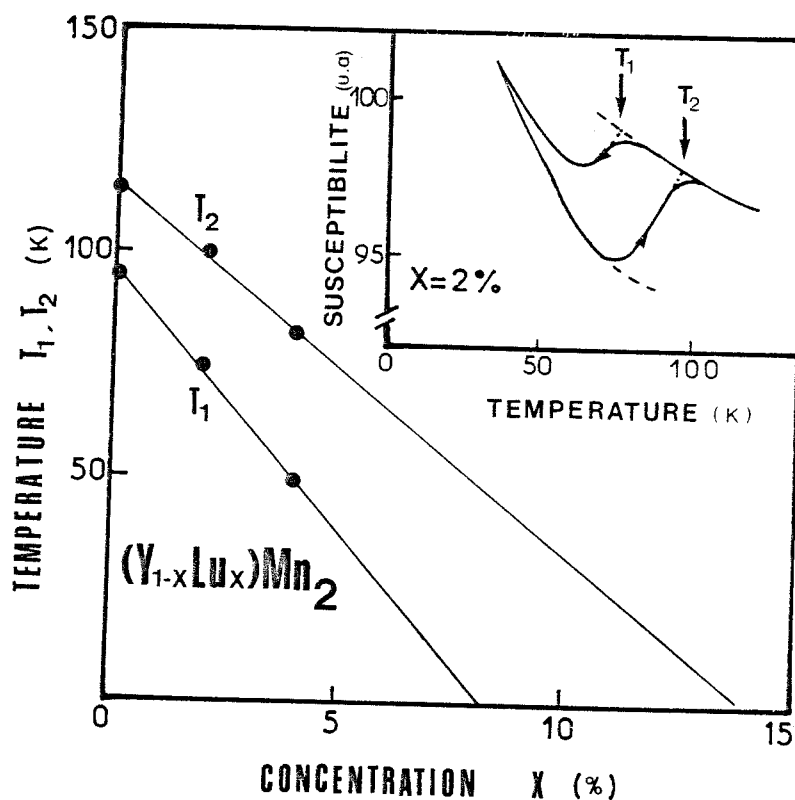


Figure IV-9 : Variation de la température de Néel (T_1 en température décroissante, T_2 en température croissante) en fonction de la concentration en lutetium dans les composés pseudobinaires $(Y_{1-x}Lu_x)Mn_2$. En encart variation thermique de la susceptibilité magnétique au voisinage de la transition pour la concentration $x = 2\%$.

C O N C L U S I O N

Le magnétisme du manganèse dans les phases de Laves RMn_2 avait été négligé alors que nous venons de montrer que son rôle est prépondérant. Dans ces structures où les atomes de manganèse occupent les sommets de tétraèdre, de fortes interactions magnétiques négatives sont présentes. L'ordre magnétique qui s'établit à basse température entraîne une forte frustration de ces interactions qui donne lieu à des comportements inhabituels :

- Pour réduire l'énergie magnétique, certains atomes de manganèse restent non magnétiques ; c'est en particulier le cas dans $ThMn_2$.
- Lorsque la terre rare est magnétique, une autre manière de réduire cette frustration, se manifeste par le découplage magnétique de certains de ces atomes de manganèse. Cette propriété est observée dans les composés $PrMn_2$ et $NdMn_2$.
- L'observation de réorientation des moments à basse température dans $NdMn_2$ nous a permis d'affirmer qu'une forte anisotropie magnétocristalline s'exerçait sur les atomes de manganèse placés en symétrie axiale. Une telle propriété, bien que souvent rencontrée et interprétée dans de nombreux composés intermétalliques à base de métaux 3d, a généralement été négligée dans les alliages à base de manganèse. Ne doit-on pas simplement l'évoquer pour rendre compte de l'anisotropie dans les verres de spin Cu-Mn ? ; L'environnement axial provenant du désordre de la solution solide dans cette structure cubique.
- La structure antiferromagnétique de YMn_2 est relativement complexe ; elle correspond à une modulation héliomagnétique d'une structure antiferromagnétique de première espèce dans un réseau cubique à faces centrées. La forte anisotropie magnétocristalline des atomes de manganèse nous a permis d'interpréter les spectres de résonance magnétique nucléaire par l'intermédiaire de l'anisotropie de la contribution orbitale au champ hyperfin.

