

70868
1984 / 3e C

1984-1
(043) 3°C

LABORATOIRE DE SPECTROMETRIE PHYSIQUE
ASSOCIE AU C.N.R.S.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

Spécialité : MATIERE ET RAYONNEMENT

par

Thibaut de SAXCÉ

SUJET :

Propriétés structurales et magnétiques
des phases de Laves TFe_2
hydrogénées (T=Tb, Er)

Soutenue le 25 mai 1984 devant la commission d'examen

MM. E. BELORIZKY

Président

Y. BERTHIER
D. FRUCHART
Mme F. HARTMANN-BOUTRON
M. R. LEMAIRE

Examineurs

Remerciements,

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie Physique au sein du groupe RMN dans la matière condensée.

Je remercie Monsieur E. BELORIZKY, Professeur à l'U.S.M.G., de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Madame F. HARTMANN-BOUTRON, maître de recherche, et Monsieur R. LEMAIRE, directeur de recherche, ont accepté de participer au jury, et je les en remercie.

Monsieur Y. BERTHIER, maître de recherche, a proposé le sujet de ce travail. Il m'a initié à la technique complexe de la Résonance Magnétique Nucléaire dans les corps magnétiques, ainsi qu'à l'interprétation des spectres de résonance et je lui en suis reconnaissant. Le travail présenté ici a été effectué sous sa responsabilité.

Je voudrais aussi ici remercier D. FRUCHART, chargé de recherche, pour l'intérêt constant qu'il a manifesté tout au long de ce travail.

Enfin, je remercie Mademoiselle J. SITBON, Mademoiselle L. GARCIN et Madame GARDENT qui se sont acquittées consciencieusement du travail de frappe du manuscrit.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. CRISTALLOGRAPHIE DE LA PHASE DE LAVES C15 ET DE SES SITES D'INSERTION	4
2.1. Les phases de Laves AB_2	4
2.2. Structure cristalline de la phase de Laves cubique C15	4
2.3. Les sites d'insertion possibles pour l'hydrogène en phase C15	6
3. L'HYDROGENATION ET LA CARACTERISATION DES HYDRURES	12
3.1. Généralités sur l'hydrogénation des métaux et alliages	12
3.1.1. La réaction d'hydrogénation	12
3.1.2. Les enthalpies de formation des hydrures, théories associées	14
3.2. Description thermodynamique d'un hydrure	19
3.2.1. Les isothermes pression-composition	19
3.2.2. Etude thermodynamique du système $ErFe_2-H_2$	23
3.3. Résultats expérimentaux : synthèse et caractérisation des RFe_2H_x	26
3.3.1. Préparation des alliages RFe_2	26
3.3.2. Dispositif et méthodes de mesure	28
3.3.2.1. Le banc d'hydrogénation haute pression	28
3.3.2.2. La thermobalance à circulation d'hydrogène	31
3.3.2.3. Le banc d'hydrogénation basse pression	32
3.3.3. Caractérisation des hydrures $ErFe_2H_x$	33
3.3.4. Caractérisation des hydrures $TbFe_2H_x$	39
3.3.5. Position et symétrie probable des atomes R et Fe dans la phase à distortion rhomboédrique	42

3.4.	Méthode d'analyse de la localisation de l'hydrogène : adaptation du modèle de Westlake aux RFe_2H_x	43
3.4.1.	Introduction	43
3.4.2.	Description de la méthode	45
3.4.3.	Application à $ErFe_2H_x$	50
3.4.4.	Application à $TbFe_2H_x$	56
4.	LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES RFe_2	61
4.1.	Hamiltonien et propriétés ioniques de la Terre Rare en symétrie cubique	61
4.1.1.	Propriétés de l'ion R^{3+}	61
4.1.2.	L'ion R^{3+} en présence du champ moléculaire et du champ cristallin..	63
4.2.	Propriétés magnétiques des RFe_2	65
4.2.1.	La situation des RFe_2 dans la famille des intermétalliques R_xM_y ...	65
4.2.2.	Etudes expérimentales et théoriques du couplage magnétique dans les RFe_2	68
4.2.2.1.	Etudes expérimentales	68
4.2.2.2.	Origines possibles du couplage magnétique dans les RFe_2 ..	70
5.	LES INTERACTIONS HYPERFINES DANS LES RFe_2	72
5.1.	Les interactions hyperfines sur la Terre Rare	72
5.1.1.	Origines des interactions hyperfines magnétiques	72
5.1.2.	Origines des interactions hyperfines électriques	75
5.2.	Décomposition du champ hyperfin	75
5.2.1.	Cas des alliages R-M où M n'est pas magnétique	75
5.2.1.1.	Cas où le moment orbital de la Terre Rare est nul (Gd^{3+})..	75
5.2.1.2.	Cas où le moment orbital de la Terre Rare n'est pas nul ..	79
5.2.2.	Les alliages RM_2 où M est magnétique : cas des RFe_2	81
5.2.2.1.	Décomposition du champ hyperfin sur la Terre Rare	81
5.2.2.2.	Le champ hyperfin du ^{57}Fe	82

6.	EVOLUTION DU MAGNETISME DES RFe_2H_x	84
6.1.	Avertissement concernant la lecture des données sur les RFe_2H_x	84
6.2.	Les propriétés magnétostatiques des RFe_2H_x	87
6.3.	Les propriétés hyperfines des RFe_2H_x	93
7.	RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS L'ETAT ORDONNE	95
7.1.	Hamiltonien approché et niveaux d'énergie d'un noyau de Terre Rare	95
7.2.	Echo de spin dans les corps magnétiquement ordonnés	101
7.2.1.	Caractéristiques du milieu métallique et magnétique	101
7.2.2.	Echo de spin dans un corps magnétique	101
7.2.3.	Mécanismes de relaxation nucléaire dans les corps magnétiques	104
7.2.4.	Le coefficient d'amplification du champ radiofréquence	106
7.2.5.	La largeur inhomogène	109
7.3.	Mesure précise de $\langle J_z \rangle$ par la méthode du quadrupolaire en RMN	110
7.4.	Le spectromètre UHF pulsé	111
8.	PROPRIETES HYPERFINES ET MAGNETOSTATIQUES DES HYDRURES $ErFe_2H_x$	115
8.1.	Mesure de l'aimantation sur poudre	115
8.1.1.	Aimantation en fonction de la température	115
8.1.2.	Aimantation en fonction du champ	121
8.2.	Spectres RMN de l'isotope ^{167}Er ($I = 7/2$) dans $ErFe_2H_x$	125
8.2.1.	Champs hyperfins et moment de l'ion Er^{3+} dans $ErFe_2$	125
8.2.2.	Champs hyperfins et moment de l'ion Er^{3+} dans les hydrures $ErFe_2H_x$	129
8.3.	Autres mesures physiques sur $ErFe_2H_x$: Effet Mössbauer et diffraction de neutrons	135
8.3.1.	Effet Mössbauer du ^{57}Fe dans $ErFe_2H_x$ ($x < 2$)	135
8.3.2.	Diffraction de neutron dans $ErFe_2H_{3.29}$	136
8.4.	Résumé sur les propriétés des hydrures $ErFe_2H_x$	143

9. PROPRIETES HYPERFINES ET MAGNETOSTATIQUES DES HYDRURES TbFe_2H_x	145
9.1. Mesure d'aimantation sur poudre	145
9.1.1. Aimantation en fonction de la température	145
9.1.2. Aimantation en fonction du champ	147
9.2. Spectres RMN de l'isotope ^{159}Tb dans TbFe_2H_x	150
9.2.1. Décomposition du champ hyperfin dans TbFe_2	150
9.2.2. Analyse des spectres du ^{159}Tb ($I = 3/2$) dans TbFe_2H_x , classifica- tion des raies	152
9.2.3. Temps de relaxation nucléaire et coefficient d'amplification	162
10. CONCLUSION GENERALE	166
REFERENCES	171

1

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

Les propriétés magnétiques des RFe_2 et plus généralement des composés intermétalliques binaires R_xM_y formés d'une Terre Rare et d'un métal de transition ont été très étudiées ces dernières années (20) (23) (24) (31) (41). Ils présentent le double intérêt d'avoir des applications technologiques possibles (forte magnétostriction et forte coercivité) et, du point de vue théorique, d'être des systèmes où coexistent un moment typiquement localisé et un moment itinérant.

Les interactions fondamentales dans ces alliages sont toujours l'objet de spéculations. Le léger blocage du moment de Terre Rare dans les RFe_2 dont la température d'ordre est très haute est incompatible avec un modèle de champ moléculaire. L'interprétation de l'échange Terre Rare - Fer est compliquée par la présence de deux types d'électrons de conduction 6s et 5d. Enfin, le moment du Fer dans ces composés présente, selon la propriété étudiée, un caractère itinérant ou localisé (23).

Nous avons entrepris l'étude des composés hydrogénés RFe_2H_x pour plusieurs raisons. L'analyse détaillée du champ hyperfin sur la Terre-Rare réalisée auparavant par Y. Berthier dans les RFe_2 fournit les données expérimentales nécessaires pour débiter cette étude ; les propriétés magnétiques des hydrures des RFe_2 ont déjà été largement abordées (3) (74) (83) (86) et semblent évoluer régulièrement en fonction de la contenance en hydrogène : on retrouve dans l'hydruure beaucoup des propriétés de l'alliage quoique affaiblies, en général moins bien définies. La maille conserve la même structure en se dilatant fortement ($V(x=0) + 20\%$) et la structure magnétique semble toujours, au moins globalement, ferrimagnétique (cas des Terres Rares lourdes).

Outre le fait d'entreprendre un sujet nouveau, cette évolution régulière des propriétés magnétiques nous permet de continuer à étudier le magnétisme de la matrice. Il faut remarquer que les études antérieures n'ont pas présenté de caractère systématique et ont porté sur une gamme de composition en hydrogène peu variée. En particulier les études hyperfines par effet Mössbauer sur ^{57}Fe , ^{166}Er et ^{161}Dy dans les composés $ErFe_2H_x$, $DyFe_2H_x$ et YFe_2H_x n'ont pas relié de façon claire l'évolution des propriétés hyperfines à celle des propriétés magnétostatiques (72) (73) (76) (79) (80).

En dehors des problèmes liés à la thermodynamique des hydrures, on peut distinguer trois problèmes principaux concernant les systèmes RFe_2H_x :

1. La structure magnétique microscopique reste incertaine : les mesures d'aimantation en champ fort ^{(72) (73) (74)}, les minimum de compensation mal définis ⁽⁷⁴⁾, les mesures hyperfines ^{(73) (79)} et de diffraction de neutrons ⁽⁸³⁾ suggèrent que la structure n'est que globalement ferri-magnétique lorsque la Terre Rare est magnétique. Le sous-réseau Fer est ferromagnétique et les moments de Terre Rare seraient orientés aléatoirement autour de la direction opposée au moment du Fer. Cette interprétation souvent évoquée nécessitait jusqu'à présent, l'intervention de résultats appartenant à des échantillons de compositions différentes, ce qui la rend peu sûre.
2. La chute des températures d'ordre ⁽³⁾ dans les RFe_2H_x peut être attribuée à la dilatation considérable du réseau ou à un effet direct de l'hydrogène sur les intégrales d'échange Fer-Fer.
3. Le problème de la localisation de l'hydrogène et surtout des corrélations à courte distance, très important pour l'interprétation des surstructures des spectres hyperfins, n'est toujours pas résolu ⁽¹⁵⁾.

En premier lieu il s'agissait de bien poser le problème expérimental de l'alliage et de ses composés hydrogénés. Cet exposé fera l'objet des chapitres 2 à 6 (la synthèse des échantillons étant décrite au chapitre 3).

Le chapitre 2 expose les propriétés physicochimiques et cristallines de la phase de Laves cubique AB_2 , en insistant particulièrement sur la coordination des atomes et la cristallographie des sites interstitiels.

Le chapitre 3 passe d'abord en revue les propriétés thermodynamiques et électroniques des hydrures et les indications qu'elles peuvent fournir sur le type de site occupé par l'hydrogène dans les RFe_2H_x . C'est dans ce chapitre que nous exposerons nos propres expériences ayant conduit à la réalisation et à la caractérisation des séries $ErFe_2H_x$ et $TbFe_2H_x$ (en particulier l'évolution du paramètre de maille a_0 en fonction de la composition x constitue

déjà un premier résultat essentiel). Dans le but d'estimer l'ordre local de l'hydrogène autour de la Terre Rare, nous y avons développé un modèle à base d'empilement de sphères atomiques. Celui-ci sera exploité plus tard pour interpréter les surstructures des spectres RMN.

Les propriétés et les problèmes posés par le magnétisme des RFe_2 seront exposés dans les chapitres 4 et 5. On résumera l'ensemble des propriétés magnétiques connues des RFe_2H_x au chapitre 6.

L'aspect particulier de la RMN de la Terre Rare dans l'état magnétique fait l'objet du chapitre 7.

Les chapitres ultérieurs 8 et 9 sont consacrés à l'exposé de nos résultats expérimentaux, non structuraux, concernant les propriétés magnétiques et hyperfines des hydrures $ErFe_2H_x$ et $TbFe_2H_x$. Les interprétations de ces résultats sont également exposés dans ces mêmes chapitres.

CRISTALLOGRAPHIE DE LA PHASE DE LAVES C15
ET DE SES SITES D'INSERTION

2. CRISTALLOGRAPHIE DE LA PHASE DE LAVES C15 ET DE SES SITES D'INSERTION

2.1. Les phases de Laves AB₂ (1, 2)

Ces phases appartiennent au grand groupe des intermétalliques dont la stabilité est dominée par le facteur géométrique (taille relative des atomes A et B). Les phases de Laves s'obtiennent, en général, dès que le rapport des rayons atomiques R_A/R_B approche le rapport d'empilement idéal $\sqrt{3/2} = 1.225$ (~ 1.4 pour les RFe₂) pour lequel les structures présentent la compacité maximale.

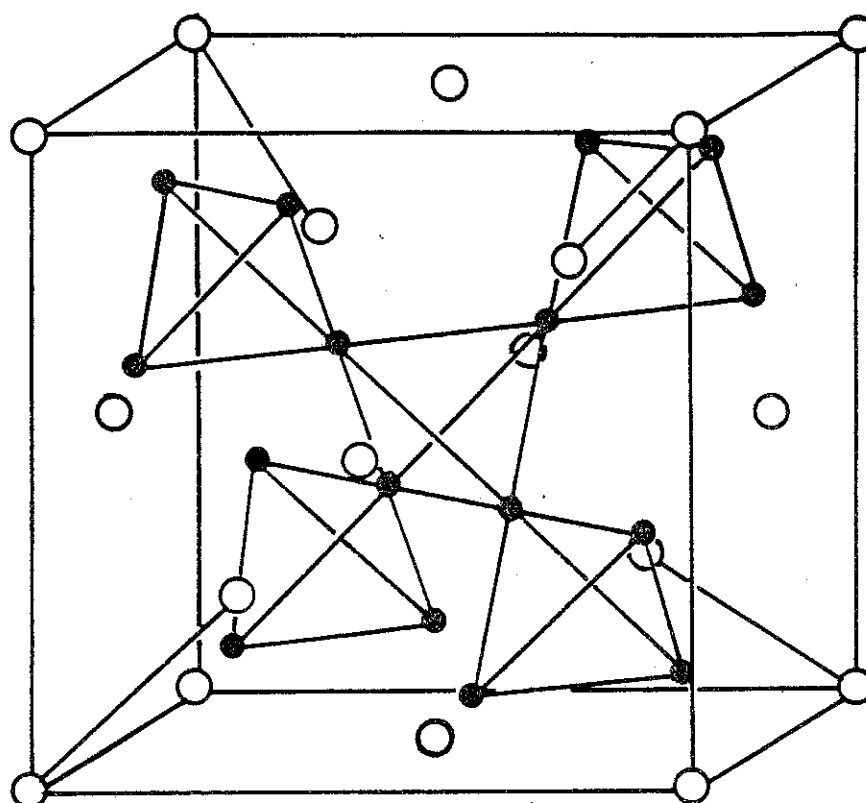
Il existe trois phases de Laves qui diffèrent par leur séquence d'empilement : la phase C15 (type MgCu₂, cubique, abc abc), la phase C14 (type MgZn₂, hexagonale, ab ab) et la phase C36 (type MgNi₂, hexagonale, ab ac). Ces trois phases sont déterminées par des intervalles critiques du facteur électronique e/a dont les plus faibles valeurs correspondent à la phase C15 qui nous concerne (I pour les RFe₂).

Mise à part la grande friabilité des RFe₂, ceux-ci possèdent les propriétés usuelles des métaux (conductivité et réflectivité importante). Les propriétés physicochimiques de ces composés (paramètres de réseau, température de fusion T_f et module d'Young E) varient peu d'une terre-rare à l'autre. De plus la proportionnalité entre le paramètre de réseau et le rayon ionique R^{3+} de la terre rare ⁽⁷⁾ confirme un état trivalent pour celle-ci, et montre la continuité des propriétés de cohésion dans la série (tableau 2.1).

2.2. Structure cristalline de la phase de Laves cubique C15

Les atomes de la phase de Laves sont disposés selon la symétrie du groupe d'espace Fd3m. La maille cubique contient 24 atomes : 8 atomes de Terre Rare équivalents, sur la position 8a ($\bar{4}3m$) et 16 atomes de Fer équivalents, sur la position 16d ($\bar{3}m$). On a donc 8 molécules RFe₂ par maille.

Les atomes de Terre Rare occupent les positions de la structure diamant (2 réseaux cubiques à faces centrées décalés de $(1/4, 1/4, 1/4)$ le long d'une diagonale d'espace du cube). Les atomes de Fer constituent



- Atome de terre rare
● Atome de fer

Figure 2.I Disposition des atomes dans la phase CI5

Table 2.1. : PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES RFe_2

RFe_2	(a) $a_o \text{ \AA}$	(b) $R_{at}(R) \text{ \AA}$	(c) $R^{3+}(R) \text{ \AA}$	$\frac{R_{at}(R)}{R_{at}(Fe)}$	(d) $T_{fusion} \text{ K}$	(e) $E \text{ (e)} \cdot 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$
YFe_2	7.363	1.773	0.930	1.392	1125	12.7
$GdFe_2$	7.396	1.801	0.938	1.414	1080	
$TbFe_2$	7.347	1.783	0.923	1.399	1182	
$DyFe_2$	7.325	1.775	0.908	1.393	1270	
$HoFe_2$	7.304	1.767	0.894	1.387	1293	12.1
$ErFe_2$	7.283	1.758	0.881	1.380	1300	
$TmFe_2$	7.247	1.747	0.869	1.371	1300	
$LuFe_2$	7.216	1.735	0.848	1.362	1345	

et $r_{at}(Fe) = 1.274 \text{ \AA}$ (b)

(a) réf. (3) (4) (5) ; (b) réf. (6) ; (c) réf. (7) ; (d) réf. (8) (e) réf. (9)

un empilement de tétraèdres dont les centres occupent la position spéciale 8b, analogue de celle de la Terre Rare, mais inoccupée (figure 2.1.).

Dans le but de décrire ultérieurement les effets de l'hydrogène sur le spectre hyperfin de la Terre Rare et du Fer, nous allons détailler la coordination de chacun de ces atomes.

Coordination de la Terre Rare (figure 2.2).

Elle est au centre d'un tétraèdre de Terre Rare ; sur chacun des axes ternaires de ce tétraèdre, se situe, une Terre Rare à la distance $\sqrt{12}/8 a_0$ et, dans la direction opposée, trois Fers formant un triangle équilatéral centré sur cet axe. Chacun de ces Fers se situe à la distance $\sqrt{11}/8 a_0$ de la Terre Rare centrale. On a en tout quatre premiers voisins de Terre Rare et douze premiers voisins de Fer.

Coordination du Fer (figure 2.3).

Chaque atome de Fer constitue le sommet commun à deux tétraèdres se déduisant l'un de l'autre par l'opération $\bar{3}m$, soit 6 premiers voisins de Fer à $\sqrt{2}/4 a_0$ (la plus petite distance interatomique de la maille) groupés en deux triangles équilatéraux de Fer. Si on imagine un plan passant par l'atome de Fer origine et orthogonal à l'axe $\bar{3}$ des Fer précédents, les 6 Terres Rares premiers voisins se situent de part et d'autre de ce plan en deux triangles équilatéraux parallèles à celui-ci ; la distance au Fer est de $\sqrt{11}/8 a_0$ (tableau 2.2.).

2.3. Les sites d'insertion possibles pour l'hydrogène en phase C15

La réaction d'hydruration, si elle est convenablement réalisée, se produit, le plus souvent, sans changement de la structure cristalline mais s'accompagne d'un important accroissement du paramètre de maille (jusqu'à 8 %) ⁽³⁾. La structure étant conservée, on décrira les sites disponibles pour l'hydrogène dans cette même structure, en supposant la dilatation isotrope.

La liaison hydrogène-alliage, qu'il s'agisse d'écrantage du proton ou bien d'états liés sur l'hydrogène, est vraisemblablement une liaison de

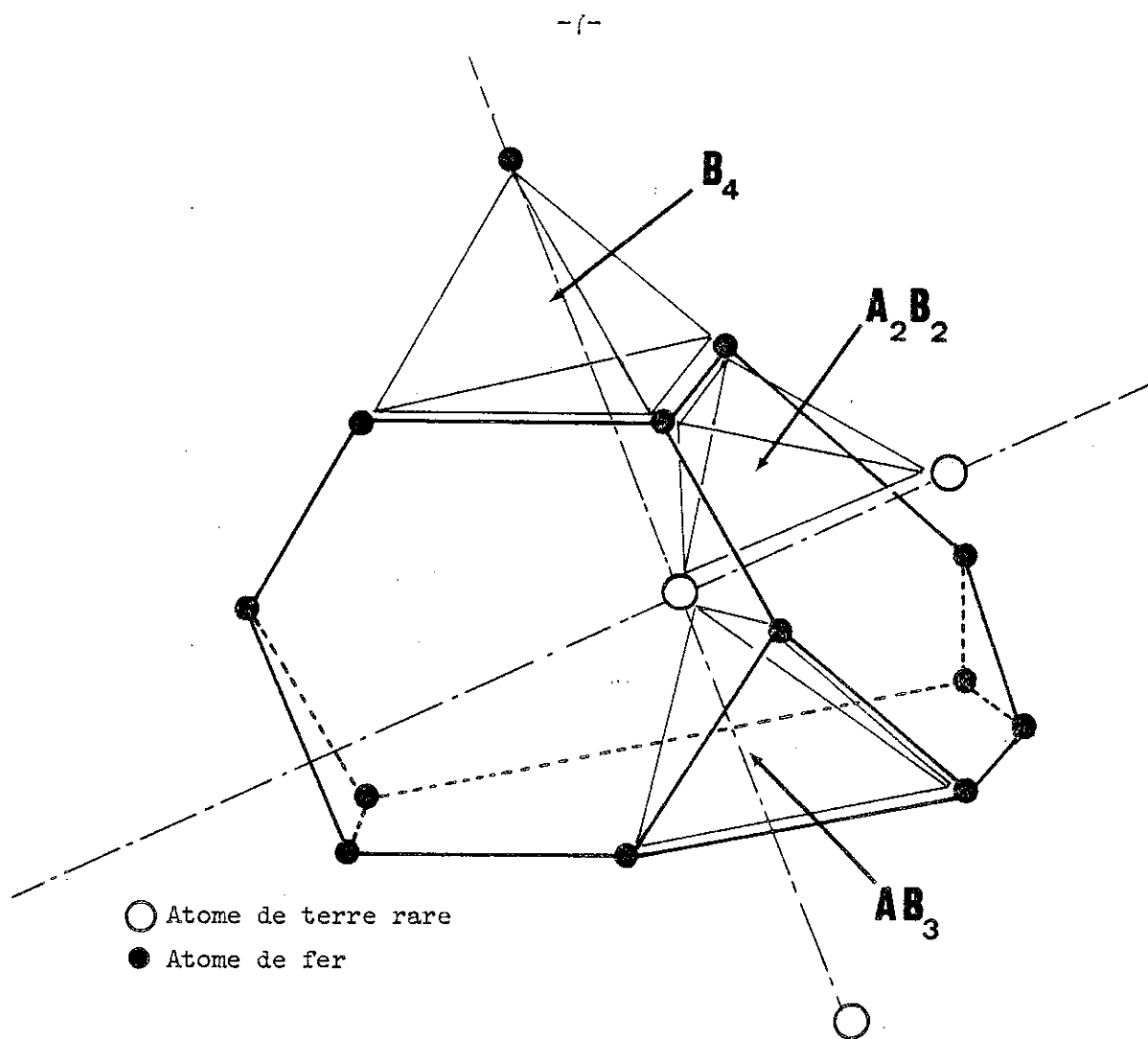


Figure 2.2 Coordination de la terre rare et sites interstitiels dans la phase CI5

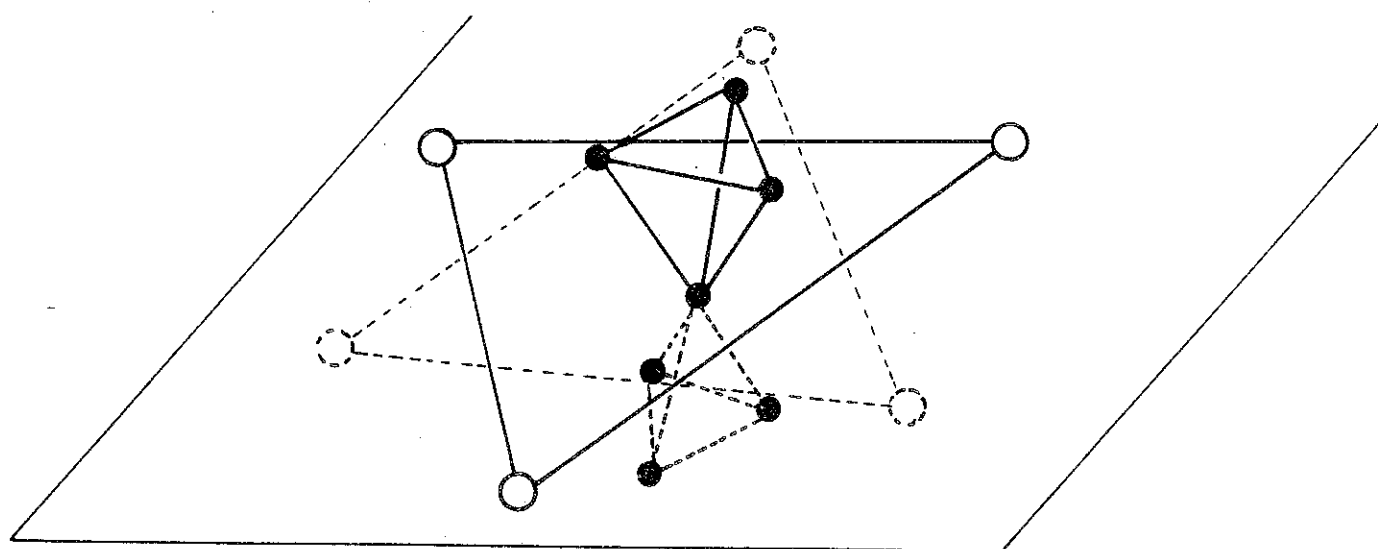


Figure 2.3 Coordination du fer dans la phase CI5

Coordination de l'atome A

n° d'ordre	atome	nombre de voisins	distance (a _o)
1er	B	12	$\sqrt{11}/8$
1er	A	4	$\sqrt{12}/8$
2e	A	8	$\sqrt{8}/8$
3e	A	6	1

Coordination de l'atome B

n° d'ordre	atome	nombre de voisins	distance (a _o)
1er	B	6	$\sqrt{8}/8$
1er	A	6	$\sqrt{11}/8$
2e	A	8	$\sqrt{27}/8^x$
3e	A	6	$\sqrt{43}/8^x$

x réf. (10)

TABLEAU 2.2. COORDINATION ET DISTANCES INTERATOMIQUES DANS LA PHASE C15

Position spéciale	Symétrie ponctuelle	Nombre par maille (par formule)	Coordonnées génératrices	rayon d'insertion (pour $R_A/R_B = \sqrt{3}/2$)
B ₄ (8b)	$\bar{4}3m$	8(1)	1/2, 1/2, 1/2	0.0397 a _o
AB ₃ (32e)	$\bar{3}m$	32(4)	x, x, x	0.0486 a _o
A ₂ B ₂ (96g)	m	96(12)	x, x, z	0.0527 a _o

TABLEAU 2.3. CARACTERISTIQUES DES SITES TETRAEDRIQUES DANS LA PHASE C15

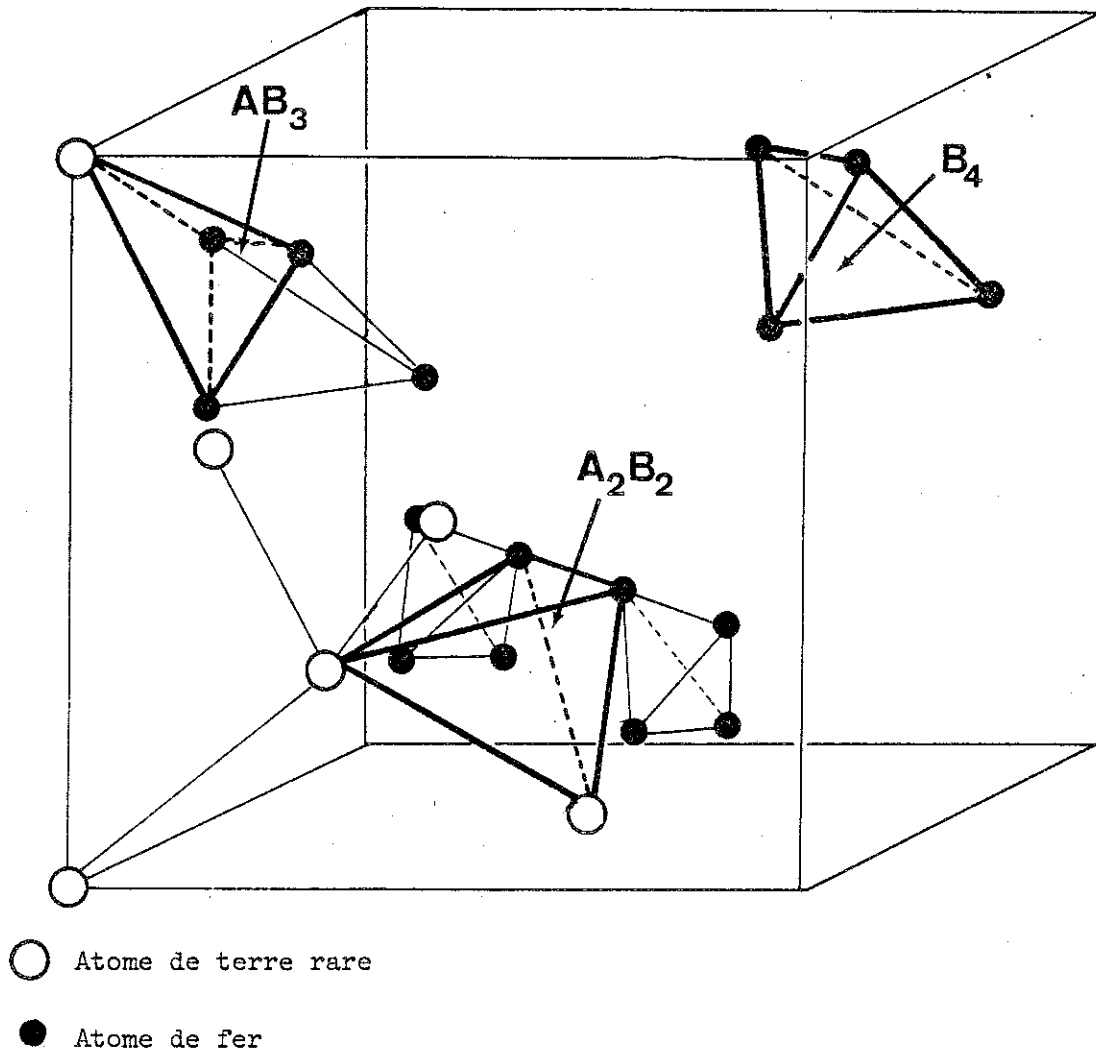


Figure 2.4 Situation des sites interstitiels tétraédriques
dans la maille CI5

type métallique ⁽¹³⁾. On s'attend donc pour l'hydrogène à des positions de hautes symétries et de grandes coordinations ; de plus la taille du site joue un rôle souvent dominant, les sites de plus grand volume étant souvent les plus probables ⁽¹¹⁾.