- Dans tous les matériaux d'importantes anomalies de dilatation d'origine magnétique sont observées, elles s'interprètent par la forte dépendance de l'énergie d'interaction magnétique entre atomes de manganèse avec la distance. Cette propriété doit résulter du caractère itinérant des électrons 3d responsables du magnétisme. Malgré la complexité de l'ordre magnétique, les phases de Laves sont des matériaux de choix pour l'étude de l'antiferromagnétisme de bande. Comme prévu théoriquement, nous avons observé une croissance du moment effectif avec la température dans l'état paramagnétique. L'instabilité du magnétisme de manganèse se traduit également par les plus gros effets de pression jamais rencontrés à notre connaissance sur des matériaux magnétiques.

Ce travail nous a permis d'établir une collaboration particulièrement fructueuse avec le Laboratoire des Sciences et Technologie du Métal du Professeur Y. NAKAMURA de l'Université de KYOTO, Japan.

REFERENCES

- (BER 61) : E.F. Bertaut
J. Phys. Chem. Solids., Vol. 21 (1961) 295.
- (BRO 83a) : P.J. Brown, K.R.A. Ziebeck, J.G. Booth, H. Capellmann
Z. Phys. B. Condensed Matter, 50 (1983) 223.
- (BRO 83b) : P.J. Brown, H. Capellmann, J. Déportes, D. Givord, K.R.A. Ziebeck
J.M.M.M., 30 (1983) 335.
- (BRO 86) : P.J. Brown, H. Capellmann, J. Déportes, D. Givord, S.M. Johnson
J. Phys., 47 (1986) 491.
- (BUR 72) : E. Burzo, J. Laforest
Intern. J. Magnetism, 3 (1972) 171.
- (BUS 77) : K.H.J. Buschow
Sol. Stat. Comm., 21 (1977) 1031.
- (CAP 79) : H. Capellmann
Z. Phys., B 34 (1979) 29.
J. Phys. F4 (1974) 1466.
- (CAP 82) : H. Capellmann
J.M.M.M., 28 (1982) 250.
- (CHA 77) : J.R. Chamberlain
Physica, 86-88 B (1977) 138.

- (COR 64) : L.M. Corliss, J.M. Hastings
J. Appl. Phys., 35-3 (1964) 1051.
- (DEP 76) : J. Déportes, D. Givord
Solid. Stat. Comm., V 19 (1976) 845.
- (DON 67) : S. Doniach
Proc. Phys. Soc., 91 (1967) 86.
- (DWI 61) : A.E. Dwight
Trans. Amer. Soc. Met., 53 (1961) 479.
- (ELL 61) : R.J. Elliott
Phys. Rev., t. 124 (1961) 346.
- (FEL 65) : G.P. Felcher, L.M. Corliss, J.M. Hastings
J. Appl. Phys., 36-3 (1965) 1001.
- (FRI 61) : L. Fridel, G. Leman, S. Olszewski
J. Appl. Phys., 32 (1961) 3255.
- (GAY 82) : I.YU. Gaydukova, A.S. Markosyan
Phys. Met. Metall., 54 (1982) 168
- (GEO 69) : R. Georges
Thèse d'état : présentée à la faculté des sciences de l'université de
Grenoble - 1969.
- (GIG 80) : D. Gignoux, R. Lemaire, P. Molho
J.M.M.M., 21 (1980) 119.
- (GIG 81) : D.Gignoux, R. Lemaire, A. Del Moral, A. Naït Saada
J.M.M.M., 23 (1981) 274.
- (GIG 82) : D. Gignoux, D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, F. Tasset
"The rare earth in modern science and technology", Plenum Press New-York
Vol. 3 (1982) 393.

- (GIV 72) : F. Givord, R. Lemaire, J.S. Shah
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 274 (1972) série B - 161.
- (GOO 77) : J.A. Good
Proc. Intern. Conf. on S.Q.U.I.D., édité par H.D. Hahlbohm et H. Lübbig
(W. de Gruyter, Berlin, N.Y., 1977).
- (GRA 86) : E. Gratz
Communication privée (1986).
- (HAR 79) : V. K. Hardman
Doctorat PhD - 1979 Université Missouri-Rolla.
- (HAR 82) : H. Hardman, J.J. Rhyne, S. Malik, W.E. Wallace
J. Appl. Phys., 53 (1982) 1944.
- (HIR 82) : S. Hirose, Y. Nakamura
J.M.M.M., 25 (1982) 284.
- (HOF 66) : G. Hoffer, A. Strnat
I.E.E.E. Trans. Magn., 2 (1966) 487.
- (JAN 76) : J.F. Janack, A.R. Williams
Phys. Rev., B Vol. 14 n°9 (1976) 4199.
- (KIR 69) : H.R. Kirchmayr
Z. Angew. Phys., 27 (1969) 18.
- (KIR 79) : H.R. Kirchmayr, C.A. Poldy
Handbook of physics and chem. of rare earths. Vol. 2 (1979) 55.
- (KOR 79) : V. Korenmann, J.L. Murray, R.E. Prange
Phys. Rev. B16 (1979) 4032, 4048, 4058.
- (LAV 35) : F. Laves, H. Witte
Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltech., 14 (1935) 645.

- (LEM 66) : R. Lemaire
Cobalt, 33 (1966) 201
- (MAR 67) : S.A. Marei, R.S. Caig, W.E. Wallace, T. Tsuchida
J. Less. Common. Met., 13 (1967) 391.
- (MEY 80) : C. Meyer, F. Hartmann-Boutron, Y. Gross, J.J. Capponi
Journal de physique, colloque C1 - Tome 41 (1980) C1 - 191.
- (MOR 80) : T. Morya, K. Usami
Solid. Stat. Comm., Vol. 34 (1980) 95.
- (MYK 62) : R.L. Myklebust, A.H. Daane
TRAN. AIME, 224 (1962) 354.
- (NAK 83a) : Y. Nakamura
J.M.M.M., 31-34 (1983) 829.
- (NAK 83b) : Y. Nakamura, M. Shiga, S. Kawano
Physica 120 B (1983) 212.
- (NAS 60) : K. Nassu, L.V. Cherry, W.E. Wallace
J. Phys. Chem. Solids, 16 (1960) 123.
- (PEA 67) : B.W. Pearson
A Handbook of Lattice spacings and structures of metals and alloys.
Vol. 2, Pergamon Press, New-York (1967).
- (REN 76) : P. Rennert, A.M. Radwan
Phys. Stat. Sol. (b) 77, (1976) 615.
- (SAY 74) : F. Sayetat
Thèse d'état, Grenoble (1974).
- (SCH 78) : C.J. Schinkel
J. Phys. F., 8 (1978) L 87.

- (SHI 59) : G. Shirane
Acta. Cryst., 12 (1959) 282.
- (SHI 84) : M. Shimizu
J. Magn. Magn. Mat., 45 (1984) 144.
- (SHI 86) : M. Shiga
Communication privée, (1986).
- (SMA 66) : J.S. Smart
Effective field theories of magnetism, (1966) p.75.
- (STE 52) : K.W.H. Stevens
Proc. Phys. Soc., A65 (1952) 209.
- (TAG 85) : Y. Tagawa, J. Sakurai, Y. Komura, H. Wada, M. Shiga, Y. Nakamura
J. Phys. Soc. Japan., 54 (1985) 591.
- (TER 84) : K. Terao, M. Shimizu
Physics Letters, 104A n° 2 (1984) 113.
- (TES 64) : Tesljuk
Soviet physics - crystallography., 9 (1964) 469.
- (TRE 75) : E. du TREMOLET de LACHEISSERIE
Revue de physique appliquée, Tome 10 (1975) 169.
- (WAD 85) : H. Wada, K. Yoshimura, M. Shiga, T. Goto, Y. Nakamura
J. Phys. Soc. Japan, 54 (1985) 3543.
- (WER 61) : J.H. Wernick, S.E. Haszko
J. Phys. Chem. Solids., 18 (1961) 207.
- (WER 64) : J.H. Wernick, R.R. Soden
J. Phys. Chem. Solids., 25 (1964) 449.

- (YAM 70) : T. Yamada, N. Kunitomi, Y. Nagai, D.E. Cox, D. Shirane
J. Phys. Soc. Japan, 28-3 (1970) 615.
- (YOS 83) : K. Yoshimura, Y. Nakamura
J.M.M.M., 40 (1983) 55
- (ZIE 80) : K.R.A. Ziebeck, P.J. Brown
J. Phys., F10 (1980) 2015.
- (ZIE 83) : K.R.A. Ziebeck, P.J. Webster, P.J. Brown, H. Capellmann
J.M.M.M., 36 (1983) 151.