On catalogue les sites d'insertion selon leur environnement et on les caractérise soit par la position spéciale des tables internationales qui possède le même environnement, soit par l'environnement lui-même (on parlera par exemple du site " A_2B_2 " pour la position spéciale 96g du groupe d'espace Fd3m qui possède l'environnement $2A + 2B$).

Dans la phase C15, les sites d'insertion sont des sites triangulaires ou des sites tétraédriques ; pour les raisons mentionnées plus haut et aussi parceque la capacité maximale des phases de Laves excède rarement 5 atomes d'hydrogène par molécule AB_2 , il est largement suffisant de ne considérer que les sites tétraédriques. En particulier les intensités des spectres de diffraction de neutrons des hydrures des phases de Laves peuvent s'analyser sur cette base ⁽¹²⁾.

Les sites tétraédriques de la phase C15 sont de trois types : les sites d'environnement B_4 , AB_3 et A_2B_2 ⁽¹⁴⁾. Les caractéristiques de ces sites sont données dans le tableau 2.3. On dispose de $1 + 4 + 12 = 17$ sites par molécule AB_2 pour placer les atomes d'hydrogène. Les capacités maximales observées pour les RFe2 étant d'environ 4.5 hydrogène par molécule, des conditions de blocage doivent donc intervenir pour limiter le nombre de sites effectivement disponibles (simultanément). Ces conditions sont en général déduites d'observations expérimentales : le rayon des sites occupés par l'hydrogène (représentant le volume situé entre les sphères atomiques voisines) est rarement inférieur à $0.4 \text{ \AA}$, la diffusion des neutrons indique qu'il existe une distance minimale H-H d'environ $2.1 \text{ \AA}$ ^{(15), (16), (17)}. On verra au chapitre 3 un modèle utilisant ces deux constatations qui permet, dans certains cas, connaissant le paramètre a_0 de l'hydrure, de retrouver sa composition x et les sites probablement occupés.

On se représente facilement les sites B_4 et AB_3 , les premiers occupent le centre des tétraèdres de Fer, ce sont des positions analogues à celles des Terres Rares, les seconds sont situés sur l'axe ternaire reliant une

Terre Rare au centre du triangle de Fer le plus proche (figure 2.4). Pour les sites A_2B_2 , il est très commode de se référer à un polyèdre construit sur les 12 premiers voisins Fer de la Terre Rare et nommé polyèdre de Friauf ^(15, 18) (figure 2.2. et chapitre 3). Ce polyèdre associé à chacune des Terres Rares est un tétraèdre tronqué qui possède 4 faces triangulaires et 4 faces hexagonales ; les atomes de Fer sont sur les sommets de ce polyèdre. Les sites A_2B_2 sont situés sur les faces hexagonales à raison de 6 par face. Chaque tétraèdre A_2B_2 appartient pour moitié à deux polyèdres voisins (figure 2.2.). On retrouve ainsi le nombre de 12 sites A_2B_2 par atome A.

L'HYDROGENATION ET LA CARACTERISATION DES HYDRURES

3. L'HYDROGENATION ET LA CARACTERISATION DES HYDRURES

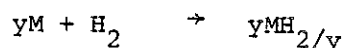
3.1 Généralités sur l'hydrogénation des métaux et alliages

Depuis les travaux cités par Mott (100) (101), en 1936 sur le système PdHx, les propriétés des hydrures des métaux et des composés intermétalliques ont fait l'objet de très nombreuses publications (voir en particulier la revue sur le sujet de K.H.J. Buschow (99) et Wallace et al. (85) (1161)).

3.1.1. La réaction d'hydrogénation

Sous des pressions de quelques centaines de Torr à quelques atmosphères, un grand nombre de métaux de transition et de composés intermétalliques binaires sont capables d'absorber spontanément de l'hydrogène. Cette absorption, de cinétique très variable, se traduit pour l'expérimentateur par une chute de la pression. L'échantillon est réduit très souvent en fine poudre par suite des fortes contraintes inhomogènes apparaissant lors de l'absorption. La diffraction des rayons X et des neutrons montre alors, si la réaction s'est produite convenablement, que l'édifice cristallin reste périodique, que la maille est fortement dilatée et que l'hydrogène (ou le deuterium) occupe des positions interstitielles (12). Il peut arriver que le cristal hydrure ait une symétrie différente de celle de l'alliage (les Terres Rares, hexagonales, deviennent cubiques à faces centrées pour la composition $x = 2$; nous avons observé une distorsion rhomboédrique de la structure C15 dans ErFe_2H_3 et TbFe_2H_3).

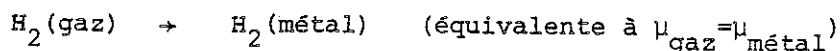
Les paramètres de la réaction d'hydruration (pression, température et composition), peuvent s'analyser à l'aide de la thermodynamique des équilibres chimiques (paragraphe 3.2). Un hydrure MH_x réalisé à pression et température constantes est alors caractérisé par son enthalpie de formation ΔH_f et son entropie de formation ΔS_f (exprimés en général par unité de mole de H_2 absorbée). La réaction d'hydruration se produisant à P (pression) et T (température) constantes, la réaction



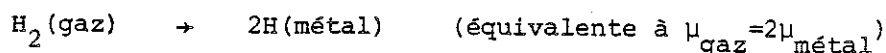
se produit dans le sens où $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$ est négatif.

On constate expérimentalement que la variation d'entropie ΔS au cours d'une réaction d'hydrogénation varie peu d'un hydrure à l'autre. Elle se situe au voisinage de $-130J/K/mole H_2$ qui correspond à la perte d'entropie d'une mole de H_2 à 300 K ^{(99) (108)}. C'est la variation d'enthalpie ΔH_f qui détermine le sens de la réaction et, d'une façon générale qui caractérise un hydrure donné. Les hydrures les plus stables correspondant alors aux ΔH_f les plus négatifs, la réaction qui les produit est exothermique ($Q_{dégagée} = -\Delta H_f$). Dans le cas des hydrures des intermétalliques $A B H_x$, _{p q} cet échauffement interne peut provoquer une diffusion notable des atomes A et B pouvant conduire à une amorphisation plus ou moins complète de l'alliage.

Dans la limite des faibles compositions la loi de Sievert $x \sim \sqrt{P}$ est vérifiée expérimentalement montrant que l'hydrogène doit se dissocier avant d'entrer dans le métal. En effet un calcul simple de thermodynamique montre que la réaction d'hydrogénation



impliquerait $x \sim P$ à l'équilibre thermodynamique ⁽¹⁰³⁾, tandis que la réaction



amène la loi de Sievert. C'est probablement la nécessité de dissocier

H₂ (440 kJ/mole H₂) avant de former l'hydrure qui produit les temps d'activation très divers de la réaction selon l'alliage.

3.1.2. Les enthalpies de formation des hydrures

D'un point de vue qualitatif, il est significatif de comparer les enthalpies de formation ΔH_f des hydrures de métaux de transition entre eux d'une part, et d'autre part, celles des hydrures de métaux de transition avec celles des hydrures des intermétalliques.

On constate que pour les métaux ΔH est très négatif (qq - 200 kJ/mole H₂) lorsque la bande nd (n = 3,4,5) est presque vide (Sc, Y, Th et les Terres Rares). Lorsque la bande nd se remplit les hydrures correspondants deviennent moins stables, jusqu'à devenir complètement instables pour la plupart des métaux des triades ($\Delta H > 0$ pour Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir). ΔH redevient négative en bord de série d (Ni, Pd) (99).

Pour les intermétalliques R_pM_q , il existe une forte dépendance des enthalpies de formation des hydrures et des capacités en hydrogène en fonction de la concentration de Terre Rare. La tableau 3.1 montre que, pour une Terre Rare donnée, la capacité par atome $x(R_pM_q)/p+q$ des $R_pM_qH_x$ augmente avec le rapport p/q. En général la capacité dépend peu du métal de transition allié excepté semble-t-il pour Y₂Fe₁₇ et Lu₆Fe₂₃. Il faut noter cependant que l'affinité relative du Fer, du Cobalt et du Nickel pour l'Hydrogène sont très différentes. La dépendance des enthalpies de formation en fonction du métal M allié se manifeste mieux dans la série ZrM₂H_x (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) comme une conséquence de la variation de la stabilité de l'alliage dans la série (102).

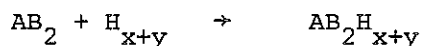
Y_pFe_q	P/q	x	c	Y_pCo_q	P/q	x	c	Y_pNi_q	P/q	x	c
Y ₂ Fe ₁₇	0.12	<1	0.052	Y ₂ Co ₁₇	0.12	8	0.42	Y ₂ Ni ₁₇	0.28	3	0.33
Y ₆ Fe ₂₃	0.26	21.5	0.74	Y Co ₅	0.2	2.8	0.47	Y Ni ₃	0.33	4	1
YFe ₃	0.33	4.8	1.2	Y Co ₃	0.33	4	1	Y Ni ₂	0.5	3.6	1.2
YFe ₂	0.5	4.2	1.4	Y Co ₂	0.5	4.2	1.4	Y Ni	1	3	1.5
				Y ₄ Co ₃	1.33	11.6	1.66	Y ₃ Ni ₂	1.5	7.5	1.5
				Y ₃ Co	3	8	2	Y ₃ Ni	3	8	2

TABLEAU 3.1. CAPACITE PAR MOLECULE (x) ET PAR ATOME ($c = x/p+q$) POUR LES $Y_pM_qH_x$ (99)

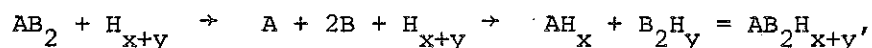
Les enthalpies de formation des hydrures intermétalliques $R_p M_q H_x$ sont de l'ordre de -50 kJ/mole H_2 et sont donc beaucoup plus faibles que celles des hydrures de Terre Rare, RH_x (-200 kJ/mole H_2). Ceci explique la décomposition fréquente des alliages RFe_2 lors des réactions d'hydrogénation. En effet, ces enthalpies de formation montrent que les $RFe_2 H_x$ sont instables vis-à-vis de la décomposition en $RH_x + 2Fe$; si la réaction d'hydrogénation est violente la diffusion des atomes R et Fe permet cette décomposition. On peut éviter cette transformation en effectuant la réaction à des températures voisines de l'ambiante et sous des pressions pas trop importantes (~ 1 atm) au moment de l'amorçage de la réaction.

Prédiction des enthalpies de formation, règle de la stabilité inverse
(Miedema) (105) (109)

La réaction



peut se décomposer de la façon suivante :



cette décomposition suggère la relation suivante entre les enthalpies de formation de chacun des composés :

$$\Delta H(AB_2 H_{x+y}) = \Delta H(B_2 H_y) - \Delta H(AB_2)$$

Cette relation, bien que grossière, est en gros vérifiée pour un grand nombre d'hydrures. Elle exprime que plus l'alliage dont on part est stable, et plus l'hydrure formé sera instable. Cette expression peut être retrouvée dans le cadre des théories, reposant sur le concept de cellule atomique dues à Wigner et Seitz, concernant la stabilité des alliages (91). Ce formalisme considère que la stabilité d'un alliage peut être décrite en représentant celui-ci par un réseau de cellules caractéristiques de chaque type d'atomes. L'enthalpie de formation d'un alliage est alors reliée à la variation de densité électronique et de potentiel chimique aux frontières des cellules quand on passe du métal à l'alliage. Adaptée aux hydrures considérés comme des alliages, cette

théorie a permis de retrouver grossièrement les enthalpies de formation de nombreux hydrures de métaux de transition et en particulier leurs variations en fonction du nombre d'électrons d⁽⁹⁹⁾. Elle donne de plus une interprétation satisfaisante de l'accroissement des enthalpies de formation au cours de la série ZrM_2H_x (M = métal 3d), les ZrM_2 étant de plus en plus stables le long de cette série⁽¹⁰²⁾.

La règle de la stabilité inverse ne prédit pas correctement les ΔH_f des RFe_2H_x ⁽¹¹¹⁾

Ecrivons-la sous la forme suivante pour $ErFe_2H_x$

$$\Delta H(ErFe_2H_x) = \Delta H(ErH_{x-1}) + \Delta H(Fe_2H) - \Delta H(ErFe_2)$$

avec

$$\begin{aligned}\Delta H(ErH_3) &= -250.8 \text{ kJ/mole de } ErH_3 \\ \Delta H(Fe_2H) &= +29.3 \text{ kJ/mole de } H \\ \Delta H(ErFe_2) &= -4.2 \text{ kJ/mole de } ErFe_2\end{aligned}$$

On obtient $\Delta H(ErFe_2H_4) = -217.3$ kJ/mole de $ErFe_2$ alors que la valeur expérimentale est de -96.4 kJ/mole de $ErFe_2$. On peut obtenir les mêmes résultats contradictoires pour les compositions $x = 2$ et $x = 3$. On peut dire que ceci s'étend à tous les RFe_2H_x puisque les enthalpies respectives sont du même ordre de grandeur. Vu la relative instabilité des RFe_2 , cet écart est attribué à la très grande stabilité des RH_x . L'hypothèse selon laquelle la liaison A-H, B-H est la même dans le métal et dans AB_nH_x est probablement fausse ici.

Méthode d'estimation des sites interstitiels probables (D. Shaltiel)
(108) (109)

Les phases de Laves AB_2 (C15, C14 et C36) contiennent trois types de sites interstitiels correspondant aux environnements tétraédriques B_4 , AB_3 et A_2B_2 . On peut imaginer de calculer à l'aide d'hypothèses analogues à celle de Miedema, des enthalpies associées à l'occupation par l'hydrogène de chacun de ces sites. On suppose que l'occupation d'un site A_pB_q correspond à une enthalpie de formation d'un hydrure A_pB_qH . On considère que la liaison H-M se répartit également sur A et sur B. Pour un site AB_3 occupé, on aboutit donc aux hydrures binaires $AH_{1/4}$ et $BH_{3/4}$; comme on a 4 sites AB_3 par molécule AB_2 , on doit donc considérer les hydrures $A_{1/4}H_{1/4}$ et $B_{2/4}H_{3/4}$. D'où la décomposition de

l'enthalpie $\Delta H'$ associée à l'occupation des sites AB_3 dans la phase de Laves AB_2 :

$$\Delta H'_{AB_3} = \Delta H(B_2H_3) + \Delta H(\Delta H) \quad \text{pour } x = 4$$

de même, pour l'occupation des sites A_2B_2 , on aboutira à la décomposition

$$\Delta H'_{A_2B_2} = \Delta H(AH_6) + \Delta H(B_2H_6) \quad \text{pour } x = 12$$

Les valeurs $\Delta H'$ obtenues ainsi n'ont aucune raison de correspondre à l'enthalpie de formation de l'hydruure, mais sont supposées indiquer la stabilité relative des sites interstitiels entre eux. Ainsi les sites B_4 pour $B = Fe$ sont très instables vis-à-vis des deux autres et on ne les considérera pas. D. Shaltiel a calculé ces $\Delta H'$ pour les sites GdM_3 et Gd_2M_2 dans la série GdM_2 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Ru$ et Rh) et pour différentes concentrations en hydrogène. Il apparaît pour tous ces composés que :

1. à toutes concentrations, ce sont les sites A_2B_2 qui sont les plus probables (qui ont le $\Delta H'$ le plus négatif).
2. que la différence entre les sites A_2B_2 et les sites AB_3 diminue lorsque la concentration augmente.
3. que la stabilité (par mole de H_2) diminue lorsque la concentration augmente (tableau 3.2.)

Site \ x	0	1	2	4
AB_3	-90.7	-90.7	-82.8	-70.2
A_2B_2	-209	-186.4	-154.7	-89.9

TABLEAU 3.2. ESTIMATION DE LA STABILITE RELATIVE
DES SITES AB_3 ET A_2B_2 DANS $GdFe_2H_x$
PAR LA METHODE DE SHALTIEL ($\Delta H'$ en kJ/mole H_2)

Ces comportements se retrouvent expérimentalement dans les mesures thermodynamiques et de diffraction de neutrons. Les enthalpies de réactions (voir paragraphe 3.2) de ErFe_2H_x sont plus négatives aux faibles compositions qu'aux grandes ⁽¹¹¹⁾. La diffraction nucléaire des neutrons sur ZrV_2H_x et sur ZrCr_2H_x a montré que les sites A_2B_2 étaient préférentiellement occupés pour $x < 2$, et que pour $x > 3$, les sites A_2B_2 et AB_3 pouvaient être partiellement occupés ⁽¹²⁾. Les seules expériences de diffraction nucléaire de neutrons sur les RFe_2H_x que nous connaissons sont celles, non publiées, citées par H. A. Kierstead ⁽¹¹¹⁾ qui concernent les systèmes YFe_2D_2 et ErFe_2D_2 . Elles indiqueraient, elles aussi, une occupation préférentielle des sites A_2B_2 .

La structure électronique des hydrures

Les propriétés électroniques des métaux peuvent être fortement affectées par l'absorption d'hydrogène. La susceptibilité paramagnétique de PdH_x tend vers zéro quand x tend vers 0.6 ⁽¹⁰⁰⁾; la conductivité électronique des RH_x tend vers zéro quand x tend vers 3 ⁽¹¹⁶⁾. Ces deux cas fournissent un exemple des deux interprétations utilisant un modèle de bandes rigides souvent évoquées dans le comportement électronique et magnétique des hydrures. Le Pd possède 0.36 trous par atome : l'annulation de la susceptibilité suggère que la bande 4d du Pd se remplit avec les électrons de l'hydrogène (modèle H^+). Les Terres Rares possèdent en général trois électrons de valence 5d6s formant la bande de conduction : le comportement de l'hydrure suggère que ces électrons sont captés par l'hydrogène (modèle H^-). Dans les deux cas, on peut seulement affirmer que la densité d'états au niveau de Fermi a diminué. Les calculs de structure de bande sur les hydrures de métaux montrent les modifications suivantes en présence d'hydrogène ^{(13) (99) (103)} : (fig. 3.1).

- . Les états occupés de l'alliage, à forte densité de type s au site de l'hydrogène, sont fortement abaissés en énergie (de 3 à 5eV en-dessous de E_F) et hybridés avec les éventuels nouveaux états localisés autour de l'hydrogène.
- . La bande d du métal est légèrement abaissée en énergie.
- . La forme de la densité d'états en haut de bande est peu changée.

Ces caractéristiques peuvent se traduire, selon la modification de la densité d'états à basse énergie, par une augmentation ou une diminution du niveau de Fermi.

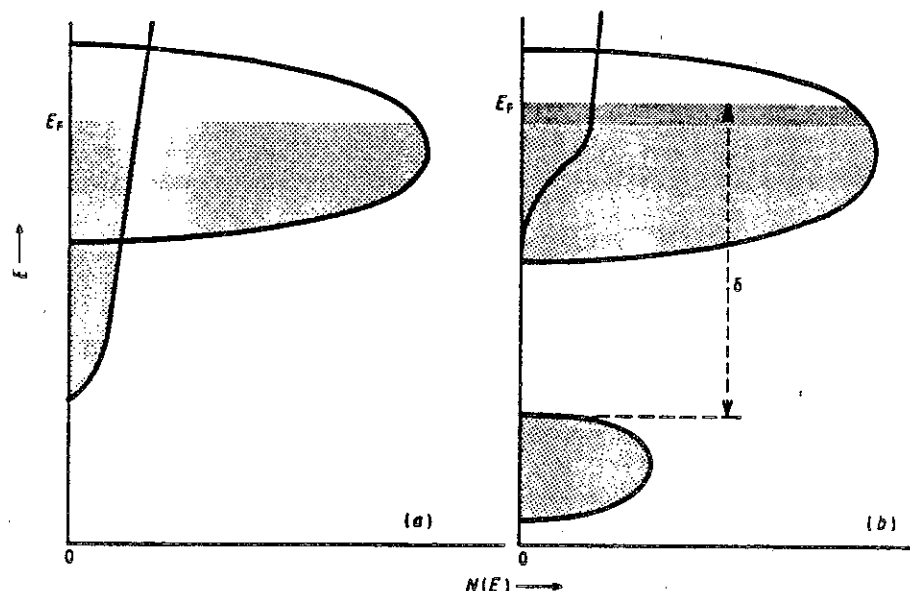


Figure 3.1. Densité d'états typique d'un métal de transition et de son monohydrure (99)

Ces calculs ont permis de retrouver grossièrement l'évolution des enthalpies de formation des composés pour les MH_x dans les séries 3d et 4d⁽¹¹⁵⁾. En étudiant l'évolution, pour les fortes concentrations en hydrogène, de la position en énergie de la bande additionnelle associée à l'hydrogène, Switendick a pu retrouver la valeur expérimentale de 2.2 Å comme distance minimum de séparation H-H⁽⁹⁹⁾.

3.2. Description thermodynamique d'un hydrure

3.2.1. Les isothermes pression-composition

Les propriétés thermodynamiques d'un hydrure sont entièrement déterminées lorsqu'on connaît ses isothermes pression-composition (P, x). Ces isothermes $P_{H_2} = f(x)$ présentent des régions où P croît avec x et des régions où P est constante. Ces régions où la pression est fixée sont appelées "plateau" ou "palier", les pressions correspondantes "pression de dissociation" de l'hydrure à la température T (figures 3.2 et 3.3).

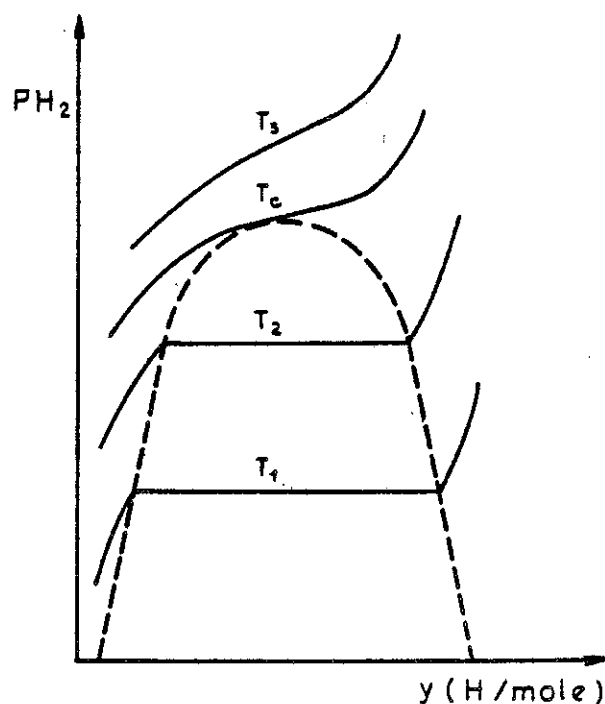


Figure 3.2. Isothermes d'hydruration idéales

Rappelons la règle des phases de Gibbs : $v = n + p - \phi$ valable pour une réaction à plusieurs constituants à l'équilibre thermodynamique. Dans cette relation, n est le nombre de constituants indépendants ($= 2$ pour H et l'alliage), p le nombre de variables d'équilibre ($= 2$ pour P et x), ϕ est le nombre de phases en présence à l'équilibre et v est le nombre de variables qu'on peut faire varier sans changer le type d'équilibre (ou variance). Par suite,

- Dans les régions où P et x peuvent varier simultanément on a $v = 2$ et $\phi = n + p - v = 2 + 2 - 2$: outre la phase gazeuse, on n'a qu'une seule phase hydrure métallique. Cette région est dite pour cette raison monophasée.
- Dans les régions où P est constante, on a $v = 1$, car seul x peut varier, d'où $\phi = 2 + 2 - 1 = 3$: en plus de la phase gazeuse l'hydrure doit comporter deux phases α_i et α_{i+1} . Cette région est appelée domaine diphasé. Elle correspond au passage de la phase α_i , saturée en hydrogène, à la phase α_{i+1} de concentration plus importante. Conformément aux propriétés des changements de phase du premier ordre, cette transformation s'accompagne d'une brusque variation du volume de la maille.

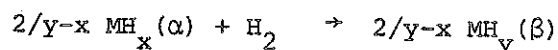
Lorsque la température croît, la largeur des domaines diphasés diminue et devient nulle au delà d'une pression et d'une température critiques. Ceci est très analogue au comportement classique des isothermes (P, V) des transformations liquide-gaz (fig. 3.2).

Par contre, la mesure des isothermes (P, x) fait souvent apparaître un phénomène d'hystérésis dans la région diphasée. La pression d'un plateau réalisé en absorption est plus haute que celle du même plateau réalisé en désorption.

Les domaines monophasés ne présentent pas, en général, de phénomènes d'hystérésis. Cet effet est souvent associé à la compression de la phase saturée lors de l'apparition de la nouvelle phase en absorption. En désorption, la phase de composition inférieure apparaît dans un réseau déjà dilaté et la pression d'équilibre est corrélativement plus faible ⁽¹¹⁾.

Thermodynamique du domaine diphasé (11) (117)

Considérons un plateau d'équilibre séparant deux domaines monophasés α et β . Sur ce plateau, on peut écrire la réaction correspondant au passage de l'hydrure MH_x en phase α à l'hydrure MH_y en phase β par absorption d'une mole de H_2 :



La thermodynamique des changements de phase du premier ordre permet de relier la pression d'équilibre P de la réaction à la variation d'enthalpie et d'entropie au cours de celle-ci. On peut obtenir cette relation, soit directement à partir de l'équation de Van'tHoff, soit à partir de l'analogie avec la transformation gaz-liquide (relation de Clapeyron-Clausius).

Dans cette analogie on considère la transformation d'une mole de H_2 gazeuse transformée en phase β dans le métal :

$$\Delta H = T(S_\beta - S_{H_2}) = T(V_\beta - V_{H_2}) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{eq}.$$

où $V_{\beta} \ll V_{H_2}$, $V_{H_2} = \frac{RT}{P_{H_2}}$

$$\Delta H = - T V_{H_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{eq.} = -RT \left(\frac{\partial \log P}{\partial T} \right)_{eq.}$$

d'où

$$\Delta H = - RT^2 \left(\frac{\partial \log P}{\partial T} \right)_{eq.}$$

Ceci correspond à l'équation plus générale de Van't Hoff

$$\Delta H = + RT^2 \left(\frac{\partial \log K_p}{\partial T} \right) \text{ pour l'approximation } K_p \sim P_{H_2}^{-1}$$

La pression d'équilibre est alors déduite par intégration :

$$\log P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} + C^{ste}$$

A l'équilibre thermodynamique d'une réaction à P et T constants, la loi d'action de masse implique $G = - RT \log K_p = +RT \log P_{H_2}$, avec $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ on aboutit à l'équation cherchée

$$\log P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

dans cette équation les ΔH et ΔS sont les enthalpies et les entropies de la réaction sur plateau et doivent s'exprimer par mole de H_2 . Cette équation est valable tant que H_2 peut être considéré comme un gaz parfait, que les enthalpies et les entropies de la réaction sont constantes dans le domaine de température exploré.