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

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES DE LAVES RM ₂ ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	5
A - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES	5
A-1 - Introduction	5
A-2 - Structure cubique : C15	6
A-3 - Structure hexagonale : C14	10
B - METHODES EXPERIMENTALES	13
B-1 - Préparation des échantillons	13
B-2 - Mesures d'aimantation	15
B-3 - Mesures de dilatation thermique	17
B-4 - Diffraction neutronique	19
C - DIFFRACTOMETRES UTILISES	22
<u>CHAPITRE II</u> : PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES DU COMPOSE CUBIQUE YMn ₂	27
A - INTRODUCTION	27
B - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DE YMn ₂	31
C - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE YMn ₂	31

D - ANOMALIE DE DILATATION DE YMn_2	35
E - NON COMMENSURABILITE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE YMn_2	37
F - DIFFUSION PARAMAGNETIQUE DES NEUTRONS PAR YMn_2	44
CHAPITRE III : PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES DES COMPOSES HEXAGONAUX ThMn_2, NdMn_2 ET PrMn_2	53
A - COMPOSE ThMn_2	53
A-1 - Propriétés magnétostatiques	54
A-2 - Etude de la dilatation thermique	54
A-3 - Etude par diffraction neutronique et structure magnétique	57
A-4 - Discussion	64
B - COMPOSES NdMn_2 ET PrMn_2	67
B-1 - Propriétés magnétostatiques	67
B-2 - Etude de la dilatation thermique	70
B-3 - Etude par diffraction neutronique et structures magnétiques	75
B-4 - Discussion	91
CHAPITRE IV : COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU MANGANESE DANS LES PHASES DE LAVES RMn_2	101
A - PROPRIETES DES INTERACTIONS MAGNETIQUES	101
B - MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE DE YMn_2	103
C - EFFET DES DISTANCES INTERATOMIQUES SUR L'INSTABILITE DE L'ANTIFERROMAGNETISME DE BANDE DU MANGANESE	109
CONCLUSION	115
REFERENCES	117

LEGENDES DES FIGURES

Pages

INTRODUCTION

Figure 1 : Diagramme d'état du système Mn-Y (MYK 62). 3

CHAPITRE I

Figure I-1 : Stabilité des phases de Laves RMn_2 . Seuls les composés correspondants aux zones hachurées cristallisent dans l'une des deux variétés cristallographiques. 5

Figure I-2 : Structure cristalline de la phase de Laves cubique type $MgCu_2$.
A - Représentation en perspective de la structure.
B - Arrangement des tétraèdres de manganèse dans la maille cubique (l'origine de la maille est prise au centre de gravité d'un des tétraèdres).
C - Projection de la structure dans le plan (0 0 1). 9

Figure I-3 : Structure cristalline de la phase de Laves hexagonale type $MgZn_2$.
A - Représentation en perspective de la structure.
B - Arrangement des chaînes de tétraèdre de manganèse.
C - Projection de la structure cristalline parallèlement à l'axe $\vec{c}$. 11

Figure I-4 : Schéma du four à creuset froid. 14

<u>Figure I-5</u> :	Schéma du four à induction pour tirage de monocristaux.	14
<u>Figure I-6</u> :	Schéma du principe du dilatomètre "type capacitif".	18
<u>Figure I-7</u> :	Schéma du principe du diffractomètre de rayons X (montage basses températures).	18
<u>Figure I-8</u> :	Schéma du diffractomètre multicompteur au réacteur Siloé.	23
<u>Figure I-9</u> :	Schéma du spectromètre 3 axes, D5, avec neutrons polarisés et analyse de polarisation.	25