Conséquences :

1. La réaction d'hydruration étant exothermique ($\Delta H < 0$), la pression d'équilibre des plateaux croît avec la température.
2. L'équation de Van't Hoff $\Delta H = RT^2 \frac{\partial \log K_p}{\partial T}$, pour $\Delta H < 0$, implique $\frac{\partial \log K_p}{\partial T} < 0$ et ceci signifie que lorsqu'on élève la température la concentration des produits (β) diminue par rapport à celle des réactants (α) de sorte qu'on favorise ainsi le sens désorption de

la réaction. Ceci correspond au sens endothermique et on retrouve, là, le principe de Le Châtelier.

3. La mesure des isothermes (P, x) pour diverses températures permet de déterminer ΔH_r et ΔS_r de chacun des plateaux par la pente et l'ordonnée à l'origine des droites $\text{Log } P_{H_2} = f(1/T)$.
4. La pression d'un plateau d'équilibre est une fonction exponentielle de l'enthalpie de la réaction au plateau. On peut donc s'attendre, dans les RFe_2H_x , où les ΔH_r sont du même ordre de grandeur, à avoir malgré tout, de fortes variations des pressions d'équilibre.

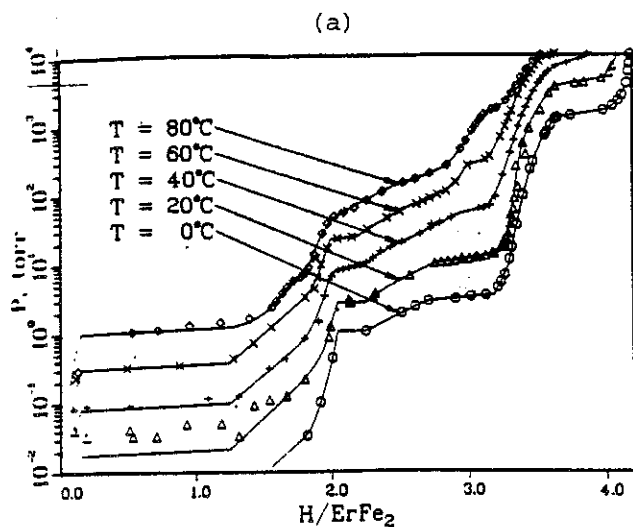
3.2.2. Etude thermodynamique du système $ErFe_2H_x$ (H. A. Kierstead, 1980) ⁽¹¹¹⁾

Le réseau d'isothermes obtenu (figure 3.3) montre une succession d'au moins 4 plateaux caractéristiques des alliages où différents types de sites peuvent être occupés par l'hydrogène. L'augmentation de la concentration en hydrogène se fait à travers différents réarrangements successifs des atomes d'hydrogène dans les positions interstitielles. On peut distinguer au moins 5 différentes phases ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$) séparées les unes des autres par un plateau d'équilibre. Les isothermes théoriques sont obtenues dans l'hypothèse de 5 sites distincts pour H (voir la théorie des isothermes multiplateaux dans Kierstead ⁽¹¹⁰⁾).

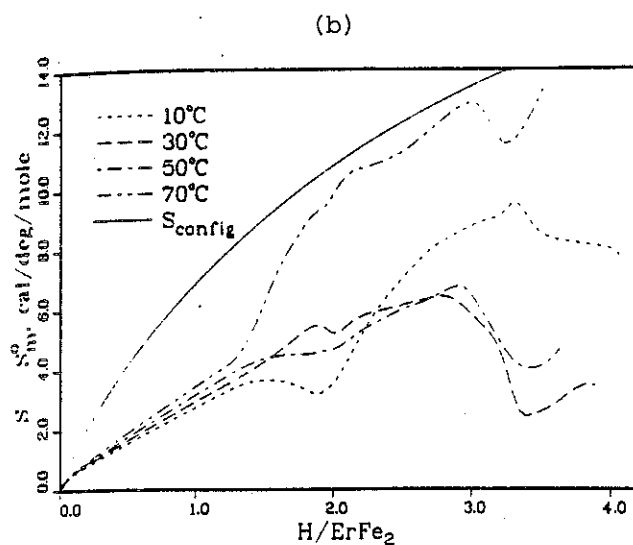
La mesure de P_{H_2} en fonction de T pour le premier plateau d'équilibre vérifie correctement la loi $\text{Log } P_{H_2} \sim 1/T$.

Les enthalpies de réaction aux différents plateaux décroissent en valeur absolue pour les compositions croissantes. Ceci était une tendance déjà indiquée par l'estimation de Shaltiel (§ 3.1.2.) sur $GdFe_2H_x$. Les entropies de réaction, elles, varient peu d'un plateau à l'autre (tableau 3.3.).

Par intégration des isothermes (P, x) on peut calculer les enthalpies et les entropies de formation des hydrures à toutes compositions. On constate que ΔH_f varie assez peu en température pour une composition donnée.



Isothermes pression-compositions fittées
par un modèle à 5 sites



Partie d'origine configurationnelle de
l'entropie de formation (en pointillé);
entropie configurationnelle théorique
calculée sur la base d'une occupation
statistique des sites A_2B_2 .

Figure 3.3. Propriétés thermodynamiques du
système $\text{ErFe}_2\text{-H}_2$ (111)

(a)

Phases	Pression de Plateau à 20°C (Torr)	Enthalpie de réaction ΔH_r (Kcal/mole H_2)	Entropie de réaction ΔS_r (cal/°C/mole H_2)
$\alpha - \beta$	0.019	-13.8	-26.2
$\beta - \gamma$	2.68	-11.0	-26.3
$\gamma - \delta$	11.5	-10.3	-26.7
$\delta - \epsilon$	4120	- 8.5	-32.3

(b)

Phase	x à 20°C	ΔH_f (Kcal/mole $ErFe_2$)	S_{conf} (exp) (Cal/°C/mole $ErFe_2$)	S_{conf} (théor.) (Cal/°C/mole $ErFe_2$)
α	0.15	- 1.04	0.70	1.60
β	1.25	- 8.64	3.55	7.97
β	2	-13.5	5.2	10.74
γ	2.25	-14.9	5.8	11.51
γ	2.75	-17.1	8.1	12.84
δ	3.2	-19.4	9.1	13.83
δ	3.65	-21.8	8.3	14.65
ϵ	4	-23.2	8.0	15.18

TABLEAU 3.3. DONNEES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME $ErFe_2-H_2$ ⁽¹¹¹⁾

(a) propriétés des domaines diphasés

(b) Enthalpies de formation et entropie configurationnelle expérimentales et théoriques aux limites des domaines diphasés.

Les entropies de formation ainsi déduites et diminuées de la forte contribution de gaz H_2 sont intéressantes à comparer à l'entropie configurationnelle calculée sur la base d'une occupation au hasard des 12 sites A_2B_2 :

$$S_{\text{conf}} = R \log \Omega = R \log \frac{12!}{x!(12-x)!} \sim R(12 \log 12 - (12-x) \log (12-x) - x \log x)$$

Les courbes en pointillés correspondent à l'entropie déduite de l'hydrure et la courbe en trait plein à l'entropie configurationnelle calculée. On constate que la plupart des courbes expérimentales pour $T \lesssim 70^\circ\text{C}$ sont nettement inférieures à l'entropie configurationnelle, suggérant un ordre à courte distance qui diminuerait le nombre d'arrangements possibles de H dans les A_2B_2 . L'augmentation de l'entropie pour $T \gtrsim 70^\circ\text{C}$ et avoisinant S_{conf} , est corrélée avec la disparition des plateaux $\beta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ et $\delta \rightarrow \epsilon$ à cette température.

3.3. Résultats expérimentaux : synthèses et caractérisation des RFe_2H_x

3.3.1. Préparation des alliages RFe_2

Les alliages RFe_2 sont préparés dans un four à induction haute fréquence à partir des proportions $R + 1.9 \text{ Fe}$; cet excès de Terre Rare permet de tenir compte de la légère évaporation de celle-ci avant la fusion du Fer. Les éléments sont placés dans un creuset non inductif refroidit par une circulation d'eau, le tout contenu dans une enceinte à vide constituée d'un tube de silice. Le champ électromagnétique est appliqué à l'échantillon grâce à un solénoïde enroulé autour de l'enceinte. Les éléments, de pureté 3N, et préalablement nettoyés en surface, sont soumis au champ HF pendant quelques minutes. Le champ est alors brusquement coupé réalisant une trempe à l'ambiante du composé.

L'échantillon est ensuite testé aux rayons X dans une chambre à focalisation. La source de rayonnement X est une anticathode de Fer, sans monochromateur ; la longueur d'onde moyenne émise est $\lambda_{K\alpha} = 1.9375 \text{ \AA}$. Dans le cas de $ErFe_2$, toutes les raies de diffractions s'indexent dans la structure C15 avec un paramètre de $a_0 = 7.292 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

Le cas de TbFe_2 a posé quelques problèmes. Outre la phase C15 attendue, les clichés de diffraction X ont montré la présence, par trois fois, de raies correspondant aux structures hexagonales de TbFe_3 et de Tb métal. La comparaison des diagrammes de phase des alliages Tb-Fe (120) et Er-Fe (119) (fig. 3.4 et 3.5) permet de comprendre pourquoi le liquide de composition Tb + 2 Fe ne cristallise pas complètement en TbFe_2 durant la trempe. D'après ces diagrammes, on peut voir que l'alliage TbFe_2 fond de façon incongruente à 1187°C (la phase à $T > T_f$ n'est pas une phase liquide pure) alors que l'alliage ErFe_2 fond de façon congruente à 1300°C (la phase à $T > T_f$ est une phase liquide pure). Le refroidissement du liquide TbFe_2 depuis les hautes températures doit donc être extrêmement rapide pour éviter un précipité de TbFe_3 avant d'atteindre la température de cristallisation de TbFe_2 . Néanmoins, si la trempe est suffisamment vive, les précipités ont peu d'étendue, et on peut les éliminer en recuisant l'échantillon à une température légèrement inférieure au point de fusion. On a donc réalisé un recuit de 24 h à 1000°C des échantillons de TbFe_2 . L'analyse des clichés de diffraction X des échantillons recuits n'a montré alors que l'apparition des raies caractéristiques de la phase C15 avec le paramètre $a_0 = 7.355 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

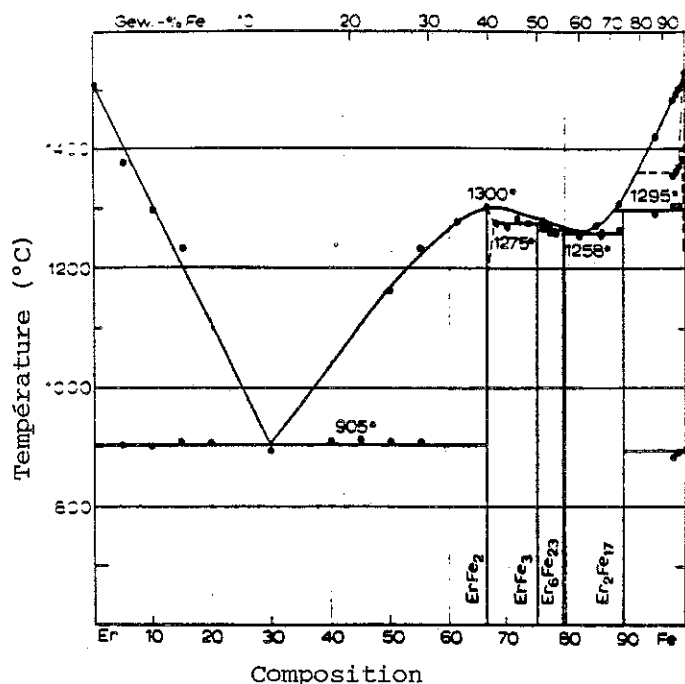


Figure 3.4. Diagramme de phase Er-Fe (119)

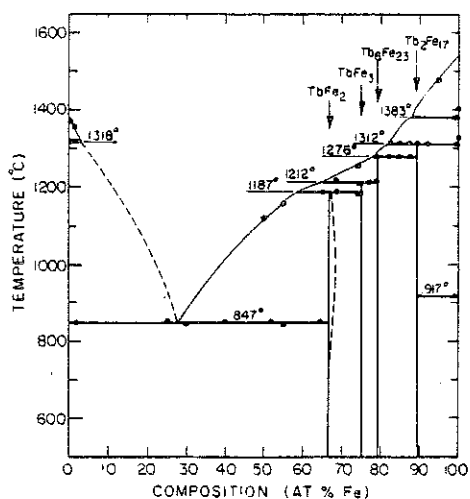


Figure 3.5. Diagramme de phase Tb-Fe (120)

Les échantillons de ErFe_2 étant destinés à l'hydruration, et celle-ci produisant de nombreux défauts, il n'a pas été jugé nécessaire de leur faire subir systématiquement un recuit (un seul alliage ErFe_2 a été recuit pour vérifier s'il y avait une modification de l'activation de la réaction d'hydrogénation).

3.3.2. Dispositifs et méthodes de mesure

Les pressions d'équilibre des RFe_2H_x sont approximativement connues grâce aux travaux de H. A. Kierstead (111) (112) (113) (114). En particulier les isothermes (P, x) de ErFe_2H_x ont été obtenus et montrent que la composition $x = 4$ est réalisée dès 1 atm de H_2 pour les températures voisines de l'ambiante. Au delà de 1 atm., la composition passe à 4.5 pour $P < 100$ atm et varie très peu ensuite (75). Par conséquent, pour réaliser les compositions inférieures à 4 dont les températures d'équilibre sont voisines de l'ambiante, il faut disposer d'un montage basse pression (qq $10^{\text{ième}}$ de Torr à 1 atm.) ; sinon, il faut pouvoir désorber partiellement un hydrure chargé à 4 sous haute pression en le chauffant jusqu'à la composition désirée. Nous avons utilisé les deux méthodes. Pour l'hydrogénation à basse pression, nous avons utilisé l'appareillage mis au point au laboratoire d'Interactions Hyperfines du CENG (collaboration avec P. Vuillet). Pour l'hydrogénation haute pression, les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble sur deux équipements mis au point par Daniel Fruchart ; il s'agit d'une part d'un banc d'hydrogénation comportant une bombe haute pression, et d'autre part, d'une thermobalance sous atmosphère contrôlée.

3.3.2.1. Le banc d'hydrogénation haute pression (figure 3.6)

Cette enceinte permet de charger un alliage en hydrogène sous des pressions mesurables de 1 atm à 80 atm. L'échantillon (quelques 100 mg à quelques g), contenu dans un tube en pyrex ouvert, est placé dans la bombe où des volumes morts sont disposés afin d'augmenter la chute de pression lors de l'absorption. Un circuit de chauffage entourant la bombe et un thermocouple permettent de contrôler la température de l'échantillon.

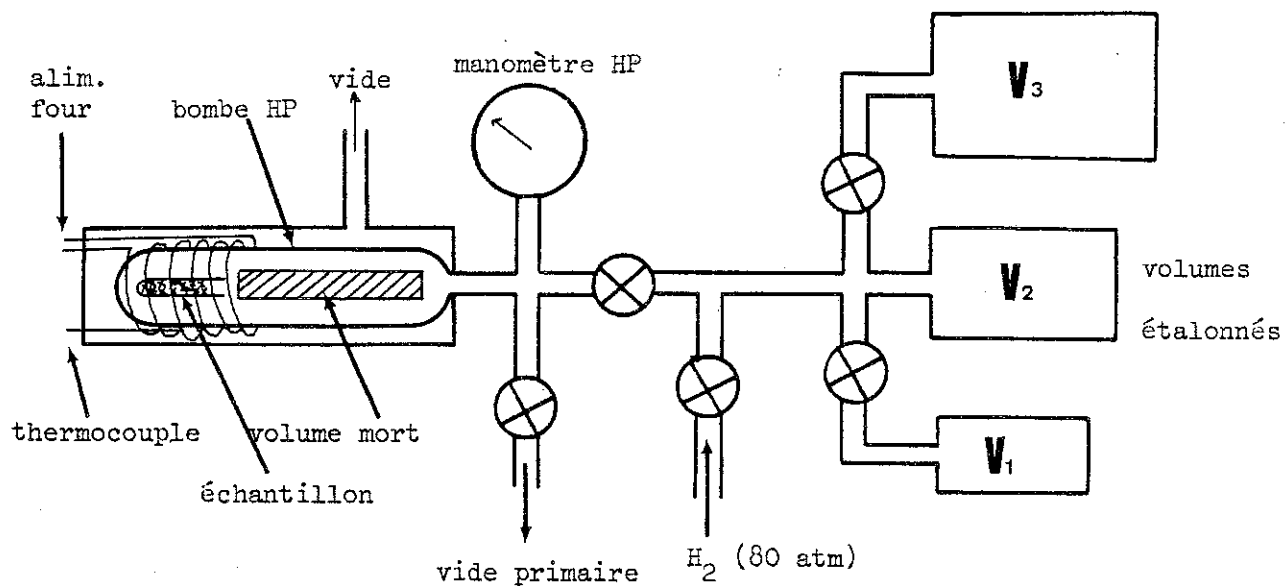


Figure 3.6 Banc d'hydrogénation haute pression

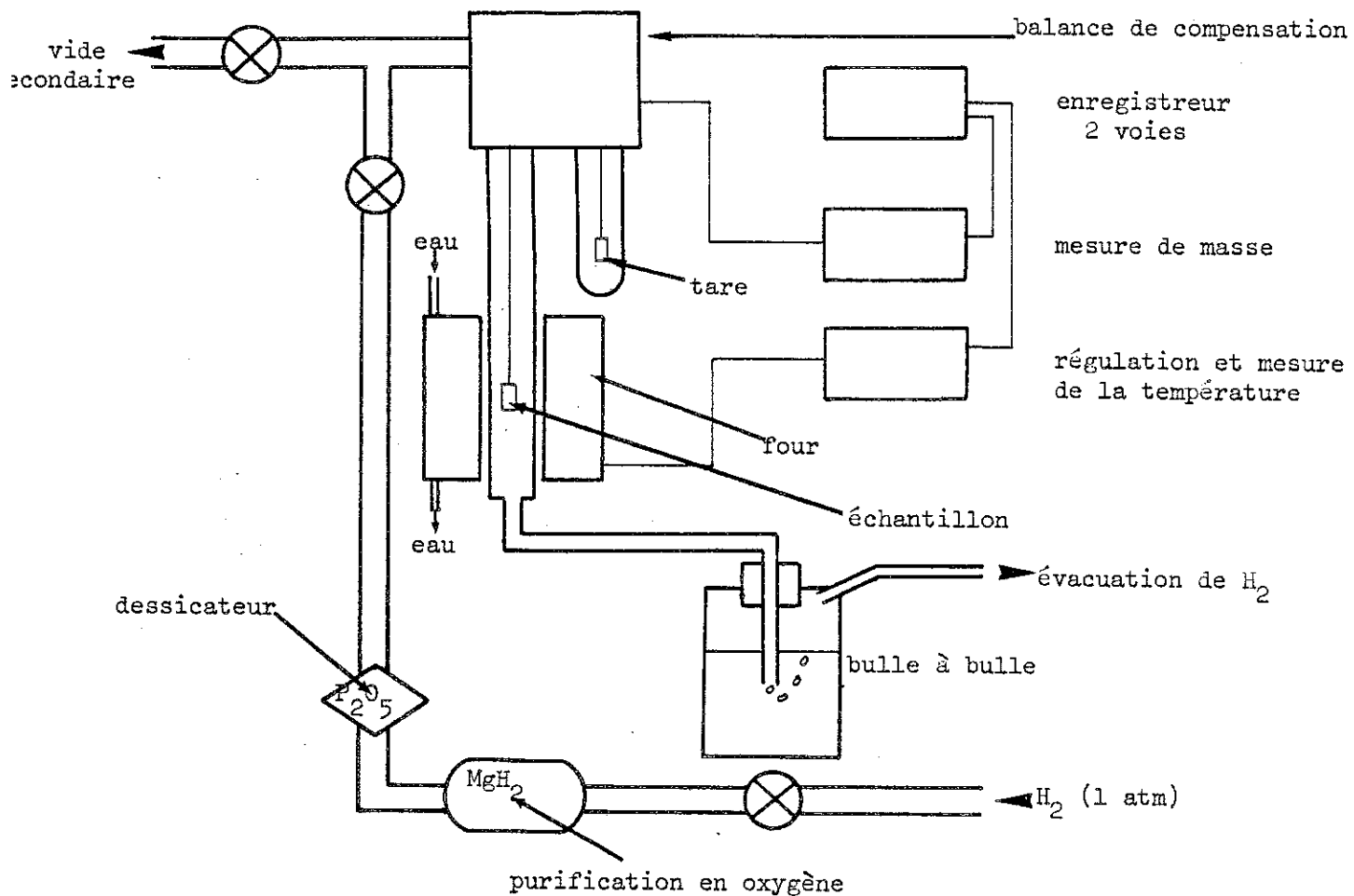


Figure 3.7 La thermobalance à circulation d'hydrogène

L'appareil est relié d'une part à une pompe primaire permettant de faire le vide avant l'introduction de l'hydrogène, et d'autre part, à un jeu de canalisation, de volumes étalonnés et de vannes haute pression. Ces volumes de différentes dimensions permettent d'introduire des quantités connues d'hydrogène. La pression est mesurée par deux manomètres à lame couvrant la gamme de 1 à 100 atm.

La mesure s'effectue de la façon suivante :

- . Le vide est réalisé dans l'enceinte contenant l'échantillon (V_{ech})
- . Un des volumes et les canalisations (volume total V_o) qui le relie à V_{ech} sont remplis d'hydrogène à une pression P_o d'environ 80 atm.
- . Ce volume est détendu dans V_{ech} .

Au bout d'un temps très variable (quelques minutes à quelques jours), l'absorption d'hydrogène se manifeste par une brusque chute de pression (pression finale P_1) dans le volume total $V_o + V_{ech}$. On obtient alors directement la composition x de l'échantillon par :

$$x_p = \frac{2}{R T M_{ech}} (P_o V_o - P_1 (V_o + V_{ech}))$$

où M_{ech} est la masse molaire de RFe_2

R est la constante des gaz parfaits

M est la masse de l'échantillon avant l'hydrogénation

$$V_o = 15.53 \text{ cm}^3$$

$$V_{ech} = 47.68 \text{ cm}^3 - v \quad \text{où } v \text{ est le volume de l'échantillon lui-même.}$$

La précision d'une telle mesure par différence est assez mauvaise :

$$\Delta V = 1 \text{ cm}^3, \Delta P = 0.5 \text{ atm} \Rightarrow \Delta x/x \sim 20 \%$$

3.3.2.2. La thermobalance à circulation d'hydrogène (figure 3.7)

Cet appareil permet en chauffant sous vide ou sous une atmosphère de H_2 de désorber totalement ou partiellement un échantillon chargé par la méthode précédente. On enregistre pendant la désorption la perte de masse de l'échantillon. Connaissant la composition initiale et la perte de masse Δm , on obtient facilement la composition finale par la formule :

$$x_m = x_{\max} - \frac{\Delta m}{M_{\text{ech}} - \Delta m}$$

où M_{ech} est la masse de l'échantillon de départ (chargé)

$x_{\max}$ est la composition de l'échantillon de départ.

En particulier si l'échantillon est complètement désorbé, on doit pouvoir retrouver la composition d'origine en faisant $x_m = 0$.

L'appareil de mesure est constitué d'une balance à bobines de compensation fournissant une tension proportionnelle à la différence de masse (échantillon - tare). Le fléau de la balance soutient deux tiges au bout desquelles sont accrochés l'échantillon et la tare. Une pompe primaire et une pompe à diffusion permettent d'atteindre un bon vide ($\sim 10^{-4}$ Torr) dans l'enceinte. Un four, refroidi par une circulation d'eau, est commandé par une régulation électronique qui permet d'obtenir une montée et une descente en température linéaire et à la vitesse désirée. Le vide est contrôlé par deux jauges à décharge.

Suite à l'impossibilité d'obtenir des hydrures monophasés par désorption sous vide, une circulation d'hydrogène a été installée. L'hydrogène provenant de la bouteille traverse successivement deux détendeurs amenant sa pression au voisinage de 1 atmosphère ; il est conduit vers un dessiccateur (P_2O_5) et un purificateur (MgH_2 chauffé à $300^\circ C$), afin d'appauvrir sa teneur en eau et en oxygène. Puis il est amené par un capillaire jusqu'à l'enceinte de la thermobalance. Enfin, il est évacué au dehors par une conduite de plus gros diamètre branchée au bas du tube contenant l'échantillon. Un bulle-à-bulle permet de contrôler visuellement le débit d'hydrogène.

3.3.2.3. Le banc d'hydrogénation basse pression

L'ensemble est constitué (figure 3.8) d'une rampe en verre sur laquelle sont connectés deux manomètres haute précision Wallace et Tiernan couvrant la gamme 0.1 Torr à 900 Torr . Une pompe secondaire permet d'atteindre un très bon vide (10^{-6} à 10^{-7} Torr). L'échantillon à hydrurer est placé directement au fond d'un tube en silice vertical et relié à la rampe. A l'aide d'une jonction verre-métal, un thermocouple plonge au fond du tube et est en contact direct avec l'échantillon.

Le chauffage est réalisé par un enroulement de thermocoax alimenté par un variac et pouvant atteindre une température de 1000°C en quelques minutes. S'il est nécessaire d'obtenir une montée en température régulière et surtout une température homogène, un four peut être enfilé directement sur le tube en silice.

manomètres haute précision

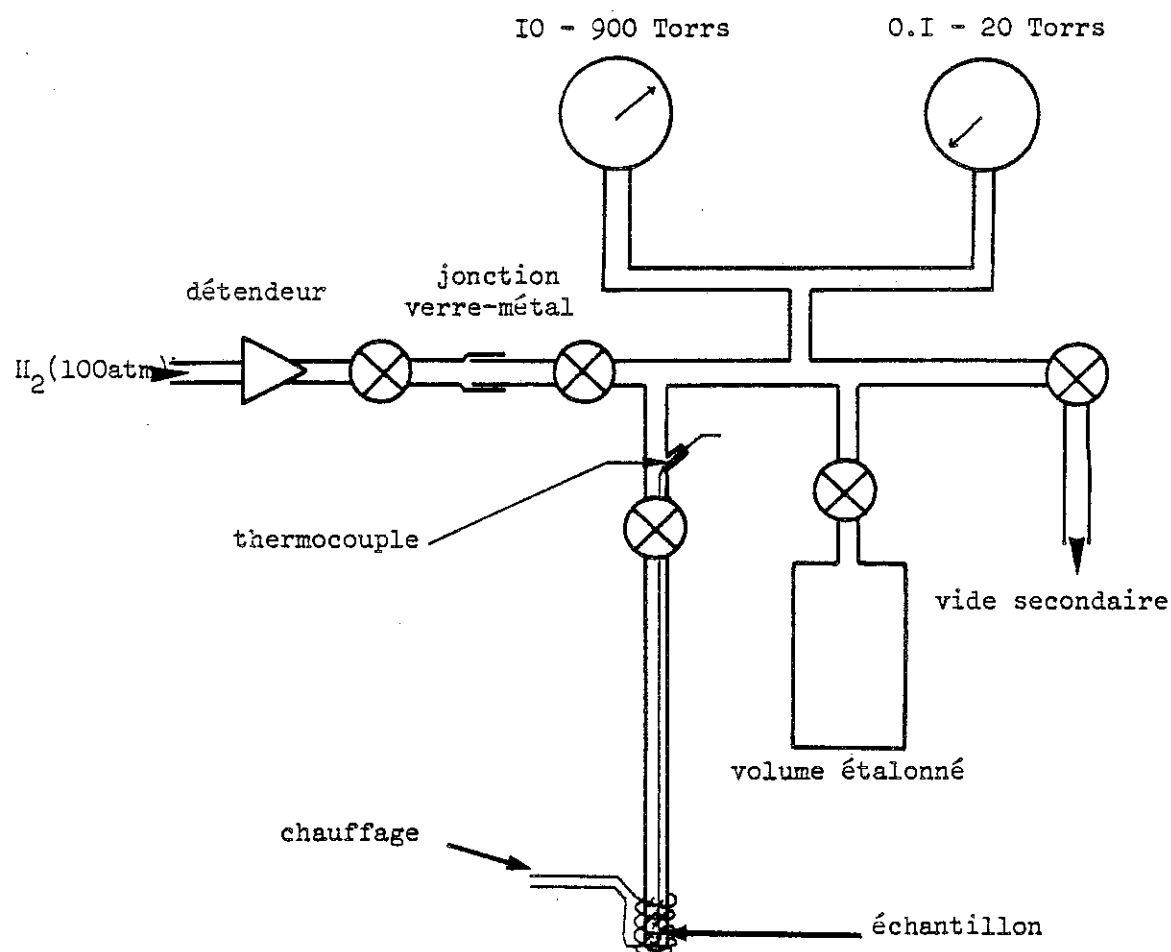


Figure 3. 8 Banc d'hydrogénation basse pression

La procédure suivie est simple ; l'échantillon est placé dans le tube en silice, le vide est réalisé dans l'enceinte totale puis l'échantillon est isolé du reste de l'enceinte. On introduit alors dans la rampe (V_0) une pression connue P_0 d'hydrogène, puis on détend ce volume dans le tube contenant l'échantillon (V_{ech}). La pression P_1 mesurée à l'équilibre fournit la composition de l'échantillon par la même formule que pour la bombe haute pression.

Le fait qu'ici la gamme des pressions contrôlables corresponde à la gamme des pressions d'équilibre des RFe_2H_x permet de réaliser directement les échantillons aux compositions voulues par absorption et d'obtenir les pressions et les températures de l'équilibre thermodynamique. Si on connaît la pression d'équilibre à la température T d'une composition x donnée, on peut l'obtenir directement en détendant un volume V_0 à la pression convenable dans l'enceinte de l'échantillon.

Dans tous les cas, quelle que soit la procédure suivie ou l'installation utilisée, la structure des composés obtenus est vérifiée par la diffraction des rayons X en chambre à focalisation.