CHAPITRE II

<u>Figure II-1</u> :	GdMn ₂ - Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement à [100]. L'influence d'un champ magnétique externe pendant le refroidissement est montré sur les courbes à 4,2 K obtenues après refroidissement sous un champ magnétique H = 60 kOe (ensemble I) et H = 0 kOe (ensemble II).	29
<u>Figure II-2</u> :	(Gd _{1-x} Y _x) Mn ₂ ; x = 0 ; 0,25 ; 0,50 - Variations de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ magnétique appliqué.	30
<u>Figure II-3</u> :	(Gd _{1-x} Y _x) Mn ₂ ; x = 0,75 ; 0,85 ; 0,90 ; 0,95 - Variations de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ magnétique appliqué.	30
<u>Figure II-4</u> :	YMn ₂ - Variation thermique de la susceptibilité magnétique. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 4,2 K.	32
<u>Figure II-5</u> :	YMn ₂ - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 120, 70 et 2 K en température décroissante. Longueur d'onde des neutrons $\lambda_N = 2,483$ Å. Les raies d'origine magnétique sont hachurées.	34
<u>Figure II-6</u> :	YMn ₂ - Variation thermique du paramètre de maille déduit des mesures de diffraction neutronique.	36

- Figure II-7 : YMn_2 - Comparaison des mesures d'allongements relatifs obtenue à partir des mesures macroscopiques (trait discontinu) et de diffraction neutronique (trait plein). La flèche correspond à la cassure de l'échantillon massif. 36
- Figure II-8 : YMn_2 - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2 K et 300 K par le groupe japonais (NAK 83). Longueur d'onde des neutrons $\lambda_N \sim 0,96 \text{ \AA}$. 38
- Figure II-9 : Comparaison des profils des raies magnétiques des composés YMn_2 et $\text{Y}(\text{Mn}_{0,96}\text{Al}_{0,04})_2$ avec différents types de vecteurs de propagation $[\tau \ 0 \ 1]$, $[\tau \ \tau \ 1]$, $[\tau \ \tau \ 1+\tau]$. La multiplicité de chaque raie satellite est indiquée. 42
- Figure II-10 : YMn_2 - Diagramme de diffraction neutronique enregistré à 300 K. Longueur d'onde des neutrons $\lambda_N = 0,84 \text{ \AA}$. 45
- Figure II-11 : YMn_2 - Variation de la diffusion paramagnétique en fonction du vecteur de diffusion $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ à 120 K, 200 K et 300 K. Longueur d'onde des neutron $\lambda_N = 0,84 \text{ \AA}$. 48
- Figure II-12 : YMn_2 - Dépendance radiale du carré de l'aimantation comprise dans une sphère de rayon r . 50

CHAPITRE III

- Figure III-1 : ThMn_2 : Variation thermique de la susceptibilité. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K. 55
- Figure III-2 : ThMn_2 : Variation thermique des paramètres a et c . 56
- Figure III-3 : ThMn_2 : variation thermique du volume de la maille cristallographique. 56
- Figure III-4 : ThMn_2 : Diagrammes de diffraction neutronique d'un échantillon polycristallin enregistrés à 120 K et 5 K. 58

- Figure III-5 : ThMn_2 : Projection de la structure magnétique parallèlement à l'axe sénaire. Les atomes 6h du plan $Z = \frac{1}{4}$ sont reliés en traits pointillés, ceux du plan $Z = \frac{3}{4}$ en trait forts. Une maille cristallographique est hachurée. 63
- Figure III-6 : ThMn_2 : Evolution des distances entre atomes de manganèse proches voisins à la température de Néel et variation des interactions magnétiques associées. 64
- Figure III-7 : PrMn_2 : Variation thermique de la susceptibilité. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K, 30 K, 110 K, 120 K, 150 K et 300 K. 68
- Figure III-8 : NdMn_2 : Variation thermique de la susceptibilité. En encart, variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 4,2 K, 100 K, 105 K, 135 K et 300 K. 69
- Figure III-9 : NdMn_2 : Mise en évidence de la levée de dégénérescence de la raie de diffraction (220) par la distorsion monoclinique en dessous de T_N . 71
- Figure III-10 : NdMn_2 : Variations thermiques des paramètres de maille caractéristiques de la distorsion monoclinique. Dans la phase hexagonale ($T > T_N$) : variation thermique du paramètre a. Dans la phase monoclinique ($T < T_N$) : variation thermique des paramètres a, b, a_u et γ . 73
- Figure III-11 : NdMn_2 : Variation thermique du paramètre de maille c et du volume de la maille cristallographique. 73
- Figure III-12 : NdMn_2 : Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 120 K, 100 K et 2 K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$. Les raies magnétiques de surstructure sont hachurées ; elles s'indexent dans les ensembles I et II caractérisés respectivement par des indices $(\frac{h}{2} \ k \ 1)$ et $(h \ \frac{k}{2} \ 1)$. 77

- Figure III-13 : PrMn_2 : Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 120 K, 110 K et 4,2 K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$. Les raies magnétiques de surstructure sont hachurées ; elles s'indexent dans les ensembles I et II caractérisés respectivement par des indices $(\frac{h}{2} \ k \ 1)$ et $(h \ \frac{k}{2} \ 1)$. 78
- Figure III-14 : NdMn_2 : Projection de la maille magnétique qui est formée des quatres mailles cristallographiques A, B, C et D. 80
- Figure III-15 : NdMn_2 : Variation thermique de l'intensité de la raie $(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$ caractéristique de la réorientation des moments des atomes du néodyme et du manganèse du site $2e_3$. 85
- Figure III-16 : $\text{PrMn}_2 - \text{NdMn}_2$ (100 K) : Projection de la structure magnétique parallèlement à l'axe $\vec{c}$. 87
- Figure III-17 : NdMn_2 (2 K) : Projection de la structure magnétique parallèlement à l'axe $\vec{c}$. 88
- Figure III-18 : $\text{PrMn}_2 - \text{NdMn}_2$: Schématisation des structures magnétiques. Réorientation de certains moments dans NdMn_2 à basse température.
- n représente le coefficient d'échange pour les interactions entre atomes de manganèse.
 - n' représente le coefficient d'échange pour les interactions entre les atomes de manganèse et les atomes de terres rares.
- 89
- Figure III-19 : Environnement des atomes de terres rares en atome de manganèse. Décomposition du site 4f en deux sites $2c_1$ et $2c_2$. 96
- Figure III-20 : 1) - Environnement des atomes de manganèse $2e_3$ en atomes de manganèse $2a$, $2e_1$ et $2e_2$, le champ moléculaire résultant de cet environnement s'annule.
- 2) - Environnement des atomes de manganèse $2e_3$ en atomes de terres rares ; le champ moléculaire résultant de cet environnement est parallèle aux moments des atomes $2e_3$; le couplage est ferromagnétique. 97

CHAPITRE IV

- Figure IV-1 : YMn_2 : Spectre de résonance magnétique nucléaire obtenu par YOSHIMARA et al (YOS 83) à 4,2 K. 104
- Figure IV-2 : YMn_2 : Projection de la structure magnétique de YMn_2 dans le plan (Y, Z). Seules les couches en $x = -\frac{1}{8}$, $x = \frac{1}{8}$, $x = \frac{3}{8}$ et $x = \frac{5}{8}$ sont représentées. Les barres indiquent les directions de facile aimantation de chaque atome. 106
- Figure IV-3 : YMn_2 : Représentation en perspective de la structure magnétique de YMn_2 . 106
- Figure IV-4 : RM_2 : Variation des distances interatomiques M-M dans les phases de Laves RM_2 en fonction des distances R-R déterminées à partir des composés RNi_2 . M = Al, Mn, Fe, Co. 110
- Figure IV-5 : NdMn_2 : Evolution de la susceptibilité au voisinage de la température de Néel en fonction de la pression appliquée. 112
- Figure IV-6 : NdMn_2 : Variation de la température de Néel avec la pression appliquée. 112
- Figure IV-7 : YMn_2 : Variation de la température de Néel avec la pression appliquée. 112
- Figure IV-8 : Variation du paramètre a_c de la maille cubique en fonction de la concentration X en lutétium dans les composés $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{Mn}_2$. 113
- Figure IV-9 : Variation de la température de Néel (T_1 en température décroissante, T_2 en température croissante) en fonction de la concentration en lutetium dans les composés pseudobinaires $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{Mn}_2$. En encart variation thermique de la susceptibilité magnétique au voisinage de la transition pour la concentration $x = 2\%$. 114

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT D'ETAT

Vu les dispositions de l'Article 5 de l'Arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M...**DEPARTES**.....**J.**.....

M...**DURAND**.....**J.**.....

M...**NAKAMURA**...**Y.**.....

M...**OUHADDI AF**.....**Bachir**..... est autorisé à
présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à Grenoble, le 14 NOV 1986

Le Président de l'I.N.P.G.

Le Président de l'U.S.T.M.G.

D. BLOCH

Président

de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président

[Signature]



[Signature]
M. TANCHE