3.3.3. Caractérisation des hydrures $ErFe_{2-x}H_x$

Remarques générales sur les échantillons et leur préparation
(tableau 4).

Les caractéristiques des échantillons obtenus sont résumés dans le tableau 3.4. Trois remarques sont à faire à la lecture de ce tableau :

Les faibles compositions ($0 < x < 1,2$) correspondent en gros au premier plateau de la courbe $P(x)$ et les hydrures obtenus sont donc diphasés. Faute de temps, nous n'avons pu suivre l'évolution relative des phases α et β dans cette zone et il subsiste un doute sur la véritable structure de l'échantillon n° 1 ($x = 1.14$) (grains monophasés ou diphasés).

n°	x_p ou $x(a_o)$	$P_{eq.} (T_{eq.})$ Torr (K)	Structure	a_o (Å)	$\Delta a/a_o$ (%)
1	1.13	5.3 (110)	2 x C15	7.309 et 7.588	+ 0.4 4.2
2	1.45		1 x C15	7.574	4
3	1.49	20 (130)	1 x C15	7.581	4.1
4	1.60		1 x C15	7.59	4.3
5	1.69	19.3 (100)	1 x C15	7.615	4.6
6	1.84		1 x C15	7.621	4.7
7	1.90		1 x C15	7.633	4.8
8	2.61	146 (80)	1 x C15	7.733	6.2
9	2.97	450 (85)	1 x C15	7.77	6.7
10	3.20	473 (85)	Rhomb.	7.838 $\alpha=91^\circ 223$	7.7
11	3.29	474 (65)	Rhomb.	7.838 $\alpha=91^\circ 223$	7.7
12	3.60		1 x C15	7.886	8.3

TABLEAU 3.4 ECHANTILLONS CARACTERISES DE $ErFe_2H_x$

Aux fortes concentrations en hydrogène, les différentes charges effectuées sur ErFe_2 (une trentaine) sous diverses conditions, ont montré l'apparition d'une phase C15 à distorsion rhomboédrique dès que $\Delta a/a_0$ est supérieure à 7,5 %. Une seule fois, nous avons obtenu dans le four haute pression, sous une pression plus modérée, un hydrure présentant un très grand paramètre ($\Delta a/a_0 = + 8,3 \%$), mais néanmoins cubique. Buschow et al. ⁽³⁾ mentionnent la préparation d'un échantillon cubique pour un paramètre voisin. Aux conditions ambiantes, cette structure est probablement métastable par rapport à la distorsion rhomboédrique habituellement observée.

La granulométrie de certains échantillons a été étudiée. L'effet du nombre de cycles absorption-désorption sur la taille des grains a été observé ⁽¹¹⁾. Dès le deuxième cycle la dimension des grains peut atteindre le micron (les dimensions observées étant par ailleurs très diverses).

Indexation des structures

Les raies de diffraction X des hydrures sont de deux à trois fois plus larges que celles du cristal non dilaté. Une indexation est néanmoins toujours possible lorsque la structure reste cubique (ou rhomboédrique).

Aux fortes compositions, le spectre de diffraction X est invariablement le même. Il peut s'indexer en supposant que la structure C15 est légèrement déformée en rhomboèdre selon un de ses axes ternaires. En effet, le passage d'une structure cubique à la même structure déformée en rhomboèdre doit faire apparaître de nouvelles raies de diffraction car les indices de Miller hkl , $\bar{h}kl$, $h\bar{k}l$ ne sont plus équivalents pour cette structure. De la relation $a_0^2/d^2 = h^2 + k^2 + \ell^2$ correspondant au système cubique on passe à :

$$\frac{a_0^2}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + \ell^2) \sin^2 \alpha + 2 \cos \alpha (\cos \alpha - 1) (hk + k\ell + \ell h)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}$$

correspondant au système rhomboédrique. Toutes les raies hkl de la structure cubique apparaissent décomposées. L'affinement des paramè-

mètres de maille par une méthode de moindres carrés a été effectuée à l'ordinateur et a fourni les paramètres suivants :

$$a_o = 7.838 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91^\circ 223$$

Sur les spectres de diffraction X, un certain nombre de raies existaient en plus de celles précédemment indexées. La plupart de ces raies sont "anormales", c'est-à-dire qu'elles sont soit trop fines, soit trop larges pour un spectre d'hydruure, qu'elles n'apparaissent pas sur tous les clichés de même structure ou bien qu'elles existaient déjà dans l'alliage. Néanmoins, on pouvait se demander si la structure n'était pas en fait hexagonale ; les raies additionnelles devant alors s'indexer dans cette structure et vérifier $-h + k + l = 3n$.

A partir des paramètres affinés, le listage des θ et hkl exprimés dans le système hexagonal n'a pas permis d'indexer ces raies additionnelles de façon précise. De plus, les éventuelles indexations possibles ne peuvent correspondre à des conditions spéciales d'un groupe d'espace hexagonal.

Compte tenu des conditions d'extinction des raies observées et de la position connue des atomes, le groupe d'espace le plus probable semble être $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5 , n° 166). Celui-ci ne possède pas de conditions d'extinctions, celles observées ne seraient qu'apparentes et proviendraient du fait que α est très proche de $\pi/2$. D'après Dwight et al. (121), ce groupe est aussi celui de $TbFe_2$ déformé par magnétostriktion.

La courbe $a_o(x)$: remarques et conséquences (figure 3.9 et tableau 3.4)

Les échantillons qui ont servi à réaliser cette courbe sont ceux pour lesquels a_o et x ont été déterminés indépendamment (au banc d'hydrogénation basse pression). On peut constater le remarquable alignement des points expérimentaux pour $x > 1$. Les couples (a_o, x) de Viccaro et al. (86) et de Fish et al. (83) se placent, eux aussi, sur la droite obtenue. Cet alignement constitue la preuve que nos échantillons sont correctement caractérisés, et que, de plus, les compositions

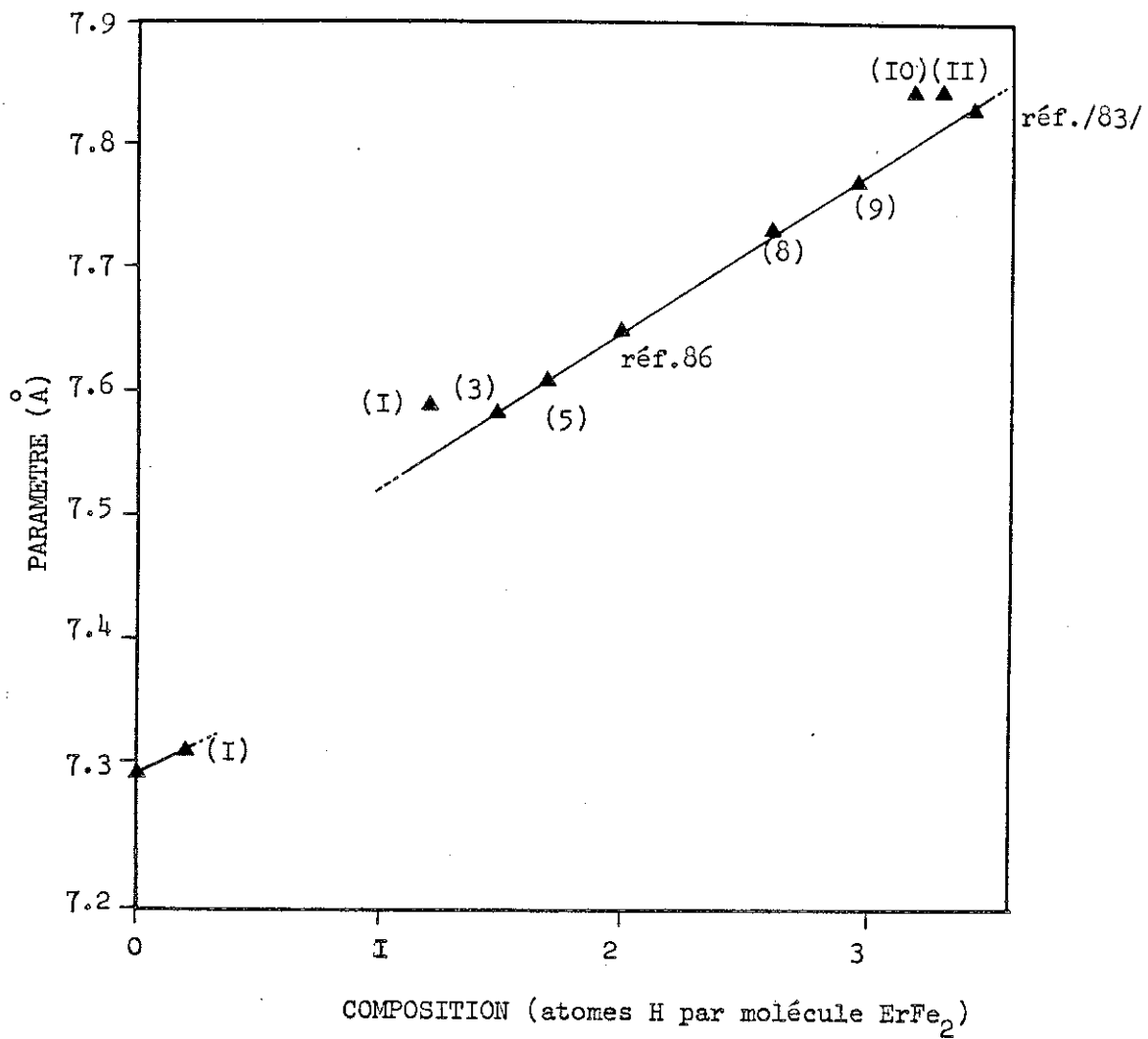


Figure 3.9 Courbe paramètre-composition pour ErFe₂H_x
 (les chiffres entre parenthèses sont les numéros
 des échantillons)

$x < 3$ sont stables à l'air (les clichés X étant réalisés aux conditions ambiantes). Enfin, les compositions des hydrures réalisées sur le banc haute pression (où la mesure de x est imprécise) ont été déterminées à partir de cette courbe.

L'examen de celle-ci amène les commentaires suivants :

1. Les hydrures ErFe_2H_x de forte composition à structure rhomboédrique ont, au plus, la composition 3.5. Les phases à $x > 3.5$ ne sont pas stables à l'air car les compositions mesurées sous H_2 sont moins corrélées à a_0 pour les fortes compositions. On doit noter que la phase à distorsion rhomboédrique peut peut-être contenir plus d'hydrogène moyennant, non pas une augmentation de a_0 , mais de α : Viccaro et al. ⁽⁷⁹⁾ obtiennent $a_0 = 7.82 \text{ \AA}$ et $\alpha = 93^\circ 5$ pour $\text{ErFe}_2\text{H}_{4.12}$; leur angle est nettement plus grand que le nôtre ($\alpha = 91^\circ 22$).
2. L'hypothèse usuelle selon laquelle on peut tabler sur un accroissement quasi linéaire du paramètre a_0 à partir de $x = 0$ est fausse ici : l'accroissement est en effet approximativement linéaire pour $1 < x < 3.5$ mais la droite ne passe pas par zéro. Pour $x > 1$, l'accroissement en volume est de $3.22 \text{ \AA}^3/\text{H}$, ce qui est assez voisin des $2.9 \text{ \AA}^3/\text{H}$ souvent évoqués dans les hydrures de métaux et d'inter-métalliques ⁽¹⁵⁾.
3. Les deux points correspondant à l'échantillon n° 1 diphasé sont placés dans l'hypothèse où le faible paramètre correspond à la phase α saturée ($x_{\text{sat}}(\alpha) = 0.2$) et le fort paramètre, à la composition de la phase β en fin de plateau $\alpha \rightarrow \beta$ ($x(\beta) = 1.2$). Ces valeurs sont tirées des isothermes (P, x) de ErFe_2H_x dans ⁽¹¹¹⁾. On comprend maintenant la difficulté à obtenir des hydrures de paramètre inférieur à $7.55 \text{ \AA}$ car il n'existe probablement pas de phase définie correspondant à cet intervalle.

3.3.4. Caractérisation des hydrures $TbFe_2H_x$

Ceux-ci ont tous, sauf les n° 3 et n° 4, été réalisés à l'aide du montage basse pression.

Indexation des structures

Les clichés de diffraction des hydrures $TbFe_2H_x$ ne sont, en général, pas aussi net que ceux de $ErFe_2H_x$. Il est possible que l'hydruire soit partiellement décomposé. Tous les échantillons, sauf les n° 1 et n° 10, ne présentent de phases secondaires qu'en très faible intensité.

Les clichés des échantillons à forte composition sont très semblables à ceux de $ErFe_2H_x$ présentant une distorsion rhomboédrique. Concernant la structure de cette phase, on peut faire exactement les mêmes remarques que pour $ErFe_2H_x$. L'affinement de la maille à l'ordinateur a convergé vers les paramètres :

$$a_0 = 7.933 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91^\circ 306$$

En essayant de recycler un échantillon $TbFe_2H_x$ qui était en fait déjà décomposé, on a accentué cette décomposition et obtenu finalement un spectre X à raies suffisamment fines pour pouvoir être indexé. On a alors pu identifier une phase CFC de paramètre $a = 5.24 \text{ \AA}$, attribuée pratiquement sans équivoque à TbH_2 (YH_2 est CFC avec $a = 5.205 \text{ \AA}^{(118)}$), ainsi que la raie très intense (110) du Fer- α de paramètre $a = 2.866 \text{ \AA}$.

Remarques sur la courbe $a_0(x)$ (tableau 3.5 et figure 3.10)

Le même phénomène se produit aux basses compositions : l'échantillon n° 1 est diphasé et les compositions des phases α et β ont été supposées les mêmes que pour $ErFe_2H_x$ (on ne connaît pas les isothermes (P, x) de $TbFe_2H_x$).

Le faible nombre de points (a_0, x) ne permet pas de tracer la courbe avec une grande précision. Néanmoins, l'accroissement de a_0

n°	x_p ou $x(a_o)$	$P_{eq.} (T_{eq})$ Torr (K)	Structure	a_o	$\Delta a/a_o (\%)$
1	0.76	5.2 (145)	2 x C15	7.361 et 7.654	0.2 et 4.2
2	1.67	5.7 (90)	1 x C15 + légère ϕ	7.733	5.2
3	2.12		1 x C15 + légère ϕ	7.860	7
4	2.21		3 x C15 dont la plus intense $\rightarrow$	7.894	7.4
5	2.21	139 (80)	1 x C15	7.894	7.4
6	2.65	198 (25)	Rhomb.	7.933 $\alpha=91^\circ 306$	7.9
7	3.4	63 (100)	Rhomb.	idem	idem
8	3.47	142 (20)	Rhomb.	idem	idem
9	3.63	156 (20)	Rhomb.	idem	idem
10	0.955	42 (25)	$TbH_x \rightarrow$ $2Fe-\alpha \rightarrow$	$a_o = 5.24$ $a_o = 2.866$	

TABLEAU 3.5. ECHANTILLONS CARACTERISES DE $TbFe_2H_x$

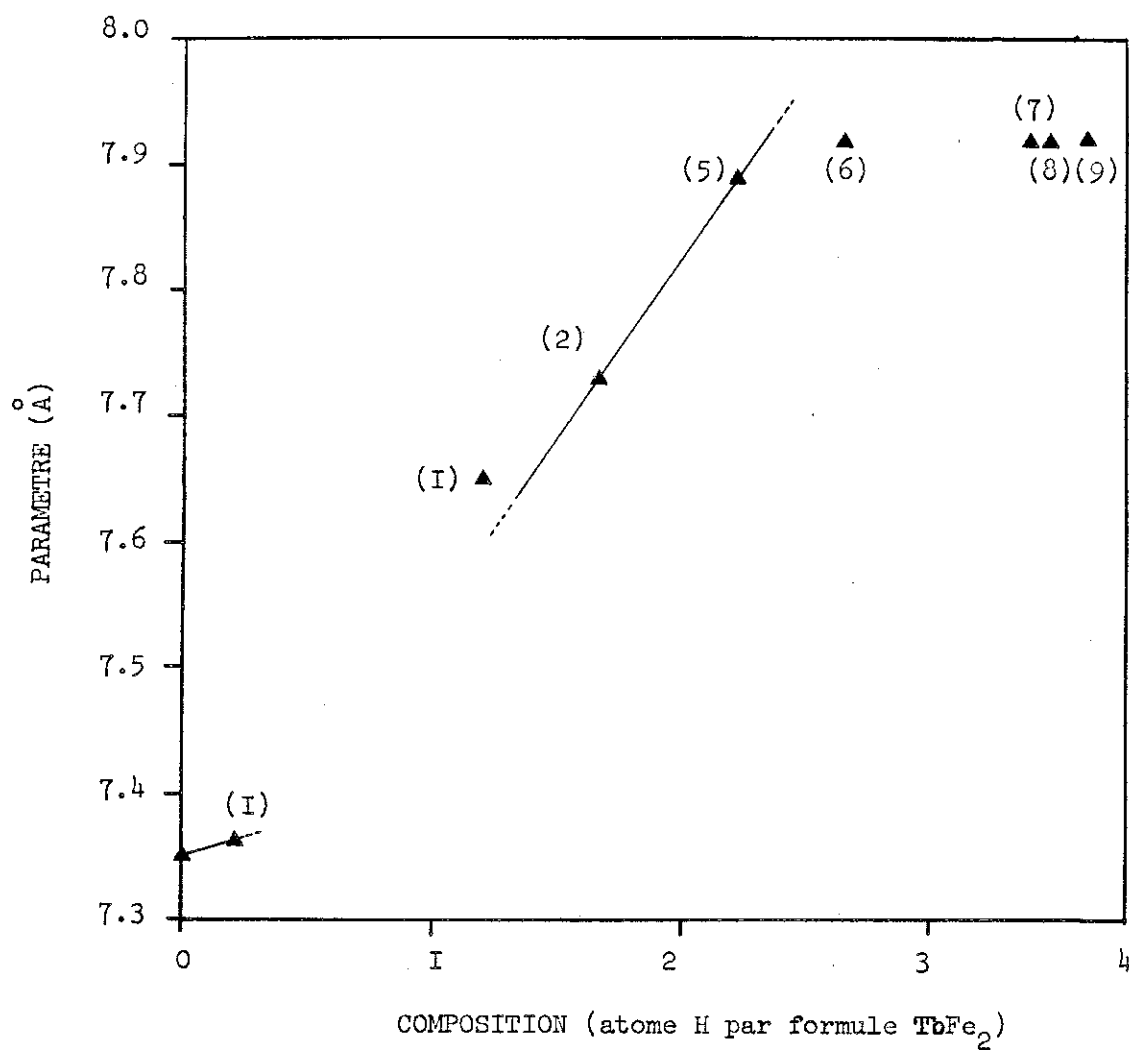


Figure 3.10 Courbe paramètre-composition pour TbFe_2H_x

(les chiffres entre parenthèses sont les numéros des échantillons)

avec x , beaucoup plus rapide que pour ErFe_2H_x (deux fois plus), est corrélé avec l'apparition de la structure rhomboédrique pour des compositions plus faibles (rh. à partir de $x = 2.5$) ; celle-ci se produit approximativement pour le même accroissement de paramètres ($\sim + 7.5 \%$).

La diversité des compositions mesurées sous H_2 pour la même structure rhomboédrique déterminée à l'air, montre, comme dans ErFe_2H_x , l'instabilité aux conditions ambiantes des fortes compositions (mais ici pour $x > 2.5$).

3.3.5. Position et symétries probables des atomes R et Fe dans l'hydrure à distorsion rhomboédrique

L'alliage TbFe_2 est connu pour être très magnétostrictif. Cette magnétostriction se traduit par une distorsion rhomboédrique de la maille C15. Dwight et al. ⁽¹²¹⁾ ont étudié aux rayons X cette phase et ont précisé le groupe d'espace $\bar{R}3m$, ainsi que les positions spéciales occupées dans celui-ci, par la Terre Rare et le Fer. L'analyse aux rayons X de nos hydrures à distorsion rhomboédrique a suggéré aussi la possibilité du groupe d'espace $\bar{R}3m$. Dans cette hypothèse, on reproduit, ici, la position des atomes et leur symétrie dans la maille :

Atome	Position spéciale	symétrie ponctuelle	coordonnées
R	2c	3m	xxx, $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ ($x=1,8$)
Fe	1b	$\bar{3}m$	1/2, 1/2, 1/2
Fe	3e	2/m	0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0.

Dans cette maille, l'origine (1a, $\bar{3}m$) est inoccupée ; elle contient deux molécules RFe_2 et est quatre fois plus petite que la maille C15. Dans la phase strictement cubique, ce rhomboèdre est défini par l'angle $\alpha=60^\circ$ et le côté $a = 2x d_{\text{Fe-Fe}}$. Les paramètres mesurées par Dwight et al. sont (pour TbFe_2) :

$$a = 5.207 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 89^\circ 43'$$

où α est nettement plus proche de $\pi/2$ que dans l'hydrure et surtout il correspond à une extension du cube le long de l'axe ternaire conservé, et non à une compression, comme dans le cas de l'hydrure ($\alpha > \pi/2$).

On note aussi que la terre rare n'est plus en symétrie cubique, mais qu'elle n'occupe toujours qu'une seule position ; que les atomes de Fer occupent maintenant deux positions distinctes dans la proportion 1/3.

3.4. Méthode d'analyse géométrique de la localisation de H : adaptation du modèle de Westlake aux RFe_2H_x

3.4.1 Introduction

Les sites interstitiels disponibles dans la phase C15 sont au nombre de 17 par molécule AB_2 (1 site B_4 , 4 sites AB_3 et 12 sites A_2B_2). La concentration maximum connue dans une phase C15 est de 7 par molécule ($ThZr_2H_7$ ⁽¹²²⁾), mais elle dépasse en général rarement 4.5. Cette limite supérieure dans les concentrations maximales en hydrogène doit se traduire par une interaction effective H-H, répulsive au-delà d'une concentration limite.

Des arguments basés sur des calculs de structure de bande ^{(13) (99)} ⁽¹²³⁾ de Switendick et de nombreuses mesures ⁽⁹³⁾ ont suggéré l'existence d'une corrélation à courte distance des atomes d'hydrogène dans les hydrures. Celle-ci se traduit par une distance minimale H-H de 2.2 $\text{\AA}$ assez constante d'un hydrure à l'autre.

L'accroissement relatif du volume de la maille par atome H a été trouvé, lui aussi, relativement constant ($\Delta V \sim 2.9 \text{ \AA}^3/\text{H}$), que ce soit pour les hydrures de métaux ou des intermétalliques ^{(93) (17)}. Les hydrures des éléments du groupe III_A , et, en particulier les Terres-Rares sont en général à mettre à part dans ces considérations.

Par ailleurs, les considérations thermodynamiques de Jacob et Shaltiel (108) (109) (§ 3.1.2.) montrent que les sites B_4 , AB_3 et A_2B_2 ne contribuent pas de la même façon à l'enthalpie de formation de l'hydrure. Ceci a été confirmé expérimentalement par diverses études de diffraction de neutrons ; en particulier celles sur ZrV_2D_x et $ZrCr_2D_x$ qui montrent l'occupation préférentielle des sites A_2B_2 , les sites AB_3 n'étant occupés qu'aux fortes compositions et les sites B_4 jamais.

Ces différences d'affinité entre différents sites pour l'hydrogène peuvent se retrouver dans les différentes affinités des éléments constituants pour l'hydrogène. Dans les RFe_2 , on pourra suspecter alors l'occupation des sites R_2Fe_2 , RFe_3 et la faible probabilité des sites Fe_4 .

Indépendamment de ces considérations qui reflètent les différentes structures électroniques des éléments constituant l'alliage, il a souvent (mais pas toujours) été constaté que l'hydrogène se plaçait dans les sites de volume offert le plus grand (11) (104). Ce volume est caractérisé par le rayon de la plus grande sphère tangente aux sphères des atomes environnant le site d'insertion. Les sphères atomiques ont habituellement le rayon atomique de l'élément. Dans les métaux, on a pu constater (93), que, lorsque les rayons des sites d'insertion définis précédemment étaient inférieurs à 0.4 Å, les sites correspondants étaient rarement occupés.

Différentes tentatives d'interprétation géométrique de l'occupation par l'hydrogène

Schoemaker et al. (122) font l'hypothèse que deux sites tétraédriques ayant une face commune ne peuvent être simultanément occupés par l'hydrogène. Appliquée aux structures des phases de Laves AB_2 , cette hypothèse ramène la composition maximale à 6H par molécule AB_2 . De plus, la plupart des configurations de sites donnant cette composition ne fait intervenir que les sites AB_3 et A_2B_2 .

Magee et al. (107) obtiennent également un maximum de 6H par formule en considérant la taille des sites d'insertion et les agglomérats (cluster) de différents sites à l'intérieur de la maille. Ces 6 H sont obtenus en ne remplissant que 3 des 6 sites A_2B_2 d'une face hexagonale d'un polyèdre de Friauf (chapitre 1).

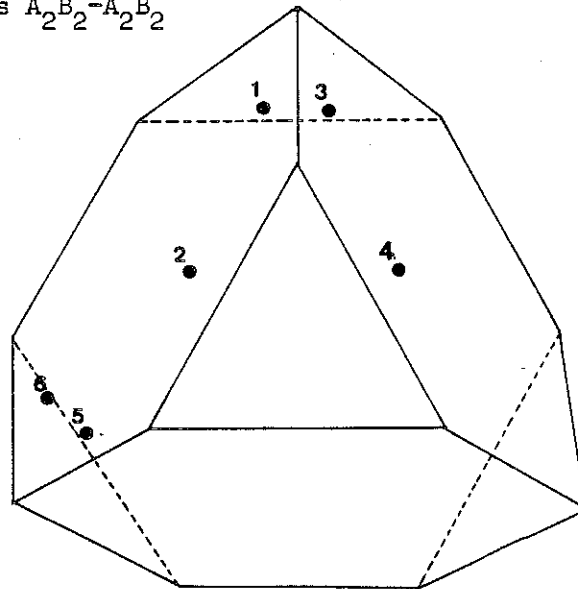
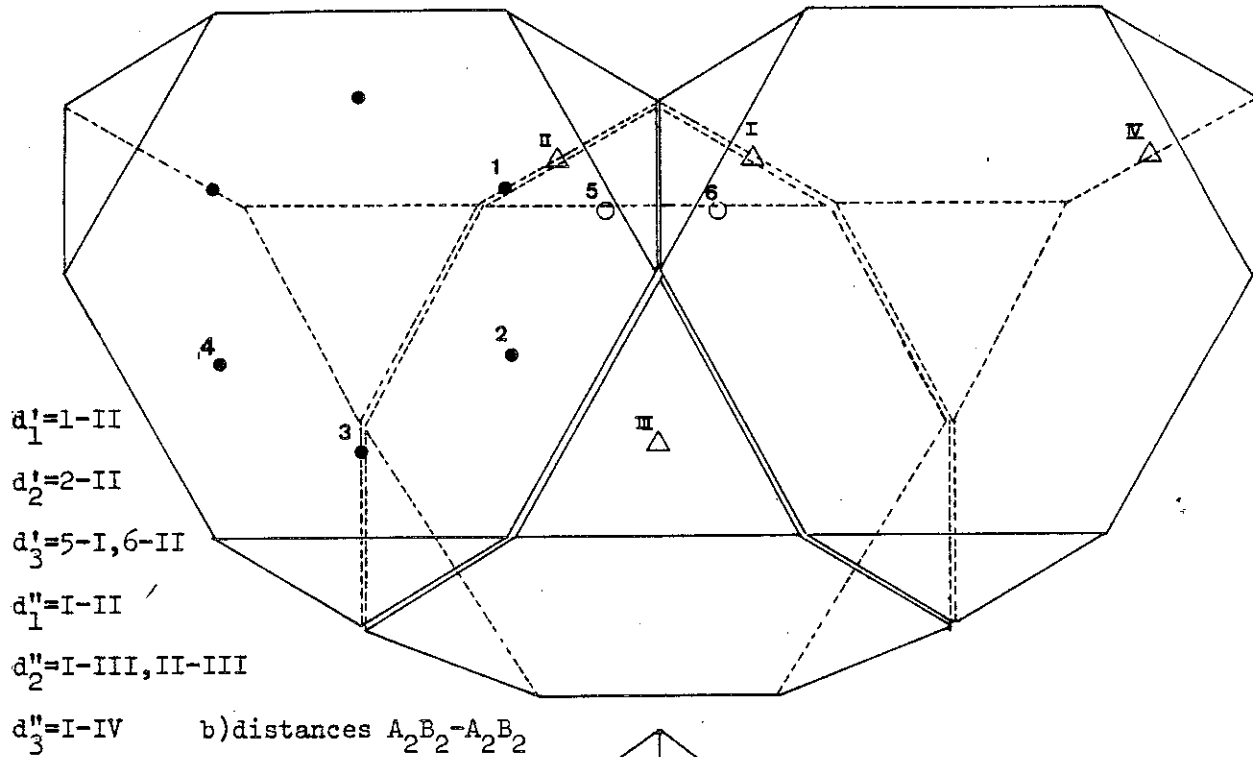
Westlake (15) (16) considérant la généralité des critères $d_{H-H}^{min} = 2.1 \text{ \AA}$ et $R_{site}^{min} = 0.4 \text{ \AA}$, ainsi que de l'augmentation de volume par H, $\Delta V = 2.9 \text{ \AA}^3/\text{H}$, est capable de retrouver la composition et les sites occupés pour un grand nombre d'hydrures de formule générale AB_2H_x et AB_5H_x ($TiCr_2$, $ZrTi_2$, ZrV_2 , $ZrCr_2$, $ZrFe_2$, HfV_2 , TaV_2 , $ZrMn_2$, $ZrMn_2$, $ErMn_2$, $LaNi_4Al$ et $LaNi_4Mn$).

Nous avons tenté d'appliquer l'analyse de Westlake aux RFe_2H_x . Bien que les hydrures terres rares soient un peu à part, les RFe_2H_x semblent se comporter de façon analogue aux composés étudiés par Westlake. En effet, bien que les enthalpies de formation ne peuvent être prédites par la théorie de Miedema, les tendances suggérées par l'analyse de Shaltiel, les augmentations de volume par H ($\sim 3.22 \text{ \AA}^3/\text{H}$) et les compositions maximales observées sont voisins de celles des composés analysés par Westlake. D'autre part, ayant obtenu expérimentalement la courbe $a_0(x)$, nous avons un avantage par rapport à Westlake qui est obligé de la déduire de l'hypothèse $\Delta V = 2.9 \text{ \AA}^3/\text{H}$. Par contre, nous ne disposons pas à notre connaissance d'étude de diffraction nucléaire de neutrons pouvant confirmer la répartition des sites interstitiels occupés déduite de ce modèle.

3.4.2. Description de la méthode

Il s'agit de calculer en premier lieu le rayon des sphères d'insertion de chacun des sites, Fe_4 , RFe_3 et R_2Fe_2 en fonction de l'accroissement du paramètre de réseau ; puis, à l'aide de la relation expérimentale $a_0(x)$, d'exprimer cet accroissement en fonction de x. Ayant choisi de façon convenable les rayons des atomes (qui sont fixés pendant la dilatation du réseau), on peut, à partir du critère $R_{site} > 0.4 \text{ \AA}$, décider quelle est la succession des sites autorisés lorsque le paramètre s'accroît.

- Site A_2B_2 en avant
 ○ Site A_2B_2 en arrière } en chiffres arabes
 △ Site AB_3 intérieurs aux polyèdres, en chiffres romains
 a) distances $A_2B_2-AB_3$ et AB_3-AB_3



- $d_1=1-2$
 $d_2=1-3$
 $d_3=2-4$
 $d_4=2-3$
 $d_5=1-5$
 $d_6=1-6$

Figure 3.II Situation relative des sites interstitiels A_2B_2 et AB_3 en phase CI5

D'autre part, connaissant la position du centre de la sphère d'insertion de chacun des sites, on peut calculer toute une série de distances site-site en fonction de la composition. A partir du critère $d_{H-H} > 2.1 \text{ \AA}$, l'analyse de ces courbes fournit, pour chacune des compositions mesurées, une liste de combinaisons de sites possibles pour l'hydrogène.

Pour être cohérent, ces sites autorisés correspondant à un x donné doivent redonner le même x lorsqu'on les utilise pour remplir le cristal d'hydrogène. En ce qui nous concerne, nous utiliserons ce modèle non seulement pour retrouver les compositions et les fractions occupées de chacun des sites, mais aussi pour décrire l'ordre à courte distance des atomes d'hydrogène autour de la terre rare.

Tous les calculs ont été effectués géométriquement sans faire appel aux coordonnées des atomes dans la maille (c'est-à-dire à partir d'expressions analytiques des distances)*. Les rayons des sphères d'insertion ont été calculés en s'appuyant sur la symétrie particulière de chacun des tétraèdres. Les distances site-site ont été obtenues grâce à l'analyse visuelle de 5 polyèdres de Friauf et on a vérifié qu'elles étaient bien compatibles avec celles calculées numériquement par Westlake (15).

La position des sites R_2Fe_2 et RFe_3 les uns par rapport aux autres est indiquée sur la figure 3.11. La distance de ces sites aux sites Fe_4 , très peu probables du point de vue taille et des $\Delta H'$ de Shaltiel, n'a pas été étudiée. Seule la distance Fe_4-Fe_4 , très grande (= distance $R-R$), a été calculée à titre indicatif.

Remarques sur le choix des rayons des sphères associées aux atomes

Les rayons utilisés par Westlake sont des rayons atomiques tirés de la compilation de Teatum et al. (6). Si on utilise ces rayons dans les RFe_2 on constate que les sphères atomiques se recouvrent beaucoup et que, pour $ErFe_2H_x$, aucun site n'est autorisé avant $x = 2.1$! (figure 3.12).

* Les expressions correspondantes et les résultats numériques sont reportés en annexe.

RFe ₂	(a) R _{at} (R) Å	d _{R-R/2} Å	(a) R _{at} (Fe) Å	d _{Fe-Fe/2} Å	(b) AB ₂	(a) R _{at} (A) Å	d _{A-A/2} Å	(a) R _{at} (B) Å	d _{B-B/2} Å
SmFe ₂	1.802	1.606	1.274	1.311	ZrFe ₂	1.602	1.530	1.274	1.248
GdFe ₂	1.801	1.601	1.274	1.307	ZrCo ₂	1.602	1.506	1.252	1.230
TbFe ₂	1.783	1.590	1.274	1.298	ZrV ₂	1.602	1.611	1.346	1.315
DyFe ₂	1.775	1.586	1.274	1.295	ZrCr ₂	1.602	1.563	1.282	1.276
HoFe ₂	1.767	1.580	1.274	1.290	ZrTi ₂	1.602	1.773	1.462	1.448
ErFe ₂	1.758	1.576	1.274	1.287	TiCr ₂	1.462	1.502	1.282	1.227
TmFe ₂	1.747	1.569	1.274	1.281	HfV ₂	1.580	1.595	1.346	1.303
LuFe ₂	1.735	1.563	1.274	1.276	TaV ₂	1.467	1.550	1.346	1.265

(a) réf. (6) ; (b) réf. (15)

TABLEAU 3.6. COMPARAISON DES RFe₂ AVEC LES AB₂ ETUDIÉS PAR WESTLAKE

On peut comparer alors les rayons atomiques et les demi-distances interatomiques des composés étudiés par Westlake avec ceux des RFe_2 (tableau 3.6). On voit alors, dans le cas des composés de Westlake, que ces deux longueurs sont assez voisines, contrairement au cas des RFe_2 . Ceci est à rapprocher du fait que la condition d'empilement idéal, $R(A)/R(B) = 1.225$ des phases de Laves, est beaucoup mieux vérifiée dans ces composés que dans les RFe_2 ; ceci a pour conséquence une forte compression de la Terre Rare dans les RFe_2 par rapport à son rayon atomique (les RFe_2 , avec $R = Nd, Pr$ à gros rayon ne sont synthétisables que sous haute pression ⁽⁷⁾). Ces arguments montrent que, dans le cas des RFe_2 , le choix des rayons définis par $R(X) = d_{X-X}/2$ est mieux adapté au problème.

Les indices numériques dans les notations des distances site-site ne correspondent à l'ordre croissant des distances que lorsqu'on choisit les rayons demi-distance. Il vaut mieux les considérer comme caractéristiques des couples de sites portés sur la figure 3.11.

NOTATIONS $\left\{ \begin{array}{l} \text{Les distances } R_2Fe_2-R_2Fe_2 \text{ sont notées } d_n \text{ (n = 1 à 6)} \\ \text{Les distances } R_2Fe_2-RFe_3 \text{ sont notées } d'_n \text{ (n = 1 à 3)} \\ \text{Les distances } RFe_3-RFe_3 \text{ sont notées } d''_n \text{ (n = 1 à 3)} \end{array} \right.$

RFe_2	$a_o(x=0)(\text{\AA})$	$R_{at}(R)(\text{\AA})$	$R_{at}(Fe)(\text{\AA})$	$R(R)=d_{R-R}/2(\text{\AA})$	$R(Fe)=d_{Fe-Fe}/2(\text{\AA})$
ErFe ₂	7.292	1.758	1.274	1.579	1.289
TbFe ₂	7.355	1.783	1.274	1.592	1.300

(a) réf. (6)

N.B. Nous avons utilisé nos propres mesures de a_o et non celles, légèrement différentes, de la littérature. La concentration exacte de R par rapport à Fe au moment de la cristallisation de l'alliage peut jouer sur le paramètre (119)(120).

TABLEAU 3.7 DONNEES POUR LE CALCUL DES DISTANCES

3.4.3. Application à $\text{ErFe}_2\text{H}_{2-x}$

La figure 3.12 montre immédiatement que le calcul des rayons d'insertion effectué à l'aide des rayons atomiques des éléments donne un résultat absurde ; le premier site autorisé est le site ErFe_3 à partir de la composition $x = 2$. Le choix des rayons pour les sphères atomiques doit tenir compte de la forte compression de la Terre Rare dans les RFe_2 . Nous avons donc utilisé pour le calcul le rayon des sphères atomiques supposées en contact tangent ($R(\text{Er}) = D(\text{Er-Er})/2$ et $R(\text{Fe}) = D(\text{Fe-Fe})/2$) ; ceci produit une différence majeure surtout pour la Terre Rare.

Le tableau 3.8 donne les valeurs seuils déduites des droites des figures 3.14 et 3.15 et de la courbe expérimentale $a_0(x)$ (fig. 3.9). On peut constater d'abord que les sites Fe_4 , très petits, sont interdits jusqu'à $x = 3.2$, c'est-à-dire pour pratiquement toute la série des hydrures obtenue : compte tenu de leur très faible probabilité d'occupation du point de vue thermodynamique (§ 3.1.2.), de leur petit nombre (1 par formule), on les négligera complètement dans la discussion qui suit.

On peut alors classer les échantillons du tableau 3.4 en fonction du type de site autorisé et de leur distance minimale d'approche :

Intervalle de composition	Couples de sites autorisés	échantillons correspondants
$x < 0.5$	Phase α	
$0.5 < x < 1$	$(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{Er}_2\text{Fe}_2)_6$	1, 2, 3, 4 et 5
$1 < x < 1.8$	$(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{Er}_2\text{Fe}_2)_6$ $(\text{ErFe}_3-\text{ErFe}_3)_2$ $(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{ErFe}_3)_4$	
$1.8 < x < 2.1$	$(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{Er}_2\text{Fe}_2)_6$ $(\text{ErFe}_3-\text{ErFe}_3)_1$ $(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{ErFe}_3)_4$	
$2.1 < x < 3.3$	$(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{Er}_2\text{Fe}_2)_5$ $(\text{ErFe}_3-\text{ErFe}_3)_1$ $(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{ErFe}_3)_4$	
$3.3 < x < 4$	$(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{Er}_2\text{Fe}_2)_5$ $(\text{ErFe}_3-\text{ErFe}_3)_1$ $(\text{Er}_2\text{Fe}_2-\text{ErFe}_3)_3$	6 et 7 9, 10 et 11 12

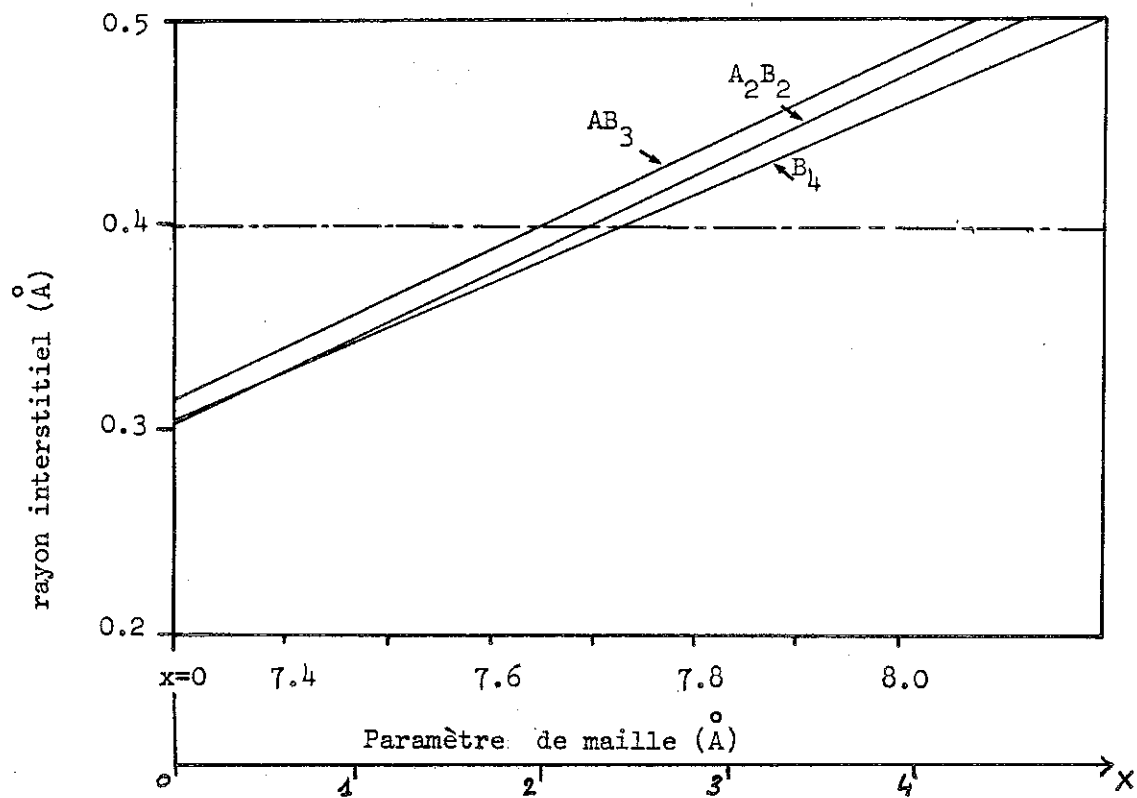


Figure 3.12 rayon des sites interstitiels dans ErFe_2H_x

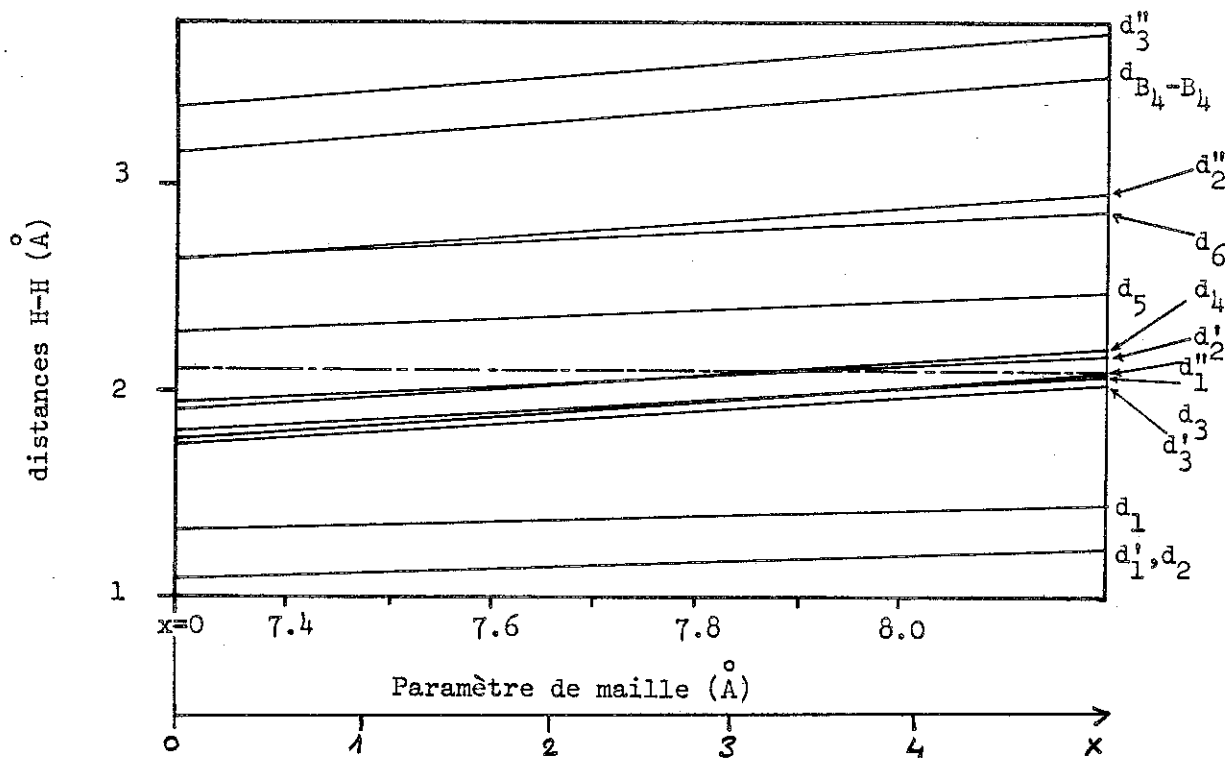


Figure 3.13 Distances H-H dans ErFe_2H_x

CALCULS DES DISTANCES AVEC LES RAYONS DEMI-DISTANCE

Figure 3.I4 Rayons interstitiels dans ErFe_2H_x

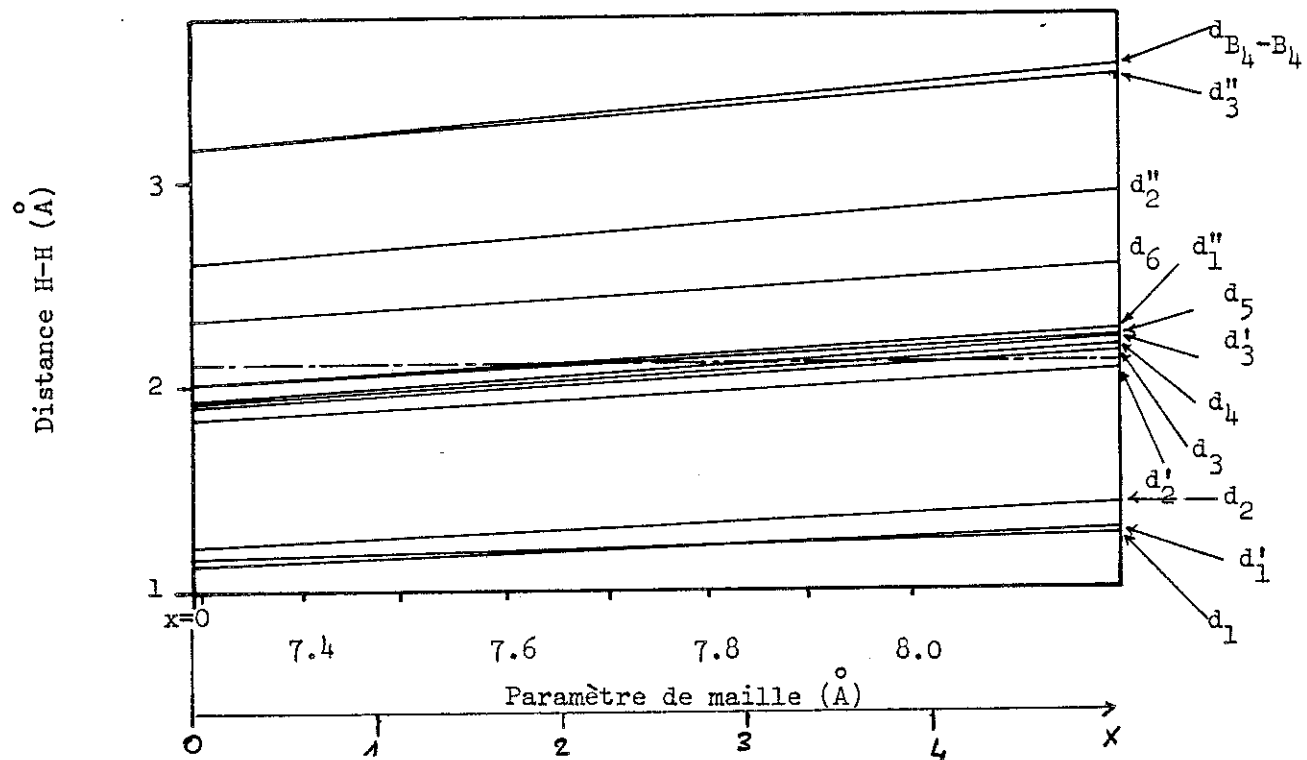
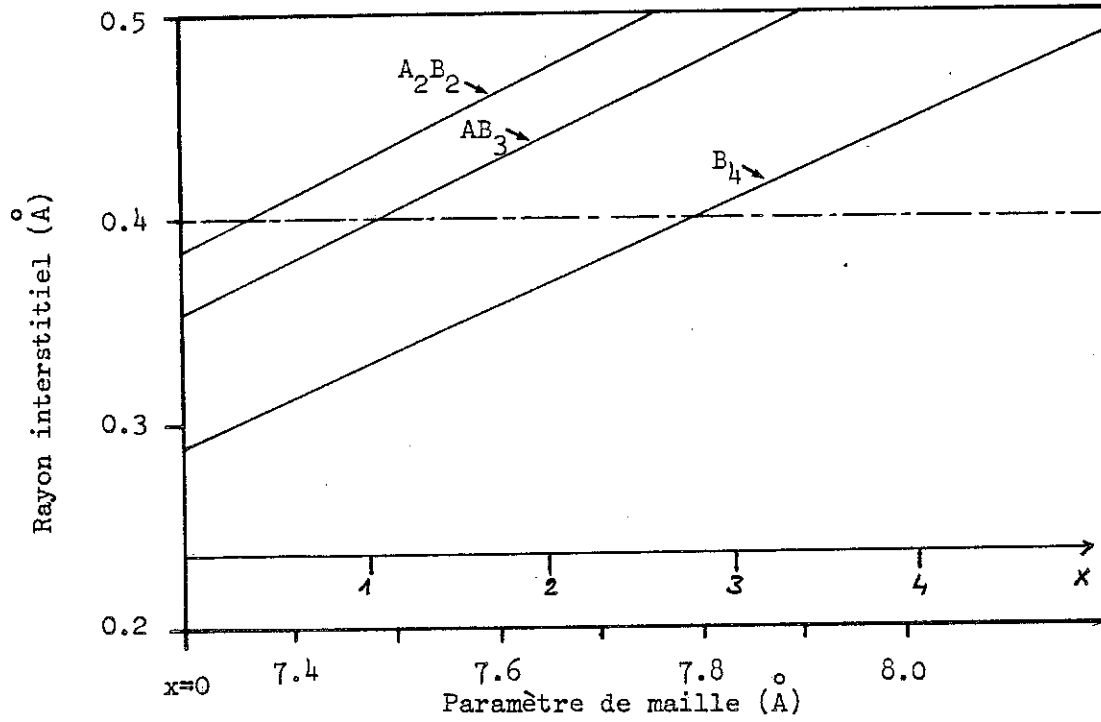


Figure 3.I5 Distances H-H dans ErFe_2H_x

Rayon	a_o seuil Å	x seuil
$R(A_2B_2)$	7.360	0.5
$R(AB_3)$	7.485	1
$R(B_4)$	7.805	3.2

Distance	a_o seuil Å	x seuil
$d_{B_4-B_4}^1$	Toujours $> 2.1 \text{ Å}$ (permis)	
d_6		
d''_2		
d''_3		
d''_1	7.615	1.8
d_5	7.655	2.1
d'_3	7.815	3.3
d_4	7.945	>4
d_3	7.990	>4
d_1	Toujours < 2.1 (interdits)	
d_2		
d'_1		
d'_2		

TABLEAU 3.8 VALEURS SEUIL DE DEBLOQUAGE DES SITES DANS $ErFe_2H_x$
(rayons demi-distance)

Pour chaque régime de composition, le remplissage des sites à l'aide des règles correspondantes doit permettre d'obtenir au plus la composition maximale du régime en question.

On constate tout d'abord que, de ce point de vue, le modèle est incohérent en ce qui concerne les sites ErFe_3 . En effet, dès $x=1.8$ on peut remplir tout le cristal à l'aide des seuls sites ErFe_3 : on peut réaliser la composition $x = 4$. Le modèle présuppose que les sites Er_2Fe_2 et les sites ErFe_3 sont équiprobables ce qui est probablement faux ; la discussion du § 3.1.2. montre que les sites Er_2Fe_2 ont plus d'affinité pour l'hydrogène que les sites ErFe_3 . On peut alors supposer qu'il est préférable de remplir d'abord les sites Er_2Fe_2 , et de ne remplir qu'eux tant qu'on peut réaliser le régime de composition correspondant.

Nous avons déterminé par l'observation visuelle d'un polyèdre de Friauf, 108 configurations différentes compatibles avec la condition " Er_2Fe_2 6^{ième} voisins" (4 conf. à 6H par polyèdre, 40 conf. à 5H, 64 conf. à 4H) ; si on suppose qu'on tient compte approximativement du blocage des polyèdres voisins en rendant ces configurations équiprobables, on obtient la composition maximale possible de

$$x = \frac{24 + 200 + 256}{2(4 + 40 + 64)} = 2.22$$

qui est voisine de la composition maximale du régime " Er_2Fe_2 6^{ième} voisins" ($0.5 < x < 2.1$).

Pour le régime " Er_2Fe_2 5^{ième} voisins" ($2.22 < x < 3.3$), D. G. Westlake obtient, en remplissant 22 polyèdres de Friauf avec ces conditions, la composition $x = 2.67$ ⁽¹⁵⁾. Il devient alors nécessaire à ce stade d'occuper des sites ErFe_3 , négligés jusqu'alors pour rendre compte de la composition.

Par ailleurs, plusieurs propriétés physiques des hydrures aux fortes compositions ($x \gtrsim 2.7$) pourraient s'interpréter par l'occupation soudaine des sites ErFe_3 . La symétrie de la distortion, observée pour $x \sim 3$, est compatible avec celle du site ErFe_3 ($\bar{3}m$) ; pour ces compositions on verra aux chapitres ultérieurs que les

propriétés magnétiques des hydrures sont très affectées par rapport aux compositions $x < 2$; on conçoit que l'occupation des sites ErFe_3 par l'hydrogène affecte plus les intégrales d'échange Er-Fe que celle des sites Er_2Fe_2 . De plus, c'est pour la composition $x = 3.3$ qu'on observe une très forte augmentation des pressions d'équilibre de l'hydrure ; ceci peut correspondre à l'augmentation de l'enthalpie de formation associée à l'occupation des sites ErFe_3 (111).

Une autre application de ce modèle consistera à estimer le gradient de champ électrique produit au noyau de Terre Rare et sur la couche 4f pour plusieurs configurations d'hydrogène sur un polyèdre (voir les chapitres 8 et suivants).

3.4.4. Application à TbFe_2H_x

On peut faire exactement les mêmes remarques ici que dans le cas de ErFe_2H_x . Le calcul effectué sur la base des rayons atomiques des éléments interdit tous les sites avant $x = 1.5$.

Il faut souligner que la courbe $a_0(x)$ obtenue pour TbFe_2H_x est très suspecte. Elle ne repose que sur deux points expérimentaux et est trop éloignée de celle correspondant à ErFe_2H_x (en particulier elle a une pente double). Ceci rendrait une discussion analogue très peu sûre. Si on se fie néanmoins aux paramètres de réseau mesurés et qu'on classe les hydrures selon ce paramètre, on obtient la liste de régime d'occupation suivante :

Intervalle de paramètre	couples de sites autorisés	échantillons
$a_0 = 7.4$	régime de la phase α	1
$7.4 < a_0 < 7.533$	$(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{Tb}_2\text{Fe}_2)_6$	
$7.533 < a_0 < 7.62$	$(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{Tb}_2\text{Fe}_2)_6$ $(\text{TbFe}_3 - \text{TbFe}_3)_2$ $(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{TbFe}_3)_4$	
$7.62 < a_0 < 7.64$	$(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{Tb}_2\text{Fe}_2)_6$ $(\text{TbFe}_3 - \text{TbFe}_3)_1$ $(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{TbFe}_3)_4$	
$7.64 < a_0 < 7.825$	$(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{Tb}_2\text{Fe}_2)_5$ $(\text{TbFe}_3 - \text{TbFe}_3)_1$ $(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{TbFe}_3)_4$	2 et 1
$7.825 < a_0 < 7.945$	$(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{Tb}_2\text{Fe}_2)_5$ $(\text{TbFe}_3 - \text{TbFe}_3)_1$ $(\text{Tb}_2\text{Fe}_2 - \text{TbFe}_3)_3$	3, 4, 5 et 6

Les numéros portés en regard de chaque intervalle correspondent aux numéros des échantillons.

CALCUL DES DISTANCES AVEC LES RAYONS ATOMIQUES

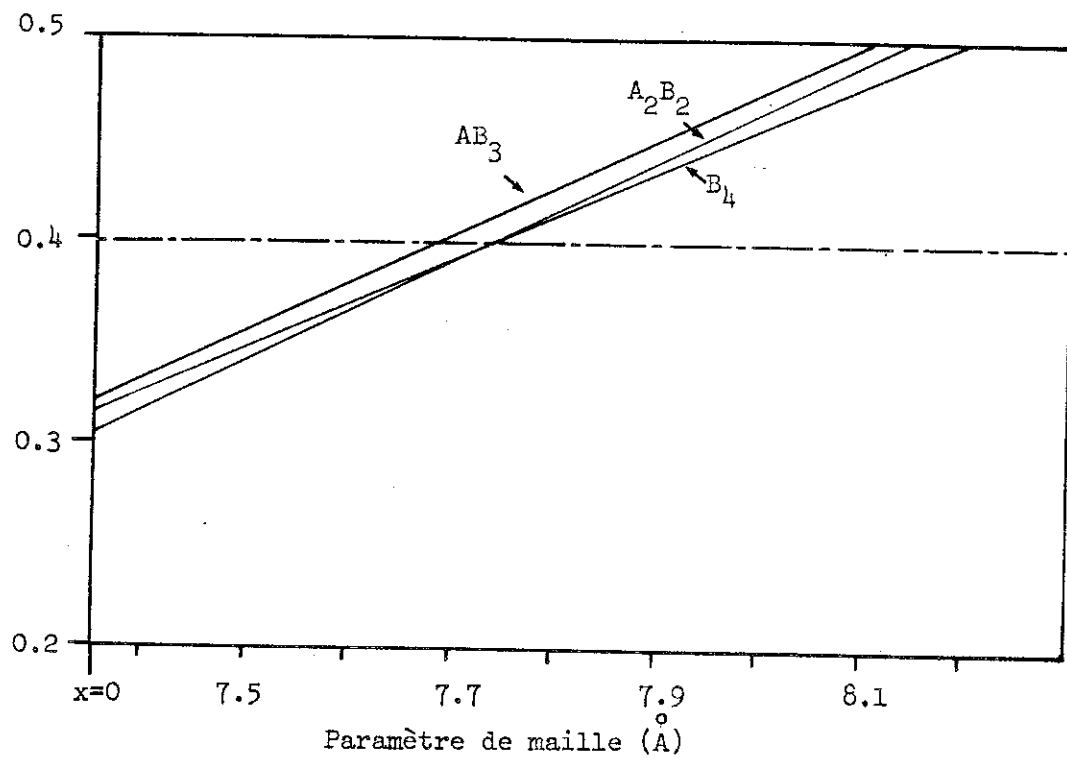


Figure 3.16 Rayons interstitiels dans $TbFe_2H_x$

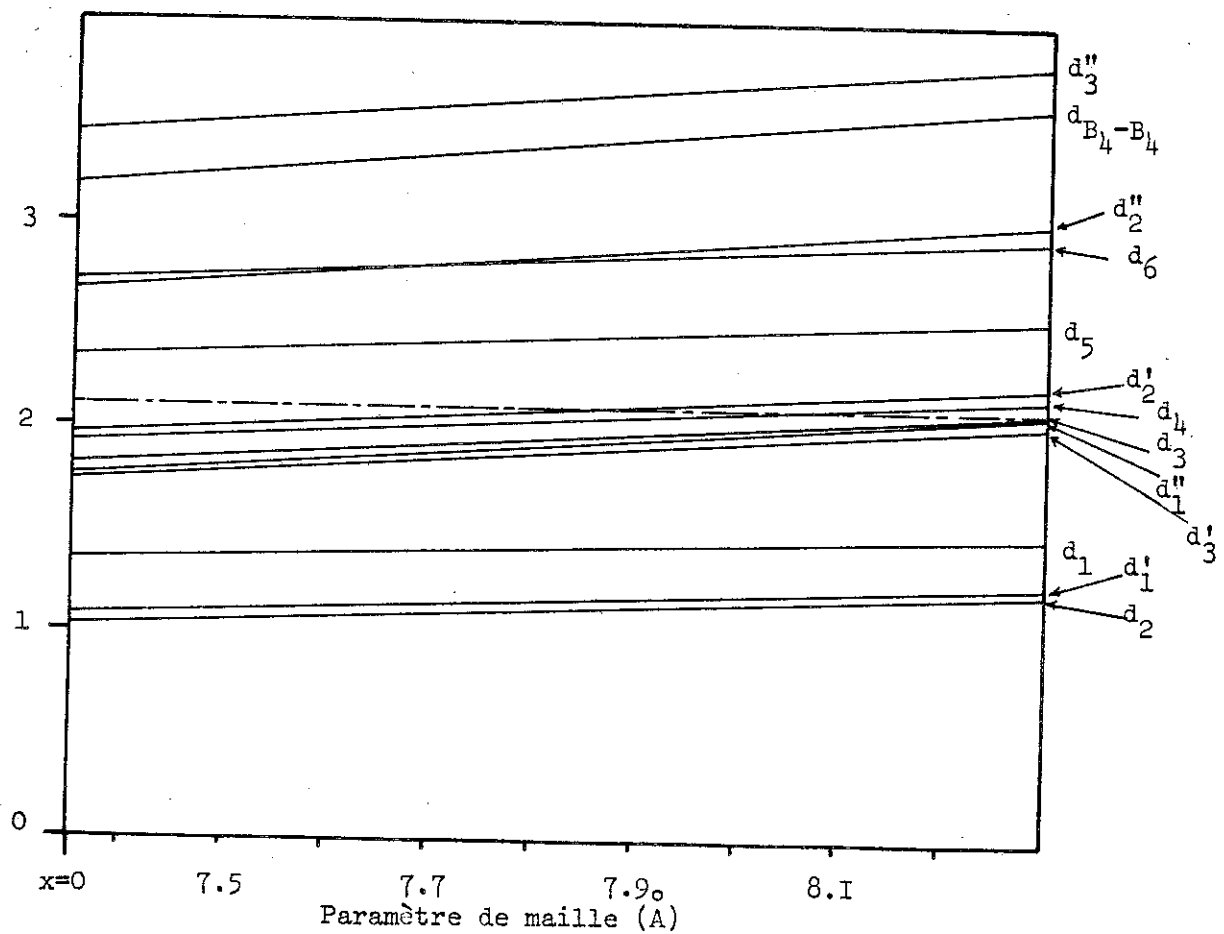


Figure 3.17 Distances H-H dans $TbFe_2H_x$

CALCUL DES DISTANCES AVEC LES RAYONS DEMI-DISTANCE

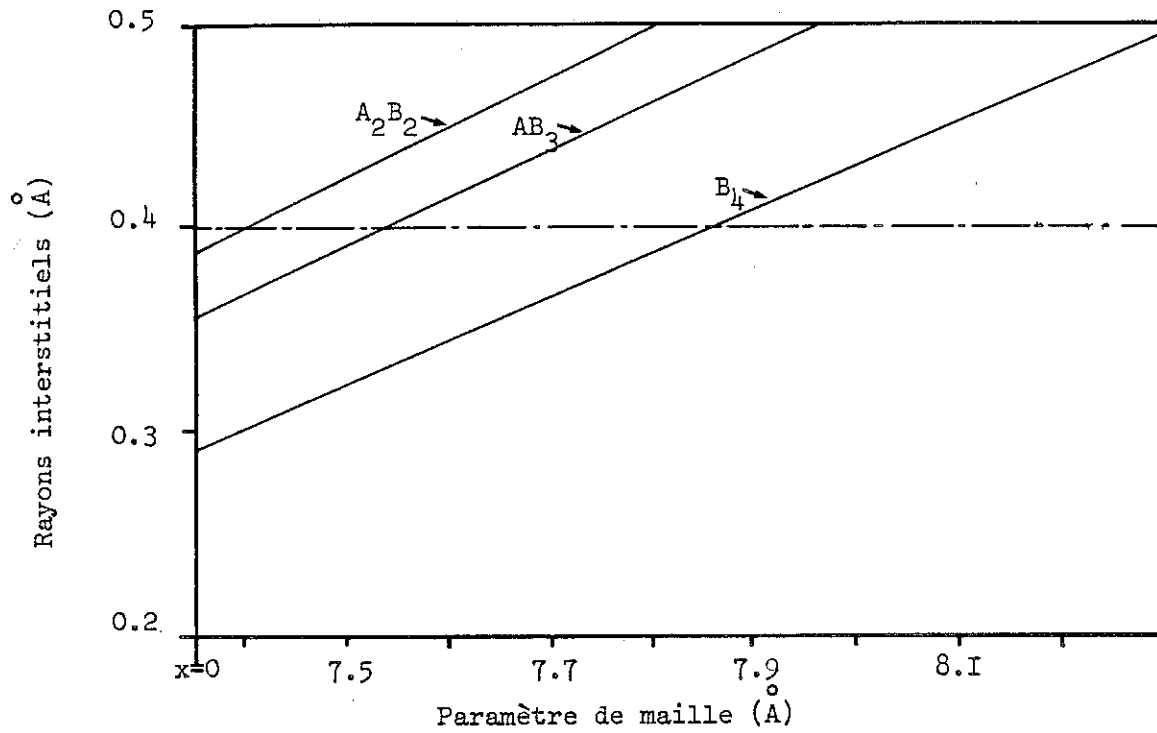


Figure 3.18 Rayons interstitiels dans TbFe_2H_x

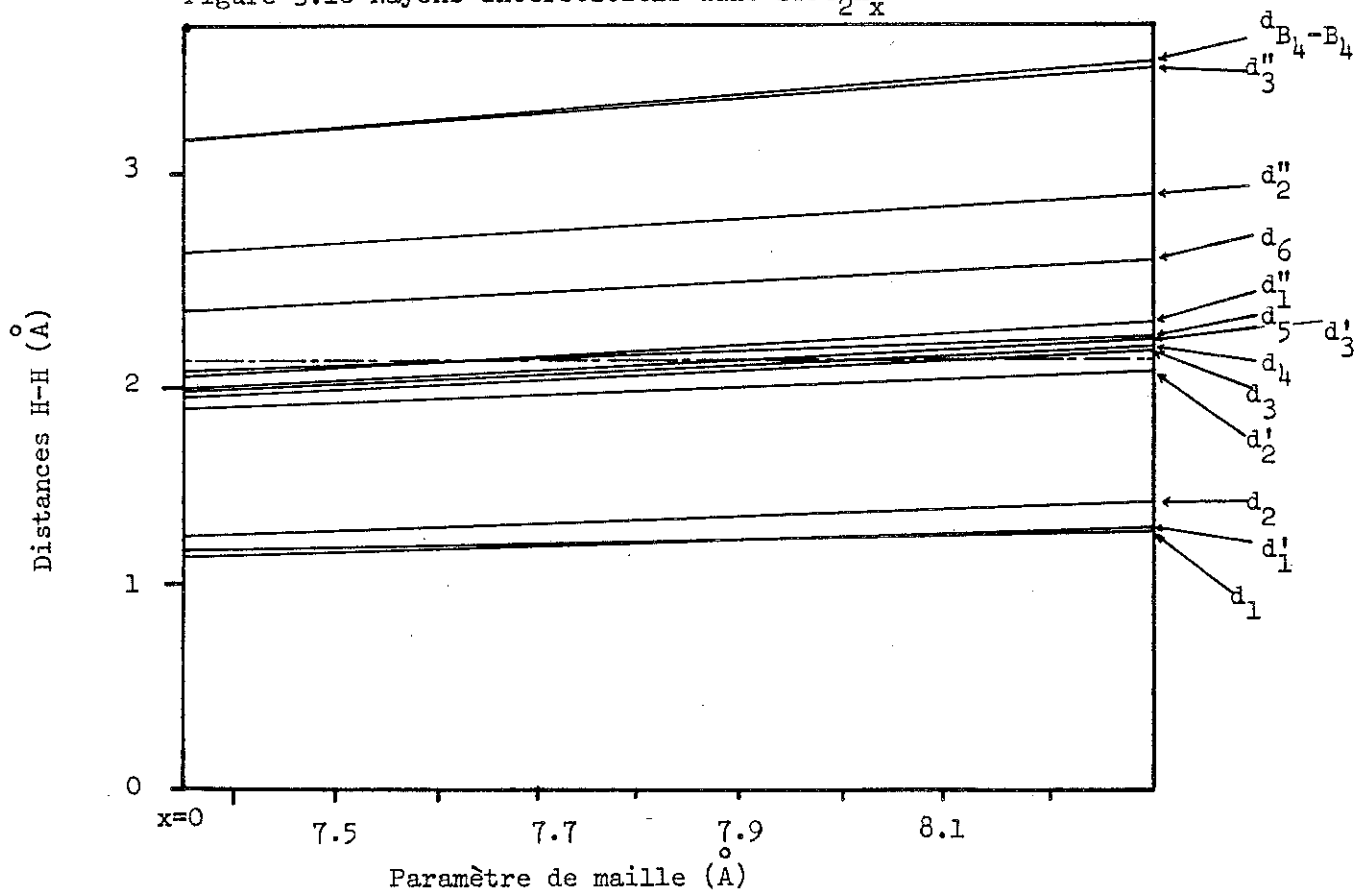


Figure 3.19 Distances H-H dans TbFe_2H_x

Rayon	a_o seuil Å	x seuil
$R(A_2B_2)$	7.40	0.4
$R(AB_3)$	7.533	0.9
$R(B_4)$	7.854	2.1

Distance	a_o seuil Å	x seuil
$d_{B_4-B_4}^1$	Toujours $> 2.1 \text{ Å}$ (permis)	
d_6		
d''_2		
d''_3		
d''_1	7.620	1.25
d_5	7.640	1.30
d'_3	7.825	2.00
d_4	7.945	2.40
d_3	8.005	2.60
d_1	Toujours $< 2.1 \text{ Å}$ (interdits)	
d_2		
d'_1		
d'_2		

TABLEAU 3.9. VALEURS SEUIL DE DEBLOQUAGE DES SITES DANS $TbFe_2H_x$

Suite à la valeur plus grande du paramètre de réseau de l'alliage les sites sont autorisés relativement plus tôt que dans ErFe_2H_x , or on observe un accroissement plus rapide de a_0 en fonction de x ; c'est ce qui fait dire que la courbe expérimentale $a_0(x)$ de TbFe_2H_x est peu sûre.

LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES RFe_2

4. PROPRIETES MAGNETIQUES DES RFe_2

4.1. Hamiltonien et propriétés de l'ion R^{3+} en symétrie cubique

4.1.1. Propriétés de l'ion R^{3+} (20,21)

Les Terres Rares appartiennent au groupe III_A du tableau périodique et correspondent au remplissage de la couche 4f responsable des propriétés magnétiques particulières de ces éléments.

La configuration électronique des Terres Rares est $(Pd) 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$, avec $n = 1$ à 14 et $m = 1$ ou 2.

La particularité de la couche 4f, de rayon moyen 0,5 Å analogue à celui des couches 3d incomplètes des métaux de transition, est d'être protégée des influences extérieures par les couches complètes $5s^2$ et $5p^6$ de rayon moyen plus grand. Ceci fait que la couche 4f ne participe pas à la cohésion de l'alliage et que la fonction d'onde atomique de la couche 4f reste préservée dans un environnement cristallin.

Le moment cinétique de la couche 4f se calcule dans l'approximation de Russel-Saunders correspondant au cas du couplage fin petit devant l'écartement des termes. Connaissant le nombre d'électrons de la couche 4f, les deux règles de Hund fournissent les moments cinétiques orbital L et de spin S du fondamental. L'interaction spin-orbite écrite sous la forme $\lambda(L,S) \vec{L} \cdot \vec{S}$ décompose au premier ordre cet état en multiplet $2S+1 L_J$ ($|L-S| < J < L+S$). Si $n > 7$, $\lambda(L,S) < 0$, et le fondamental correspond à $J = L+S$ (c'est le cas de Tb^{3+} et de Er^{3+}) ; si $n < 7$, $\lambda(L,S)$ est positif et l'état fondamental correspond à $J = |L-S|$.

Dans le cas où l'énergie caractéristique de la décomposition spin-orbite, $\lambda(L,S)$, est beaucoup plus grande que les interactions avec le champ moléculaire et le champ cristallin, on peut décrire la fonction d'onde 4f avec les seuls états correspondant au moment cinétique J du fondamental. Dans cette approximation, le moment magnétique de la couche 4f prend la forme

$$\vec{\mu}_J = - \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) = - g_J \mu_B \vec{J}$$

où $g_J = 3/2 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ est le facteur de Landé.

Les interactions d'échange interatomiques s'écrivent en général à l'aide d'un couplage scalaire spin-spin. Dans l'approximation considérée, seul J est un bon nombre quantique. Il suffira donc de ne considérer, dans les interactions d'échange, que la valeur du spin projeté sur $\vec{J}$:

$$\vec{S} = (g_J - 1) \vec{J}$$

où $g_J - 1$ est positif pour les Terres Rares lourdes ($n > 7$) et négatif pour les Terres Rares légères ($n < 7$).

Numéro atomique	Ion	4f ⁿ	L	S	J	g	gJ	$\sigma = (g - 1)J$	$\frac{10^{22}Q}{J(2J-1)}$ (m ²)
66	Gd ³⁺	7	0	7/2	7/2	2	7	3,5	0
65	Tb ³⁺	8	3	3	6	3/2	9	3	0,213
66	Dy ³⁺	9	5	5/2	15/2	4/3	10	2,5	0,129
67	Ho ³⁺	10	6	2	8	5/4	10	2	0,043
68	Er ³⁺	11	6	3/2	15/2	6/5	9	1,5	- 0,047
69	Tm ³⁺	12	5	1	6	7/6	7	1	- 0,183
70	Yb ³⁺	13	3	1/2	7/2	8/7	4	0,5	- 0,546
71	Lu ³⁺	14	0	0	0		0	0	0

TABLEAU 4.1 : Propriétés ioniques des Terres Rares lourdes (22)

4.1.2. L'ion R^{3+} en présence du champ moléculaire et du champ cristallin

On peut représenter les interactions d'échange de l'ion R^{3+} avec ses voisins (R ou Fe) par un champ moléculaire $\vec{h}_m$. Si l'on note $E = -\Gamma_i \vec{S}_R \cdot \vec{S}_i$, l'énergie d'interaction entre le spin de la Terre Rare et un spin voisin, le champ moléculaire agissant sur le moment magnétique de la Terre Rare s'écrira :

$$\vec{H}_m = \frac{-(g_J - 1) \langle \vec{S} \rangle}{g_J \mu_B} \sum_j \Gamma_i$$

et dépendra donc de la Terre Rare choisie.

L'interaction électrostatique de la couche 4f avec les charges du réseau peut s'exprimer par un développement multipolaire de l'énergie d'interaction. En utilisant le formalisme des opérateurs équivalents de Stevens⁽²⁵⁾, le hamiltonien de champ cristallin de la Terre Rare en symétrie cubique prend la forme (dans le système d'axes du cube) :

$$H_{CC} = B_4^0 \left[O_4^0(J) + 5 O_4^4(J) \right] + B_6^0 \left[O_6^0(J) - 21 O_6^4(J) \right] \text{ pour } \vec{J} \text{ quantifié selon } [100]$$

$$\text{où } B_4^0 = A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle J \| \beta \| J \rangle$$

$$B_6^0 = A_6^0 \langle r^6 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle$$

dans lesquels :

- $\langle r^n \rangle$ est la valeur moyenne de r^n sur la fonction d'onde 4f (Watson et Freeman^(26,27)).
- $\langle J \| \beta \| J \rangle$ et $\langle J \| \gamma \| J \rangle$ sont les éléments de matrice réduits correspondant aux opérateurs $O(J)$ d'ordre 4 et 6, respectivement. Ceux-ci sont tabulés par Hutchings⁽²⁸⁾.
- Dans un modèle de charges ponctuelles, les A_λ^m sont indépendants de l'ion considéré et ont la forme :

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

En pratique, ces coefficients sont des données de l'expérience.

Ces coefficients de champ cristallin peuvent être mesurés par diffusion inélastique de neutrons ou par des mesures d'anisotropie magnétique sur monocristaux. Connaissant $\vec{H}_m$, on peut alors diagonaliser le hamiltonien total de la couche 4f et obtenir la fonction d'onde de celle-ci à l'état fondamental. On verra au chapitre 7 qu'une méthode plus précise consiste à mesurer par R.M.N. le terme quadropolaire produit par $\langle J_z^2 \rangle$ sur le noyau.

Dans les RFe_2 , le terme d'ordre 6 est 100 fois plus petit que le terme d'ordre 4⁽²⁹⁾, et c'est le signe de B_4^0 , c'est-à-dire de $\langle J \parallel \beta \parallel J \rangle$ qui détermine la direction de facile aimantation.

Pour nos calculs de $\langle J_z \rangle$, nous utilisons le formalisme de Lea, Leask et Wolf⁽¹³⁶⁾ dans lequel, pour la direction [100], le hamiltonien de champ cristallin prend la forme :

$$H_{CC} = W \left[\frac{x}{F(4)} \left(O_4^0 + 5 O_4^4 \right) + \frac{1 - |x|}{F(6)} \left(O_6^0 = 21 O_6^6 \right) \right]$$

où :

- F(4) et F(6) sont des diviseurs communs à tous les opérateurs O_4 et O_6 , respectivement (tabulés par Stevens⁽²⁵⁾).
- $Wx = B_4 F(4)$.
- $-1 < x < +1$ et W est un facteur d'échelle.

Ce formalisme permet d'obtenir des valeurs propres de même ordre de grandeur pour tous les rapports B_4^0/B_6^0 .

4.2. Les propriétés magnétiques des RFe_2 (20,23,30)

L'absorption d'hydrogène dans les RFe_2 modifie de façon importante les paramètres cristallins et magnétiques (a_0 , symétrie cristalline, température d'ordre, température de compensation et anisotropie magnétocristalline). Il est donc important de présenter une vue d'ensemble des propriétés magnétiques des RFe_2 avant d'aborder le problème du magnétisme des hydrures.

4.2.1. Situation des RFe_2 dans la famille des intermétalliques R_xM_y

Lorsque M est un métal non magnétique, les températures d'ordre sont toujours inférieures à l'ambiante et l'ordre magnétique quelquefois compliqué. Ceci caractérise les interactions de type RKKY couplant les Terres Rares. Lorsque M est magnétique (Fe, Co ou Ni, en général), les Tc sont de l'ordre ou au-dessus de l'ambiante (600 K pour les RFe_2) ; l'ordre est ferromagnétique ou ferrimagnétique, selon la Terre Rare. Ceci caractérise le très fort couplage magnétique entre orbitales 3d.

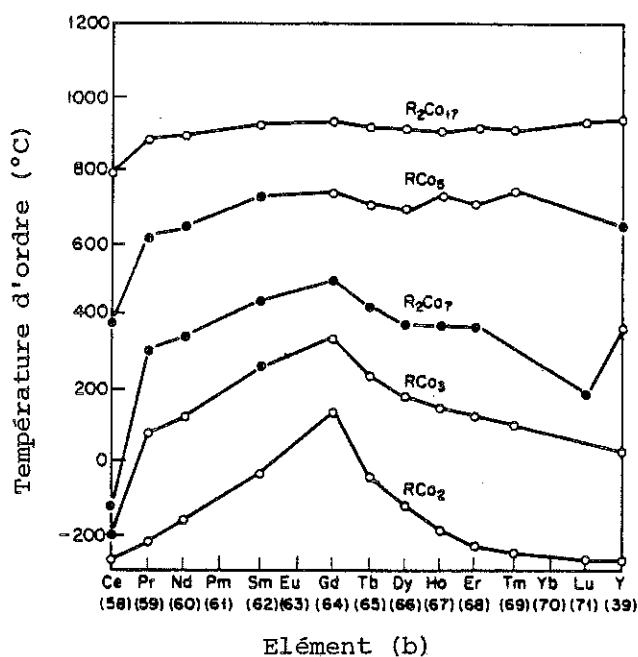
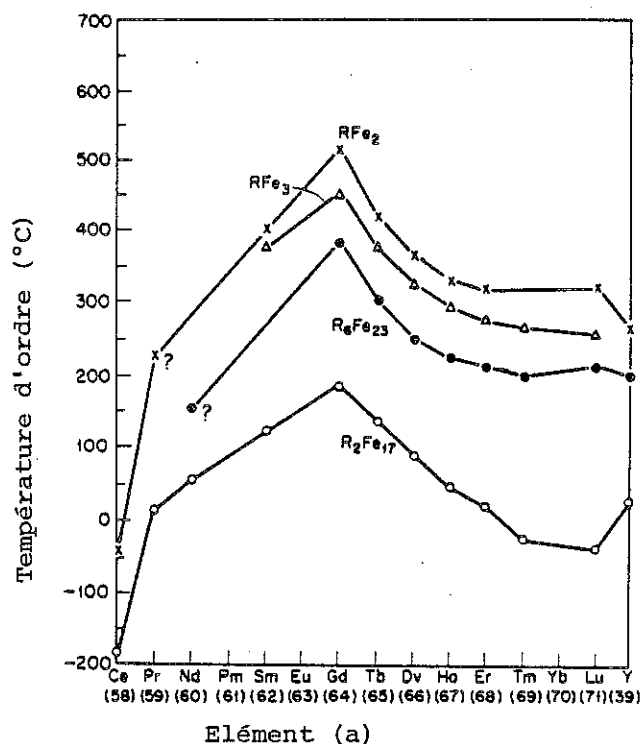


Figure 4.1 : Les températures d'ordre des intermétalliques R_xFe_y (a) et R_xCo_y (b) (20)

Il existe une différence fondamentale entre le groupe des R_xCo_y et des R_xNi_y d'une part, et celui des R_xFe_y d'autre part. La température d'ordre des premiers croît avec la concentration du métal M (pour une Terre Rare donnée), et est maximale pour les composés R_2M_{17} . Pour les seconds, elle croît lorsque la concentration en Fer diminue et est maximale pour les RFe_2 (Fig. 4.1). Ce comportement des composés au Ni et au Co semble plus naturel que celui des composés au Fer. Le cas des R_xCo_y est caractéristique : à mesure que la concentration en Cobalt augmente, la température d'ordre et le moment du Co tendent vers les valeurs du Co métallique, et ces valeurs sont pratiquement indépendantes de la Terre Rare alliée (voir le modèle de WOHLFARTH (31) qui permet de retrouver ce comportement dans les composés R_xCo_y).

Bien que les T_c des composés au Fer aient un comportement opposé, le moment du Fer augmente, lui aussi, avec la concentration en Fer (pour une Terre Rare donnée). Néanmoins, cette augmentation est plus faible que dans le cas des composés au Co et Ni. Cet effet est attribué au transfert d'électrons $5d \rightarrow 3d$, qui, à la condition que $N(E_{F\uparrow}) < N(E_{F\downarrow})$, diminue le moment $3d$ du Fer (Fig. 4.2 et (32,42)).

La comparaison des valeurs de T_c et de $\frac{dT_c}{dP}$ pour les composés R_2Fe_{17} , R_6Fe_{23} et RFe_2 avec $R = Y$ et Lu , suggère une dépendance de l'énergie d'interaction magnétique entre atomes de Fer en fonction de leur distance d_{Fe-Fe} . Les RFe_2 se trouvent sur la partie décroissante de cette courbe $F_{ech} = f(d_{Fe-Fe})$. Les R_2Fe_{17} , dont les T_c sont relativement plus faibles (~ 300 K), peuvent s'interpréter dans ce schéma. En effet, la structure A_2B_{17} autorise des distances d_{Fe-Fe} très courtes (2,39 Å dans Y_2Fe_{17} , contre 2,60 Å dans YFe_2), et l'énergie d'échange correspondant à cette distance serait négative. La compétition entre cette énergie et celle positive, à plus longue distance, rendrait Y_2Fe_{17} toujours ferromagnétique, mais avec une température d'ordre considérablement affaiblie de 310 K (30).

Pour un composé de stoechiométrie x/y donnée, T_c est, en général, proportionnelle au facteur de de GENNES $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ (surtout pour les Terres Rares lourdes). Ceci démontre l'importance des interactions Fer-Terre Rare. Un calcul simple de champ moléculaire permet, en effet, de retrouver, en prenant en compte cette interaction, ce terme additionnel (7,24).

Le moment du Fer, pour x/y donné, croît légèrement avec le spin de la Terre Rare alliée. On peut retrouver cet effet dans le cadre du magnétisme de bande en ajoutant un terme de champ moléculaire, proportionnel au spin de R, au décalage des deux bandes du Fer (24,33).

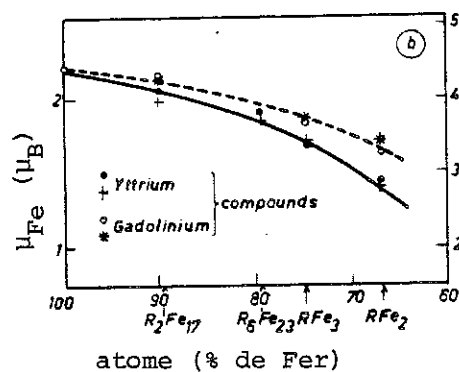


Figure 4.2 : Variation du moment du fer dans les séries Y_xFe_y et Gd_xFe_y en fonction de la concentration de Fer (23).

La théorie du magnétisme de bande fournit une expression de $\frac{dT_c}{dP}$ permettant d'interpréter les valeurs expérimentales d'un grand nombre de composés, pourvu que T_c soit assez grande. Cette expression peut s'écrire sous la forme $\frac{dT_c}{dP} = a T_c - \frac{b}{T_c}$, où $a, b > 0$, et montre que pour les fortes T_c , on aura $\frac{dT_c}{dP} > 0$, tandis que pour les faibles T_c il faudra s'attendre à des $\frac{dT_c}{dP} < 0$ (Fig. 4.3 et réf. (34,35,36,37,38)).

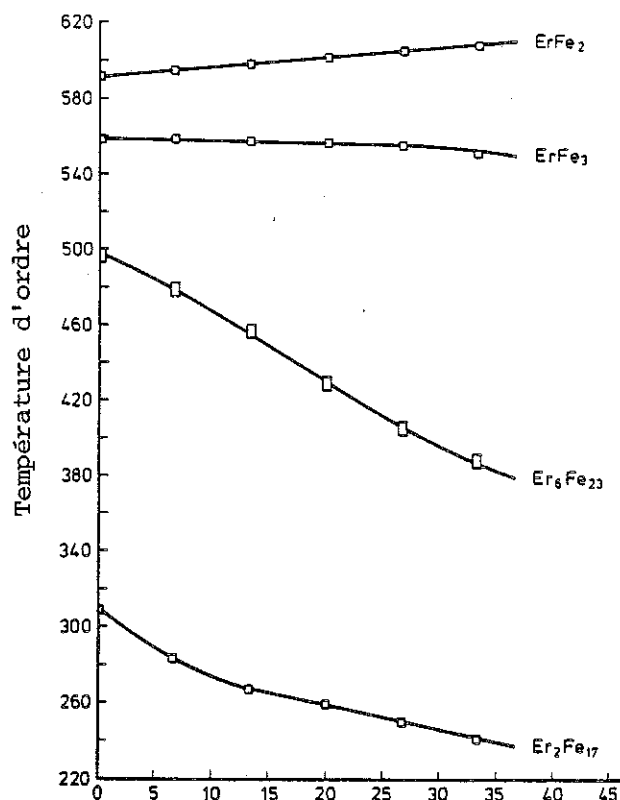


Figure 4.3 : Dépendance en fonction de la pression des températures d'ordre des composés Er_xFe_y (34, 35).

D'un point de vue plus fondamental, la nature des couplages magnétiques dans les RFe_2 , ou plus généralement dans les R_xFe_y , est loin d'être établie. Le moment du Fer semble s'interpréter dans le modèle de moment semi-localisé oscillant en fonction de la distance^(39,40). Le mécanisme du couplage Fer-Terre Rare reste l'objet de spéculations (§ 4.2.2.).

4.2.2. Etudes expérimentales et théoriques du couplage magnétique dans les RFe_2

4.2.2.1. Etudes expérimentales

Dans les RFe_2 , comme dans la plupart des intermétalliques R_xFe_y , le couplage magnétique R-Fe est un couplage anti-parallèle de spin. Pour les Terres Rares dont la couche 4f est plus qu'à moitié pleine, $\vec{S}$ est de même sens que $\vec{J}$, et la structure est ferrimagnétique. Pour les Terres Rares dont la couche 4f est moins qu'à moitié pleine, $\vec{S}$ est opposé à $\vec{J}$ et la structure est ferromagnétique.

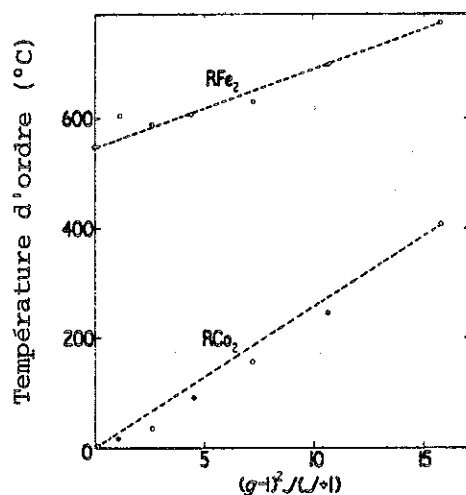


Figure 4.4 : Température d'ordre

L'évolution en température de chacun des deux sous-réseaux R et Fe a été obtenue par la diffraction des neutrons dans ErFe_2 (Fig. 4.5 et (43)). La décroissance plus rapide de μ_{Er} par rapport à μ_{Fe} engendre une température, dite de compensation, à laquelle l'aimantation totale s'annule. La variation d'une telle température, à moments μ_{Er} et μ_{Fe} constants, peut donc renseigner sur la variation du champ moléculaire subi par l'Erbium (on peut montrer (44) que T_{comp} est proportionnelle à la constante d'échange R-Fe).

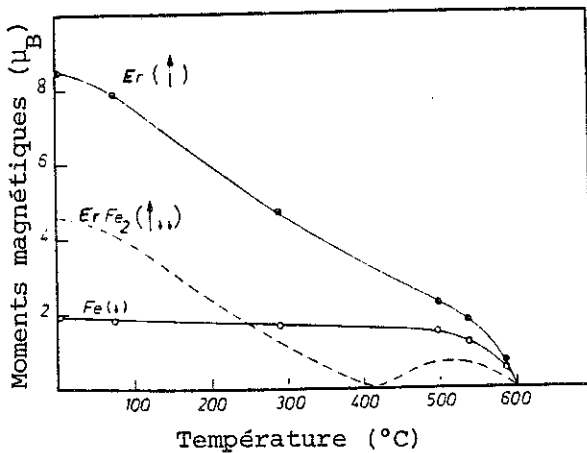


Figure 4.5 : Aimantation des sous-réseaux Er et Fe par diffraction de neutrons dans ErFe_2 (43)

L'aimantation diffuse de la maille a pu être obtenue par diffraction de neutrons polarisés dans HoFe_2 (45). Ces expériences montrent une polarisation négative aux interstices (opposée au moment Ho) et une polarisation positive autour du site Ho, d'extension plus importante que celle de la couche 4f.

BURZO (23), par l'étude de la susceptibilité de Néel d'un ferrimagnétique, reporte les coefficients de champ moléculaire suivants pour GdFe_2 :

$$n_{\text{Gd-Gd}} = 15,7 \quad , \quad n_{\text{Gd-Fe}} = -138 \quad , \quad n_{\text{Fe-Fe}} = 315 \quad .$$

Les interactions R-R sont, de ce point de vue, négligeables devant les deux autres. Les interactions R-Fe donnent lieu à la variation des T_c en $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ et à la variation du moment du Fer le long de la série (33). De plus, dans les alliages $\text{R}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2$, le Fer reste magnétique, même très dilué, lorsque R est magnétique ; il ne l'est plus dès que $x < 0,6$, lorsque R n'est pas magnétique (46).

4.2.2.2. Interprétation du couplage magnétique dans les RFe_2

Deux interprétations en des termes opposés illustrent la complexité du problème du couplage Terre Rare-Fer :

A.A. Gomes /24/ suppose que seuls les électrons s (6s et 4s), entièrement délocalisés, sont responsables de l'interaction. Ceci est justifié par l'existence du transfert $5d \rightarrow 3d$ dans les RFe_2 . Ce couplage magnétique R-Fe et le champ hyperfin transféré du Fer sur la Terre Rare ont pour origine commune la polarisation de la bande s. La constante d'interaction J_{sf} est supposée positive et le couplage s-3d s'effectue à l'aide d'une hybridation s-3d dépendant du spin. Celle-ci, si la position de E_F est correcte, peut donner lieu à une interaction effective s-3d négative. Le déplacement isométrique des spectres Mössbauer des noyaux de Terre Rare et les champs hyperfins aux noyaux de Terre Rare et du Fer sont discutés dans ce modèle. En effet, les variations systématiques des déplacements isomériques et des champs hyperfins sur la Terre Rare dans la série RM_2 ($M = \text{métal } 3d, 4d \text{ puis } 5d$) semblent pouvoir s'interpréter à l'aide du transfert $5d \rightarrow nd$ qui doit diminuer le long de cette série. Lorsque la densité 5d augmente au site de la Terre Rare, les orbitales 6s, d'extension plus grande, sont repoussées à l'extérieur de R, diminuant ainsi la densité électronique et le champ au noyau.

I.A. Campbell /41/ conteste le contenu physique du formalisme RKKY appliqué à l'étude des interactions d'échange et hyperfines dans les alliages et les intermétalliques de Terre Rare.

En effet, l'application stricte des formules RKKY donnant la polarisation de la bande de conduction à distance et la température de Curie,

$$P(r) \sim -J \sum_i F(k_F |\vec{r} - \vec{R}_i|) \quad \text{et} \quad T_c \sim -J^2 \sum_{i \neq j} F(k_F |\vec{R}_j - \vec{R}_i|)$$

à des paramètres expérimentaux tels que H_{hf} ou T_c , ne donne pas le même signe de J selon le paramètre pour un même composé. Ainsi, dans $Gd_{1-x}Lu_x$,

T_c est toujours positive quelque soit x , la somme dans l'expression RKKY correspondante est donc toujours négative ; par ailleurs $H_{hf}(Lu) \sim P(r_{Lu})$ est négatif quelque soit x , comme la même somme apparaît alors dans $P(r_{Lu})$ et dans T_c on conclut que J est négatif. De la mesure de l'aimantation du composé qui montre que, quelque soit x , la polarisation de la bande de conduction est positive, on conclut cette fois que J est positif (la somme dans $P(r)$ pour $r \sim r_{Lu}$ reste négative quelque soit x). D'autres exemples analogues empruntés aux intermétalliques sont fournis. Il suggère alors que le couplage Terre Rare-métal de transition s'effectue par une interaction positive 4f-5d et une interaction 5d-nd, positive si la couche nd est moins qu'à moitié pleine (cas des alliages $R_x R_{1-x}$) et négative si la couche nd est plus qu'à moitié pleine (cas des RFe_2). Il est en effet toujours observé dans les alliages MM' et dans les impuretés dissoutes dans les métaux de transition que le couplage est antiparallèle de spin chaque fois que les éléments appartiennent à une première ou une seconde moitié de série d ; il est parallèle de spin chaque fois que les éléments appartiennent, l'un à une première moitié de série d (R), l'autre à une seconde moitié de série d (Fe).

Dans ce modèle, le couplage magnétique n'est dû qu'aux électrons d tandis que les champs hyperfins transférés peuvent participer à la polarisation des bandes s et d.

LES INTERACTIONS HYPERFINES DANS LES RFe_2

5. LES INTERACTIONS HYPERFINES DANS LES RFe_2

5.1. Les interactions hyperfines sur la Terre Rare

5.1.1. Origines des interactions hyperfines magnétiques

Le moment orbital des couches 4f, non bloqué en général, est à l'origine des champs magnétiques très intenses au noyau des Terres Rares. Dans les composés métalliques comme les RFe_2 , la présence de la bande de conduction polarisée introduit d'autres sources de champ magnétique.

On sépare habituellement les contributions propres à l'ion R^{3+} de celles provenant de la bande de conduction ; celle-ci sont à leur tour décomposées en deux, selon que la polarisation est due à l'ion lui-même ou bien aux ions voisins. Ceci conduit à la décomposition suivante du champ hyperfin (voir le chap. 7 pour le formalisme associé)

$$\vec{H}_{hf}(R) = \vec{H}_{4f}(R) + \vec{H}_{sp}(R) + \vec{H}_N(R)$$

où $\vec{H}_{4f}$ est le champ qui existerait au noyau de l'ion R^{3+} isolé mais avec la même valeur de $\langle J_z \rangle$ que dans le métal. L'origine physique de ce champ provient de deux contributions principales, le champ dipolaire d'orbite et de spin ($\sim \vec{J}$) et le champ de "polarisation de coeur" ($\vec{S} = (g_J - 1) \vec{J}$) ; ces deux contributions ont des signes opposés pour les terres rares de la seconde série. Dans les ions S (Eu^{2+} , Gd^{3+}) seule la seconde contribution participe au champ $\vec{H}_{4f}$. Généralement ce champ est estimé à partir des mesures de R.P.E. (voir B. Bleaney /47/) qui fournissent la valeur de A dans

$$\vec{H}_{4f} = - \frac{A}{\gamma_N \hbar} \vec{J}.$$

$\vec{H}_{sp}$ est le champ de "self-polarisation" dû à la polarisation de la bande de conduction par l'ion lui-même.

$\vec{H}_N$ est le champ dû à la polarisation de la bande de conduction par les ions voisins.

TABLEAU 5.1. PARAMETRES DES NOYAUX ET DE LEUR COUPLAGE HYPERFIN

R^{3+}	A_R	$\chi_n 10^{-7}$ (MHz/kOe)	I	[47] A_J (MHz)	$H_{4f}(R^{3+})$	[47] $2P_{//}^0 = \sqrt{Q}^{max}$	[48] $A_{nd} (Z)$ (kOe/e-s)
Y^{3+}	89y	- 0.209	1/2	0	0	0	1.7
Gd^{3+}	^{155}Gd	- 0.1312	3/2	+ 42.17	- 321.41	- 0.332	3.94
	^{157}Gd	- 0.1709		+ 55.33	- 323.76	- 0.344	
Tb^{3+}	^{157}Tb	+ 1.014	3/2	+ 3180	+ 3136.1	+ 772	4.07
Dy^{3+}	^{161}Dy	- 0.1373	5/2	- 821	+ 5979.61	+ 438	4.19
	^{163}Dy	+ 0.1983		+ 1143	+ 5764.0	+ 456	
Er^{3+}	^{167}Er	+0.1231	7/2	- 940	+ 7636.07	- 135.2	4.33

En ce qui concerne les champs dus à la polarisation de la bande de conduction ($\vec{H}_{sp}$ et $\vec{H}_N$), trois mécanismes principaux au moins sont à analyser :

Polarisation de spin des électrons 6s

Celle-ci produit un champ au noyau par l'interaction de contact de Fermi. La constante de couplage hyperfin correspondante peut être calculée à partir de la formule de Fermi-Segré. Celle-ci a été tabulée par Campbell /48/ ; exprimée en MOe/électron s, elle permet d'obtenir le champ au noyau par

$$\vec{H}_{6s} = A_{6s}(Z)\vec{m}_{6s} \quad \text{où } Z \text{ est le numéro atomique de l'élément et } \vec{m}_{6s} \text{ est l'aimantation des électrons } 6s.$$

En supposant une interaction d'échange scalaire spin 6s-spin localisé S, on voit alors que H_{6s} est proportionnel à S (voisin ou propre).

Polarisation de spin des électrons 5d

On peut écrire la même formule pour le champ produit par cette polarisation.

$$\vec{H}_{5d} = A_{5d}(Z)\vec{m}_{5d}$$

mais le couplage hyperfin est différent ; il peut exister en effet du champ dipolaire de spin et de la polarisation de coeur. La constante A_{5d} est de ce fait beaucoup moins bien connue ; il est généralement admis (et compatible avec les mesures de susceptibilité d et s) que [62]

$$A_{nd}(Z) \sim -0.1 A_{(n+1)s}(Z)$$

Polarisation orbitale des électrons 5d

Ce champ ne participe expérimentalement qu'à $\vec{H}_{sp}$. On constate en effet que la variation de ce champ le long de la série des Terres Rares

(dans les $RA1_2$) ne peut s'interpréter par une simple loi de proportionnalité au spin de R mais en ajoutant un terme proportionnel au moment orbital de la Terre rare. /61/63/ On doit noter que, si la couche 5d possède un moment orbital, on doit s'attendre à un champ dipolaire de spin qui se retranchera au champ de polarisation de coeur.

On convient de choisir positifs les champs dont la direction est celle de l'aimantation totale.

Les autres sources de champs magnétiques, champ dipolaire des ions voisins, champ démagnétisant, champ de la sphère de Lorentz, bien que mesurables dans certains cas, n'excèdent pas quelques kOe et sont relativement négligeables devant les autres contributions. En particulier cette approximation est parfaitement justifiée pour la Terre Rare en symétrie cubique dans les phases de Laves $CI5 RM_2$.

5.1.2. Origine des interactions hyperfines électrostatiques /47/

Dans les phases $CI5$ où l'environnement de la Terre Rare est à symétrie cubique, la contribution du réseau au gradient de champ électrique $\frac{d^2 V(0)}{dx_i dx_j}$ s'annule. Mis à part une contribution éventuelle du faible moment orbital de la couche 5d, la contribution à l'interaction hyperfine électrostatique est exclusivement due au moment quadrupolaire de la couche 4f ($\sim \langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle$). On verra au chapitre 7 comment la RMN permet de déterminer grâce à ce terme la fonction d'onde 4f.

5.2. Décomposition du champ hyperfin au noyau Terre Rare

5.2.1. Le cas des alliages R-M où M n'est pas magnétique

5.2.1.1. Cas où le moment orbital de la Terre Rare est nul (Gd^{3+})

Dormann et al /60/58/61/ ont étudié en détail le champ

hyperfine aux différents noyaux de ^{155}Gd , ^{139}La et ^{27}Al dans un grand nombre de composés intermétalliques (GdRh_2 , GdIr_2 , GdAl_2 et GdZn entre autres). Cette étude repose en partie sur l'observation de la résonance de noyaux appartenant à des ions non magnétiques substitués à un ion magnétique (composés pseudobinaires du type $\text{Gd}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_2$ où $\text{M}=\text{Y}$, La ou Lu).

La décomposition du champ hyperfin au ^{155}Gd et ^{157}Gd se fait de la façon exposée au §5.1. Le Gadolinium étant un ion S, son moment magnétique est supposé peu sensible aux variations de champ moléculaire et de champ cristallin (en particulier dans les composés pseudobinaires), $\vec{H}_{4f}$ est dominé par la polarisation des électrons de coeur ($\langle 0 \rangle$), et $\vec{H}_{sp}$ ne présente pas de composante orbitale.

Le champ hyperfin transféré sur Gd, $H_N(\text{Gd})$, est obtenu par la mesure du champ sur ^{139}La et en tenant compte des différentes constantes hyperfines

$$\vec{H}_N(\text{Gd}) = \frac{A_s(\text{Gd}) + A_d(\text{Gd})}{A_s(\text{La}) + A_d(\text{La})} \vec{H}_N(\text{La}) \sim \frac{A_s(\text{Gd})}{A_s(\text{La})} \vec{H}_N(\text{La})$$

où on fait l'hypothèse $A_s(Z) \sim -10 A_d(Z)$.

Connaissant $\vec{H}_{4f}$ à partir de $A(\text{Gd})$ mesurée par R.P.E. et $\mu_{\text{Gd}} = 7 \mu_B$, on déduit par différence le champ de self polarisation $\vec{H}_{sp}$. Par l'analyse de l'évolution de raies satellites, (de leur déplacement et de leur élargissement), du noyau ^{139}La en fonction du taux de substitution de La, Dormann et al ont pu estimer dans $\vec{H}_N(\text{Gd})$ les contributions à courte ($\vec{H}_{nn}$) et à longue distance ($\vec{H}_{RN}$).

Le tableau suivant fournit un exemple d'une telle décomposition dans GdRh_2 :

$H_T(\text{Gd})$	$H_N(\text{Gd})$	$H_{RN}(\text{Gd})$	$H_{nn}(\text{Gd})$	$H_{4f}(\text{Gd})$	$H_{sp}(\text{Gd})$
-103	+131.5	+41.8	+19.7	-332	+97.2

Les champs sont exprimés en kOe ; $4H_{nn}$ correspond au champ des 4 premiers voisins Gd de Gd et ne vaut que 60% du champ total H_N transféré.

Ce même type d'étude étendu à plusieurs composés GdM_2 ($M=Rh, Pt, Ir, Al, Ni$) et GdM ($M=Rh, Ni, Zn$) a permis de mettre en évidence une forte dépendance de $H_N(Gd)$ et de $H_{sp}(Gd)$ en fonction du métal allié M . Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

1. Dans les composés à faible T_c (< 100 K) où M est d'ailleurs toujours un métal de transition, $H_N(Gd)$ est toujours positif. Il est toujours négatif lorsque T_c est grande (> 100 K), (Cas où M n'est pas un métal de transition (Al, Zn)).

2. Le champ au noyau de $M, H_N(M)$, est toujours négatif /57/58/60/.

3. $H_{sp}(Gd)$ est toujours positif et est plus grand pour $M=Rh(4d)$ que pour $M=Ir(5d)$ /60/.

4. Pour les composés à faible T_c , la quasi totalité du champ $H_N(Gd)$ est due aux plus proches voisins. Dans les composés à forte T_c le champ $H_N(Gd)$ possède une plus grande contribution à longue distance. /56/58/59/

5. $H_{nn}(Gd)$ semble dépendre de la distance Gd-Gd. Les valeurs positives correspondantes aux courtes distances et les valeurs négatives aux grandes distances /58/60/.

On note alors que Gd est ferromagnétique dans tous ces composés. Les changements de signe observés sur $H_N(Gd)$ sont donc plutôt attribués à un changement dans les proportions relatives des polarisations 6s et 5d, qu'à une variation du signe des constantes d'échange elles-mêmes.

TABLEAU 5.2 DECOMPOSITION DU CHAMP HYPERFIN DANS LES RAl_2 /63/

RAl_2	$H_T(R)$ (kOe)	$H_{4f}(R)$ (kOe)	$H_{sp}(R)$ (kOe)	$H_N(R)$ (kOe)	ν_Q (MHz)
$GdAl_2$	-160.9 ± 03	-332 ± 6	$+198 \pm 50$	$- 26.7$	
$TbAl_2$	$+3215.8$	$+2949 \pm 28$	$+289 \pm 86$	$- 22.2$	(^{159}Tb) 710
$ErAl_2$	$+7295 \pm 8$	$+6246 \pm 60$	$+1050 \pm 268$	$- 10$	(^{167}Er) 118

TABLEAU 5.3 DECOMPOSITION DU CHAMP HYPERFIN DES LES RFe_2 /65/

RFe_2	$H_T(R)$ (kOe)	$H_{4f}(R)$ (kOe)	$H_{sp}(R)$ (kOe)	$H_N(R)$ (kOe)	ν_Q (MHz)
$GdFe_2$	$+ 450$	-332 ± 6	$+ 173 \pm 6$	$+ 609$	
$TbFe_2$	$+ 3704$	$+ 3065$		$+ 639$	(^{159}Tb) $+734$
$DyFe_2$	$+ 6480$	$+5639 \pm 106$	$+249 \pm 106$	$+ 592$	(^{163}Dy) $+442.5$
$ErFe_2$	$+ 8184$	$+7500 \pm 54$	$+130 \pm 54$	$+ 554$	(^{167}Er) 131.08

Le résultat 2. suggère que le transfert $5d(\text{Gd}) \rightarrow nd(\text{M})$, plus important dans GdRh_2 que dans GdIr_2 , est responsable de la décroissance de $H_{\text{sp}}(\text{Gd})$ quand on passe de GdRh_2 à GdIr_2 .

Le fait que $H_N(\text{Gd})$ est positif dans les composés où M est un métal de transition, s'étend aux composés où M est magnétique comme GdFe_2 , GdFe_3 ou GdCo_2 (il s'agit alors du champ transféré depuis Gd, $H_{\text{Gd}}(\text{Gd})$).

A l'aide d'un modèle simple de champ moléculaire, supposant que les constantes d'échange J_{sf} et J_{df} sont positives, Dormann et al aboutissent au résultat que pour les composés à forte T_c ($H_N < 0$), la polarisation en Gd est nettement à dominante $5d$; Elle est plutôt à dominante $6s$ pour les composés à faibles T_c , ($H_N > 0$).

5.2.1.2. Cas où le moment orbital de R n'est pas nul

L'interaction de ce moment orbital avec le champ cristallin, en particulier dans les composés pseudobinaires où la symétrie locale de R n'est plus cubique, rend la valeur de $\langle J_z \rangle$ très probablement non saturée et variant en outre avec le taux de substitution /52/53/.

La décomposition du champ hyperfin H_{hf} est la même mais H_{4f} possède à présent une très forte contribution dipolaire $\sim J_z$. Il s'agit donc d'évaluer avec grande précision $\langle J_z \rangle$ si l'on veut déduire par différence les autres contributions à H_{hf} .

Les systèmes concernés sont du type $R R'_{1-x} \text{Al}_2$ en général.

H_N est estimé à partir de $H_N(\text{Gd})$ dans GdAl_2 en tenant compte de la proportionnalité de ces champs aux constantes hyperfines (A_s) et au spin de la terre rare :

$$\vec{H}_N(R) = \frac{A_s(R) \langle S_R \rangle}{A_s(Gd) \langle S_{Gd} \rangle} \vec{H}_N(Gd).$$

L'existence de raies satellites largement séparées dans les spectres RMN du ^{167}Er et ^{163}Dy dans $\text{Er}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Al}_2$ et dans $\text{Dy}_x\text{M}_{1-x}\text{Al}_2$ ($M=Y, Gd$) (alors qu'on en observe pas dans $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$) est attribuée à une variation de H_{4f} via les fluctuations de champ moléculaire. /53/54/

L'étude systématique de H_{sp} dans la série des RAl_2 a démontré l'existence d'un terme de self-polarisation orbitale des électrons 5d /63/55/. Cette composante orbitale ne participe ni au champ transféré sur la Terre Rare ni au champ transféré sur le métal M /61/64/.

Pour faire ces calculs il est essentiel de connaître avec précision la valeur moyenne de J_z afin d'estimer H_{4f} . On dispose de trois méthodes pour l'obtenir :

1. La mesure du moment à saturation sur un monocristal fournit le moment total 4f+bande de conduction. Les mesures d'aimantation à saturation de GdAl_2 permettent d'estimer le moment de spin de la bande de conduction dans les RAl_2 ; celles de neutrons polarisés sur HoAl_2 , la polarisation diffuse d'orbite et de spin. On peut alors en déduire le moment cinétique de la couche 4f. Cette façon d'atteindre $\langle J_z \rangle$, en utilisant de nombreux résultats expérimentaux, est peu précise.

2. En connaissant le champ moléculaire H_m (par la variation thermique de l'aimantation) et les coefficients de champ cristallin B_4^0 et B_6^0 (par des mesures d'anisotropie magnétique ou par diffusion inélastique de neutrons), on peut diagonaliser le hamiltonien $H_{\text{ech}} + H_{\text{CC}}$ et obtenir la fonction d'onde 4f puis $\langle J_z \rangle$.

3. Enfin la mesure du paramètre quadrupolaire en RMN permet, si $\langle J_z \rangle$ est voisin de J, d'obtenir $\langle J_z \rangle$ avec une très bonne précision. (chap.7)

5.2.2. Les alliages RM_2 où M est magnétique : cas des RFe_2

5.2.2.1. Décomposition du champ hyperfin sur la Terre Rare (tableau 5.3)

Le problème se complique beaucoup par la présence du moment du Fer. Les températures d'ordre sont de l'ordre de 600 K, caractéristiques des interactions Fer-Fer. La décomposition du champ hyperfin au noyau de Terre Rare, qui fait suite à l'étude des composés pseudo-binaires, doit comprendre un terme représentant le champ transféré provenant des Fer :

$$\vec{H}_{hf}(R) = \vec{H}_{4f}(R) + \vec{H}_{sp}(R) + \vec{H}_R(R) + \vec{H}_{Fe}(R)$$

où $\vec{H}_R(R)$ est le champ transféré sur R provenant de l'ensemble des voisins de Terre Rare,

$\vec{H}_{Fe}(R)$ est le champ transféré sur R provenant de l'ensemble des voisins de Fer.

H_{4f} est estimé de la même façon qu'auparavant, mais on dispose de moins de valeurs expérimentales concernant les RFe_2 .

Dans les RFe_2 , et aussi dans les R_xFe_y , le champ transféré depuis les Fer, $H_{Fe}(R)$, est très fortement positif. Toujours dans l'hypothèse que ce champ est proportionnel au produit de l'aimantation de la bande de conduction par la constante hyperfine correspondante, on obtient le champ $H_{Fe}(R)$ dans un alliage RFe_2 à partir de H_{hf}^{89Y} dans YFe_2 :

$$H_{Fe}(R) = 220 \frac{A_s(R) S_{Fe}(\text{dans } RFe_2)}{A_s(Y) S_{Fe}(\text{dans } YFe_2)} \quad \text{en kOe}$$

où $H_{hf}^{89Y} = -220$ kOe dans YFe_2 est mesuré par RMN par A. Oppelt /67/51/ (le signe - provient de ce que dans YFe_2 l'axe positif est dans le sens de μ_{Fe} , c'est à dire dans la direction de l'aimantation totale).

L'étude des composés pseudobinaires du type $R_x(La \text{ ou } Y)_{1-x}Fe_2$ a permis d'obtenir expérimentalement le champ $H_R(R)$ dans deux cas :

$$H_{Er}(Er) = +54 \text{ kOe dans } ErFe_2 \text{ /66/}$$

$$H_{Gd}(Gd) = +110 \text{ kOe dans } GdFe_2 \text{ /50/}$$

on peut vérifier alors que la loi d'échelle utilisée jusqu'à présent ($H_N \propto A \cdot S_{vois}$) est compatible avec ces deux valeurs.

H_{sp} est alors obtenu par différence ; dans la série des RFe_2 , celui-ci n'est pas tout à fait proportionnel au spin de la Terre Rare et suggère l'existence d'une faible polarisation orbitale.

Remarque 1. L'existence de raies satellites dans le spectre de ^{89}Y dans $Gd_xY_{1-x}Fe_2$ /50/ évoluant en fonction de x , montre le caractère à courte distance de $H_R(R)$ dans les RFe_2 analogue à celui dans les RRh_2, RIr_2 étudié par Dormann et al /60/.

Remarque 2. L'étude de la raie de résonance de ^{89}Y dans $Y(FeCo_{1-x})_2$ /51/ montre l'apparition de raies satellites correspondant aux différentes occupation statistiques possibles des 12 sites 3d premiers voisins de l'Yttrium. On se rappellera donc que, dans les RFe_2 , le champ $H_{Fe}(R)$ est un champ dépendant fortement de l'environnement local.

5.2.2.2. Le champ hyperfin sur le ^{57}Fe dans les RFe_2

Celui-ci a beaucoup été étudié par l'effet Mössbauer /69/ 88/. Les positions des atomes de Fer, de symétrie $\bar{3}m$, ne sont en général pas équivalente vis-à-vis de la direction de l'aimantation. L'étude des différents sites hyperfins du Fer permet alors d'obtenir la direction de facile aimantation, même dans une poudre. /7/

La plus grande partie du champ hyperfin sur le Fer est isotrope et résulte de la polarisation des électrons de coeur par le spin des orbitales 3d (dont le moment orbital est bloqué); même si la contribution due à la polarisation de la couche externe 4s n'est pas négligeable, on constate expérimentalement que le champ est grossièrement proportionnel au moment 3d. La valeur du moment du Fer est par ailleurs mal connue dans les RFe_2 lorsque R est magnétique (elle semble augmenter de $1.4 \mu_B$ dans YFe_2 à $1.6./1.8 \mu_B$ dans $GdFe_2$, suivant le spin de la Terre Rare).

Le spectre RMN du Fe^{57} dans $Gd Y_{1-x} Fe_2$ /49/ présente seulement un élargissement et pas de raies satellites, le centre de la raie se déplaçant conformément à la variation du moment du Fer de YFe_2 à $GdFe_2$.

De manière plus générale, l'étude de $H_{hf}(Fe)$ dans les composés de structure différente montre qu'il dépend peu de la structure de bande ou de la structure cristalline /70/.

EVOLUTION DU MAGNETISME DES RFe_2H_x

6. EVOLUTION DU MAGNETISME DES RFe_2H_x

6.1. Avertissement concernant la lecture des données magnétiques des RFe_2H_x

Selon la méthode de mesure et de préparation des échantillons, des variations des paramètres physiques peuvent avoir lieu pour un même composé. Nous avons essayé (tableaux 6.1 et 6.2), pour chaque grandeur, de choisir la valeur correspondant à la méthode de préparation la mieux définie ou, à défaut, la valeur la plus récente. On présente ci-dessous les précautions à prendre lors de la lecture des paramètres des RFe_2 puis de ceux des RFe_2H_x .

Les paramètres physiques des RFe_2

1. Les T_c sont mesurées par calorimétrie différentielle à balayage /90/ dans le cas où le moment angulaire de la Terre Rare n'est pas nul. Pour les autres elles ont été obtenues par des mesures d'aimantation.

2. Lorsque l'anisotropie de la Terre Rare est grande (Tb, Dy, Ho, Er, Tm), la mesure de l'aimantation à saturation doit être faite sur un monocristal dont la direction de facile aimantation est dirigée selon le champ appliqué. En effet, lorsque celle-ci est mesurée sur un polycristal ou une poudre, on peut montrer que, si l'aimantation de chacun des cristallites s'aligne selon sa propre direction de facile aimantation (F.A.) (la plus proche du champ appliqué), l'aimantation macroscopique ne vaut que 86.6% de l'aimantation monocristalline si $FA = [111]$ (Tb, Er, Tm) et 83.2% si $FA = [100]$ (Dy, Ho) /93/. Comme on dispose de peu de mesures d'aimantation sur monocristaux et que les mesures d'aimantation sur les hydrures sont nécessairement faites sur des poudres, on a choisi de reporter les valeurs mesurées sur poudre par K.H.J. Buschow [4].

3. Les valeurs du moment du Fer sont à peu près sûres dans ScFe_2 (C14), YFe_2 et LuFe_2 où R n'est pas magnétique. Celle dans GdFe_2 est peut être aussi correcte car Gd est peu anisotrope et son moment probablement saturé. Pour les autres, on peut trouver dans la littérature des valeurs déduites de mesures de diffraction de neutrons, de spectres Mössbauer du ^{57}Fe ou de mesures d'aimantation qui varient de 0.1 à 0.2 μ_B (pour ErFe_2 à 4.2 K on a $\mu_{\text{Fe}} = 1.6 \mu_B$ par neutrons /83/, $\mu_{\text{Fe}} = 1.53 \mu_B$ par $H_{\text{hf}}(\text{Fe})$ /69/ ou bien $\mu_{\text{Fe}} = 1.9 \mu_B$ déduit de mesure d'aimantation /4/); pour cette raison nous avons porté à titre indicatif les valeurs de μ_{Fe} déduites de $H(^{57}\text{Fe}) = 145 \text{ kOe}/\mu_B$ /69/ lorsqu'on disposait de mesure de champ hyperfin par effet Mössbauer. Dans le cas contraire les valeurs reportées correspondent à une estimation à partir des moments à saturation des RFe_2 .

4. Les directions de facile aimantation des RFe_2 à Terre Rare peu anisotrope comme GdFe_2 ou non magnétique comme YFe_2 et LuFe_2 ne sont pas définies. Elles dépendent du taux et du type de Terre Rare à forte anisotropie présente en tant qu'impureté /7/68/69/.

Les paramètres physiques des $\text{RFe}_2\text{H}_{2x}$

1. En raison de la diversité des méthodes de préparation et de mesure, les paramètres d'un hydrure de composition donnée correspondent à ceux d'une même publication.

2. Nos propres expériences sur $\text{ErFe}_2\text{H}_{2x}$ et sur $\text{TbFe}_2\text{H}_{2x}$ ont montré l'instabilité à l'air des hydrures de composition supérieure à 3.3 sans précautions préalables. Pour tous les échantillons mentionnés de composition supérieure à celle-ci, nous avons vérifié qu'elles avaient bien été assurées par mesure de poids avant et après absorption, corrélant la mesure de la chute de pression, ou plus couramment par empoisonnement de la surface de l'hydrure au SO_2 /106/74/. Chaque valeur de x portée est aussi à peu près compatible avec celle du paramètre de réseau.

3. Il est arrivé souvent que des mesures magnétiques aient été effectuées sur des échantillons polyphasés ou même décomposés partiellement ($RFe_2H_x \rightarrow RH_x + 2Fe$). Les données reproduites ici correspondent soit à une seule phase C15, soit à deux ; les échantillons dont la composition vaut " ~ 4 " correspondent à des mesures de x très approximatives (de 3.5 à 4.5).

4. Même si les échantillons hydrurés et mis à l'air ont été préalablement empoisonnés au SO_2 , il faut suspecter une désorption possible lorsqu'on les chauffe au delà de 350 K. La seule mesure en température valable étant celle qu'on effectue sous H_2 dans un container blindé où la composition est vérifiée à la température de mesure. En général, les T_c et les T_{comp} des hydrures n'excèdent pas 300 K ; la valeur de $T_c = 440$ K dans $ErFe_2H_{3.5}$ /83/, bien que raisonnable, est douteuse de ce point de vue car les auteurs ne semblent pas l'avoir mesurée sous pression d'hydrogène.

5. Pour certains échantillons, les T_c mentionnés correspondent à la température à laquelle apparaît le champ hyperfin du ^{57}Fe dans RFe_2H_x mesuré par effet Mössbauer (c'est le cas de $DyFe_2H_{4.5}$, $T_c=20$ K /80/ ; de $YFe_2H_{4.5}$, $T_c < 5$ K /86/).

6. Les mesures de l'aimantation sous fort champ à 4.2 K, non saturée en général, ne sont vraisemblablement pas représentatives du moment magnétique vrai de l'hydrure. En effet d'un hydrure à l'autre de même composition, selon le nombre de cycles subit, la dimension moyenne des grains peut varier d'un facteur 10 /11/, ceux-ci pouvant être parfois extrêmement petits (qq μ_m). De plus le taux de décomposition de l'hydrure augmente lui aussi avec le nombre de cycles qu'il a subit.

6.2. Les propriétés magnétostatiques des RFe_2H_x

Elles sont réunies dans les tableaux 6.1 et 6.2

Dans tous les composés hydrurés on observe une chute des températures d'ordre de plus de 50% selon la composition. Du côté des fortes compositions on peut même ne plus observer de transition magnétique (pour $T \sim 5$ K dans $ErFe_2H_{4.12}$ /80/ et dans $VFe_2H_{4.5}$ /86/).

Lorsque R n'est pas magnétique (Sc, Y, Lu) la saturation de l'aimantation de l'hydrure est observée sous quelques kOe /72/76/78/80/ pour toutes les compositions. Compte tenu de la faible anisotropie du Fer, son moment déduit de ces mesures est obtenu avec une bonne précision. Sur les trois composés cités, celui-ci augmente lors de l'hydrogénation. Le moment déduit de $H_{hf}^{57}Fe$ est bien compatible avec celui mesuré par aimantation.

Lorsque la Terre Rare est magnétique (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) le comportement de l'aimantation est plus difficile à interpréter. Dans tous les hydrures correspondants, l'aimantation ne sature pas sous haut champ (fig. 6.1) (y compris dans $TbFe_2H_x$). Le champ appliqué peut faire varier l'aimantation de plusieurs dixièmes de μ_B une fois dépassé le champ coercitif. (Voir en particulier le cas de $TmFe_2H_{4.33}$ /74/). Une telle variation de l'aimantation est difficile à expliquer autrement que par une variation de l'arrangement relatif des moments de la Terre Rare et du Fer.

(Notons que ceci semble se produire aussi pour $GdFe_2H_4$ /72/ où Gd^{3+} est un ion S).

Les températures de compensation, lorsqu'elles existaient dans l'alliage, existent aussi dans l'hydrure et sont abaissées (cas de $ErFe_2H_x$ et de $TmFe_2H_x$ /74/). On doit noter cependant que ces températures de compensation sont en général mal définies. L'aimantation ne s'annulant pas exactement.

Tableau 6.1.

PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DES RFe_2H_x OU R N'EST PAS MAGNETIQUE.

Composé	réf.	$a_o (+\%/x=0)$ Å°	x	T _c K	(a) (c) (d) μ_{Fe} à 4,2 K μ_B	(b) μ_{Fe} à 4,2 K μ_B	axe de facile aimantation
$ScFe_2H_x$	78	C 14 $a_o = 4,96$ $c_o = 8,12$	0	542	140 S		
	78	C 14 $a = 5,28$ $c = 8,51$	1,92	> 300	2,23 (18) S	2	
YFe_2H_x	90						
	3	7,36	0	528,2	1,45 S	1,45	111
	80	légèrement diphase 7,73 (+5%)	2,2	~ 450 extrapolé	1,5 (15) S	~ 1,5	
$LuFe_2H_x$	72	diphase 7,84 (+5%) 7,94 (+8%)	~ 4	308	1,83 (18) S		
	86	8,02 (+9%)	4,5	< 5	0		
	90						
$LuFe_2H_x$	76	7,222	0	562,5	1,35	1,28	110 (?)
	76	7,675 (+6,3%)	~ 4 (?)	> 300	1,67		

(a) déduit de mesure d'aimantation $57 Fe$ à l'aide de la relation empirique : $H(Fe) \sim 145 Koe/\mu_B$
 (b) déduit du champ hyperfin sur le ^{57}Fe à l'aide de la relation empirique : $H(Fe) \sim 145 Koe/\mu_B$
 (c) S : saturé, (d) entre () champ appliqué en kOe.
 La structure de tous les composés est C 15, sauf spécification.

TABLEAU 6.2

PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DES $RFeH_2$ OU R EST MAGNETIQUE

Composé	réf.	a_0 (+ %/x=0) (Å)	X	Tc (K)	T compensation (K)	(a) (b) μ par formule à 4.2 K (μ_B)	(c) $\mu(Fe)$ à 4.2K (μ_B)	Axe de Facile Aimantation
$GdFeH_{2x}$	69 91	7.376	0	785	$\bar{A}$	3.80(18)S	1.62	
	72	8.04(+8%)	~ 4	388 (?)	voir texte	4.1(18)NS		
$TbFeH_{2x}$	90,91 69	7.347	0	694.5	$\bar{A}$	4.72	1.60	111
	3	7.97(+8.5%)	~ 4	303		4.6(30)		
	69,91 90,86	7.325	0	630	$\bar{A}$	5.5 S	1.55	100
$DyFeH_{2x}$	86 73	7.691(+5%)	1.92	450(Tc<500 extrapolée)	300	3.5(15) NS	1.67	
	75		3.5	300	$\bar{A}$	6.1 NS		
	3	7.94(+8,4%)	~ 4	385		4.9 (30)		
	80	7.98(+9%)	4.5	20 (?)				
$SmFeH_{2x}$	3 88	7.417	0	676		2.75	1.35 à 78 K	
	3 87	8.09(+9%)	~ 4	333		3.2	1.6	

(a) NS : non saturé, S : saturé

(b) entre () champ en kOe

(c) déduit de mesure de diffraction de neutrons ou du spectre Mössbauer du ^{57}Fe

Toutes les structures sont C 15 sauf spécification

TABLEAU 6.2 (suite)

PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DES RFe_2H_x OU R EST MAGNETIQUE (SUITE)

Composé	référence	a_o (+%/x=0) (Å)	x	Tc (K)	T Compensa- tion (K)	(a) (b) μ par for- mule à 4.2 (μ_B)	$\mu(R)$ à 4.2 K par neu- trons (μ_B)	$\mu(Fe)$ à 4.2 K par neu- trons (μ_B)	$\mu(Fe)$ par Mössbauer (μ_B)	axe de facile aimanta- tion (μ_B)	g_J
$HoFe_2H_x$	83, 90 91, 92	7.304	0	594.2	Δ	5.5 S	10	1.6	1.57	100	10
	83	7.73(+6.9%)	3.5	295	Δ ou $\sim Tc$		5.3	1.9			
	3	7.73(+6%)	~ 4 (?)	298		5.5					
	74	7.88(+7.9%)	4.47	287	60	2.35(21) NS					
	90, 91, 74, 83, 92, 95	7.283	0	570.7	480	4.8 S	8.8/8.45	1.7/1.97	1.53	111	9
$ErFe_2H_x$	86	7.65(+5%)	2.01	$450 < Tc < 500$ extrapolée						111	
	83	7.83(+7.5%)	3.5	440 (?)	~ 81		4.9	1.5	1.83 (x=365) (réf[79])		
	74	7.828(+7.5%)	3.93	280	42	5.6(120) NS					
	90, 91, 92, 74, 94, 83	7.247	0	554.8	225	2.92 S	7		1.59	111	7
$TmFe_2H_x$	83	7.77(+7.2%)	3.5	305	37		3.8				
	74	7.839	4.3	270	8	6.45(120) NS					

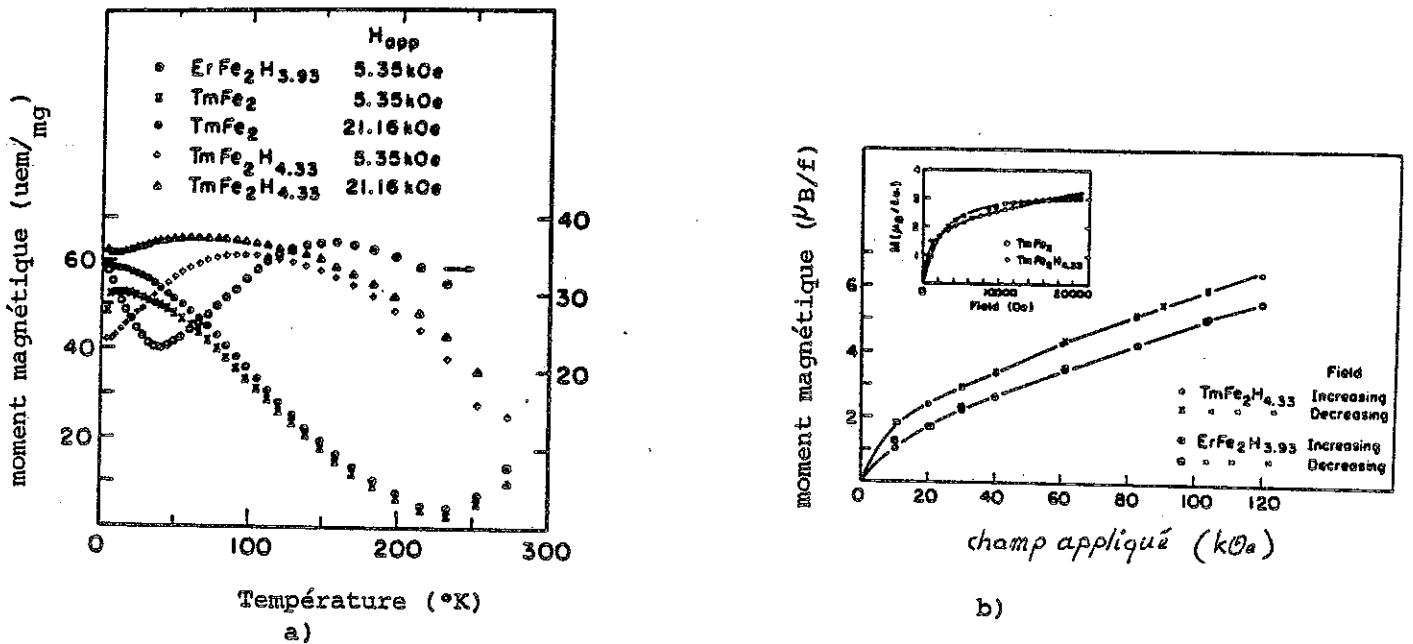


Figure 6.1 : Mesures d'aimantation en température (a) et en champ (b) dans quelques hydrides de RFe_2 .

L'aimantation des deux sous réseaux R et Fe a été obtenue indépendamment par la diffraction magnétique des neutrons dans $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.5}$ et dans $\text{HoFe}_2\text{H}_{3.5}$ (fig.6.2) ; celle de Tm a été également mesurée dans $\text{TmFe}_2\text{H}_{3.5}$ /82/83. On peut constater que le moment du Fer ne varie pas dans ErFe_2H_x ($\sim 1.5 \mu_B$) mais qu'il croît de 1.6 à $1.9 \mu_B$ dans HoFe_2H_x (effet qui a déjà été mentionné dans les hydrides de YFe_2 , ScFe_2 et LuFe_2). L'existence de raies de diffraction correspondant à la structure ferri-magnétique montre qu'il existe au moins une composante moyenne périodique de $\vec{\mu}_R$ opposée à $\vec{\mu}_{\text{Fe}}$. Ce moment associé au réseau de Terre Rare est très fortement abaissé par rapport à l'alliage ($5.3 \mu_B$ au lieu de $10 \mu_B$ dans $\text{HoFe}_2\text{H}_{3.5}$, $4.9 \mu_B$ au lieu de $8.8 \mu_B$ dans $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.5}$ et $3.8 \mu_B$ au lieu de $7 \mu_B$ dans $\text{TmFe}_2\text{H}_{3.5}$). Comme il est probable par ailleurs, vu les valeurs obtenues des champs hyperfins sur R par effet Mössbauer (et les nôtres par RMN) que le moment de R soit voisin de la saturation ($\langle J_z \rangle \sim J$), on doit donc conclure ici aussi à une structure plus ou moins désordonnée de $\vec{\mu}_R$ autour de la direction opposée à $\vec{\mu}_{\text{Fe}}$.

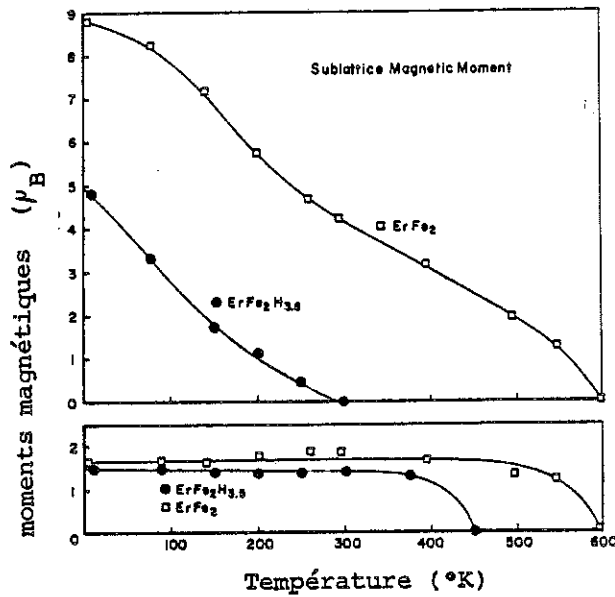


Figure 6.2 : Aimantation des sous-réseaux Er et Fe dans $ErFe_2$ et $ErFe_2H_{3.5}$ par diffraction magnétique de neutrons/83/.
Figure du haut : variation thermique du moment de l'Erbium ; Figure du bas : variation thermique du moment du Fer.

Notons qu'il n'existe pas de mesure de diffraction magnétique de neutrons et de mesure de champ hyperfin concernant le même hydrure ; ce qui permettrait de trancher la question de l'ordre magnétique dans les RFe_2H_x .

L'analyse de la figure 6.1 /83/ montre que, le moment de l'Erbium semble devenir paramagnétique (à ~ 300 K) avant celui du Fer (440 K). Ce résultat doit être regardé avec méfiance car, d'une part Gualtieri et al /74/ obtiennent pour une composition très voisine de 3.93 (et le même paramètre a_0) une température d'ordre T_c de 280 K par mesure de l'aimantation et, d'autre part, 440 K est une température suffisamment élevée pour qu'on puisse craindre la désorption d'une partie de l'hydrogène.

Le comportement magnétique des hydrures d'autres intermétalliques contenant des Terres Rares et du Fer est assez voisin de celui des RFe_2H_x en ce qui concerne les températures de compensation et les difficultés à saturer l'aimantation /77/99/. Lorsque R est magnétique, les températures d'ordre diminuent en général /77/. Lorsque R n'est pas magnétique, T_c semble augmenter ou diminuer selon la stoechiométrie du composé.

Ce comportement paraît suivre celui indiqué par le signe de $\frac{dT_c}{dP}$ de l'alliage (chap.4) ($\frac{dT_c}{dP} > 0$ dans YFe_2 et T_c de l'hydrure plus basse ; $\frac{dT_c}{dP} < 0$ dans Y_6Fe_{23} et $CeFe_2$ et T_c des hydrures plus hautes /99/).

Tout ceci suggère d'attribuer l'évolution des températures d'ordre T_c dans les hydrures des RFe_2 aux effets simultanés de la diminution de l'échange Terre Rare-Fer (abaissement de T_{comp}) et de la diminution de l'échange Fer-Fer (propre aux RFe_2) corrélé au signe $\frac{dT_c}{dP}$.

6.3. Propriétés hyperfines des RFe_2H_x

Le champ hyperfin sur le ^{57}Fe dans les hydrures de nombreux intermétalliques a beaucoup été étudié par effet Mössbauer. Les spectres correspondants, surtout lorsque la Terre Rare est magnétique présentent un fort élargissement par rapport à l'alliage /73/79/80/. D'après ces mesures le moment du Fer ne semble pas augmenter de façon évidente lorsque l'on passe de l'alliage à l'hydrure (tableau 6.3 et /73/86/). Les spectres hyperfins sur les noyaux ^{161}Dy et ^{166}Er ont été obtenus respectivement dans les phases hydrures de $DyFe_2$ et de $ErFe_2$ par effet Mössbauer /76/79/. Si l'on compare les champs hyperfins $H(R)$ mesurés sur les mêmes noyaux dans les hydrures correspondants, on constate que ces derniers sont réduits de 430 kOe. dans $DyFe_2H_{1.92}$ et de 104 kOe dans $ErFe_2H_{2.01}$. Compte tenu de l'intense champ transféré du Fer sur la Terre Rare, $H_{Fe}(R)$, dans les RFe_2 (de 500 à 600 kOe) et de l'affaiblissement de l'échange R-Fe manifesté par ailleurs, on peut attribuer cette chute de $H_{hf}(R)$ à une décroissance de $H_{Fe}(R)$. Dans ces conditions, le moment de la Terre Rare doit rester voisin de la saturation dans la phase hydrure.

Il existe une variation systématique des déplacements isomériques des spectres Mössbauer du ^{57}Fe , ^{161}Dy et ^{155}Gd dans une variété d'hydrures à priori très différents du point de vue structural et magnétique. Compte tenu du signe de $(\langle R^2 \rangle_{exc} - \langle R^2 \rangle_{fond})$, cette variation correspond toujours à une diminution de la densité électronique au noyau dans la phase hydrure par rapport à l'alliage /1/76/97/98/81/ (Tableau 6.3).

TABLEAU 6.3 PROPRIETES HYPERFINES DES RFe_2H_x OBTENUES
PAR EFFET MOSSBAUER

Composé	réf.	x	$H(^{57}Fe)$ /x=0 (kOe)	$H(^{161}Dy)$ (kOe)	$H(^{166}Er)$ (kOe)	$\Delta IS(^{57}Fe)$ /x=0 (mm/s)
(C14) $ScFe_2H_x$	78	2	+128 (78)			+0.37 (300)
	96	3.2				+0.5 (4.2)
YFe_2H_x	72	~ 4	+37 (225)			+0.46 (300)
$GdFe_2H_x$	72	~ 4				$\sim +0.40$ (420)
$DyFe_2H_x$	73	1.92	+17 (77)	6050 ± 80 (4.2)		+0.08 (295) +0.28
	80	4.5	-220 (4.2)	5680 ± 80 (4.2) 5190 ± 80 (4.2)		
$ErFe_2H_x$	79	2.01			8080 ± 90 (4.2)	+0.45 (300) / C_0
	79	3.65	2.65		7075 ± 50 (4.2)	+0.60 (300) / C_2
$LuFe_2H_x$	76	4	-40 (300)			+ 0.35 + 0.87 (300)

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS L'ETAT ORDONNE

7. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE DANS L'ÉTAT ORDONNÉ

La présence du champ local permet d'observer la résonance des noyaux en l'absence de champ extérieur statique. On décrira surtout les propriétés statiques des niveaux d'énergie nucléaire, les propriétés dynamiques n'étant abordées que pour décrire les caractéristiques de la RMN dans les matériaux ordonnés et les conditions d'observation du signal.

7.1 Hamiltonien approché et niveaux d'énergie ^{d'un noyau} de terre rare /47/

Hamiltonien d'interaction hyperfine magnétique

Le champ magnétique vu par les noyaux des ions Er^{3+} et Tb^{3+} est largement dominé par l'interaction dipolaire magnétique entre le moment magnétique ^{et celui du noyau} de la couche 4f. Ce champ peut s'exprimer analytiquement en calculant le champ dipolaire d'orbite et de spin de chacun des électrons 4f, puis en projetant la somme de ces champs sur le moment cinétique total J ; le hamiltonien d'interaction prend alors la forme :

$$\mathcal{H}_0 = h A \vec{I} \cdot \vec{J} = - \vec{\mu}_n \cdot \vec{H}_{4f}$$

où $\vec{H}_{4f} = - \frac{A}{\chi_n} \langle \vec{J} \rangle$

et A la constante hyperfine de la couche 4f, c'est une fonction de $\langle r^{-3} \rangle_{4f}$, J , L et S .

En fait A est déterminé expérimentalement, le plus souvent par des mesures de résonance paramagnétique électronique /47/. Elle contient dans ce cas les contributions provenant de la polarisation des couches internes par la couche 4f (phénomène dit de "Polarisation de coeur").

Par analogie avec cette expression, on pose dans le métal

$$\mathcal{H} = h \vec{a} \cdot \vec{I} = \vec{\mu}_n \cdot \vec{H}_{\text{loc}}$$

où $\vec{H}_{\text{loc}} = \frac{\vec{a}}{\chi_n}$

TABLEAU 7.1 : PROPRIETES HYPERFINES DES TERRES RARES

(Terres Rares lourdes + Yttrium)

Isotope	Abondance %	I	g_n	$\frac{10^{30} Q_n}{I (2I - 1)}$ (m ²)	a_o' (MHz)	B_o' (MHz)
Y 89	100	1/2	- 0.2736	0	0	0
Gd 155	14.7	3/2	- 0.172	+ 53 $\pm$ 5	+42.17	- 0.16
Gd 157	15.7	3/2	- 0.224	+ 57 $\pm$ 5	+55.33	- 0.17
Tb 159	100	3/2	+ 1.329	+ 45 $\pm$ 4	+3180 $\pm$ 30	+386 $\pm$ 20
Dy 161	18.9	5/2	- 0.18	+ 24 $\pm$ 3	-821 $\pm$ 16	+219 $\pm$ 11
Dy 163	25.0	5/2	+ 0.26	+ 25 $\pm$ 3	+1143 $\pm$ 22	+228 $\pm$ 11
Ho 165	100	7/2	+ 1.151	+ 11.4	+6497 $\pm$ 8	+ 63 $\pm$ 3
Er 167	22.9	7/2	- 0.1614	+ 13.48 $\pm$ 0.05	-940 $\pm$ 9	- 68 $\pm$ 3
Tm 169	100	1/2	- 0.462	0	- 2333	0
Yb 171	14.3	1/2	+ 0.98376	0	+3105 $\pm$ 5	0
Yb 173	16.2	5/2	- 0.27102	+ 28 $\pm$ 2	-852 $\pm$ 2	- 316 $\pm$ 16
Lu 175	97.4	7/2	+ 0.637	+ 26.7	0	0

$\vec{H}_{loc}$ est dans le champ magnétique local total, c'est à dire, H_{4f} augmenté des contributions extérieures nettement plus faibles en général (de 1 à 2 ordres de grandeur). De ce fait on considère qu'il possède la même direction que $\vec{H}_{4f}$.

Hamiltonien d'interaction hyperfine électrostatique [47, 125]

Dans les composés RFe_2 , la symétrie du site de la Terre Rare est cubique ($\bar{4}3m$) et le gradient du champ électrique de réseau s'annule identiquement (sauf en présence de magnétostriction). La source principale de gradient de champ électrique provient du moment quadrupolaire de la couche 4f ; il existe éventuellement une faible contribution de la polarisation orbitale des électrons 5d. Dans le repère principal du gradient lié à la couche 4f (lié à la direction de J) on a :

$$H_Q = h P_{\parallel} \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) + \eta/3 (I_x^2 - I_y^2) \right\}$$

où $h P_{\parallel} = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} V_{zz}$

• $V_{zz} = -e \langle r_q^{-3} \rangle \propto_J \langle \psi_{4f} | 3J_z - J(J+1) | \psi_{4f} \rangle$

• $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$

• Q est le moment quadrupolaire du noyau

$\langle r_q^{-3} \rangle = (1-R) \langle r^{-3} \rangle$ où R est le coefficient d'écrantage

de Sternheimer des électrons 4f par les électrons de coeur.

• $\alpha_J = \langle J || \alpha || J \rangle$ est caractéristique de la couche $4f^n$ est tabulé par Stevens /25/

On pose souvent $h P_{\parallel}^{\circ} = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} V_{zz} \frac{\langle J_z \rangle}{J} = J_z$

Cette grandeur, comme la constante hyperfine A, est obtenue expérimentalement (Bleaney, /47/). On exprime alors $P_{//}$ en fonction de $P_{//}^0$:

$$P_{//} = P_{//}^0 \frac{\langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle}{J(2J-1)}$$

N.B. Lorsque la fonction 4f est dans un état saturé $|J, J\rangle$, est alors strictement nul /22/. Compte tenu que dans les RFe_2 , $|\psi_{4f}\rangle$ est très voisine de cet état (à basse température) et que $I_x^2 - I_y^2$ n'intervient qu'au second ordre (on a la plupart du temps $P \ll a$), il est largement suffisant de s'en tenir à la partie séculaire :

$$\mathcal{H}_Q = h P_{//} \left\{ I_z^2 - 1/3 I(I+1) \right\}$$

- Remarques : 1. Les électrons 5d pouvant présenter une polarisation orbitale (démontrée dans les RAI_2 et RZn), il peut alors exister un gradient de champ électrique additionnel ($\sim I_z^2$ (5d)).
2. En outre, les RFe_2 , est notamment $TbFe_2$, sont très magnétostrictifs et le site de la terre rare n'a pas strictement la symétrie 43m mais 3m (cas de $TbFe_2$, /121/). Ceci doit aussi produire un gradient de champ électrique supplémentaire.

Hamiltonien total et niveaux d'énergie du noyau de terre rare, spectre théorique.

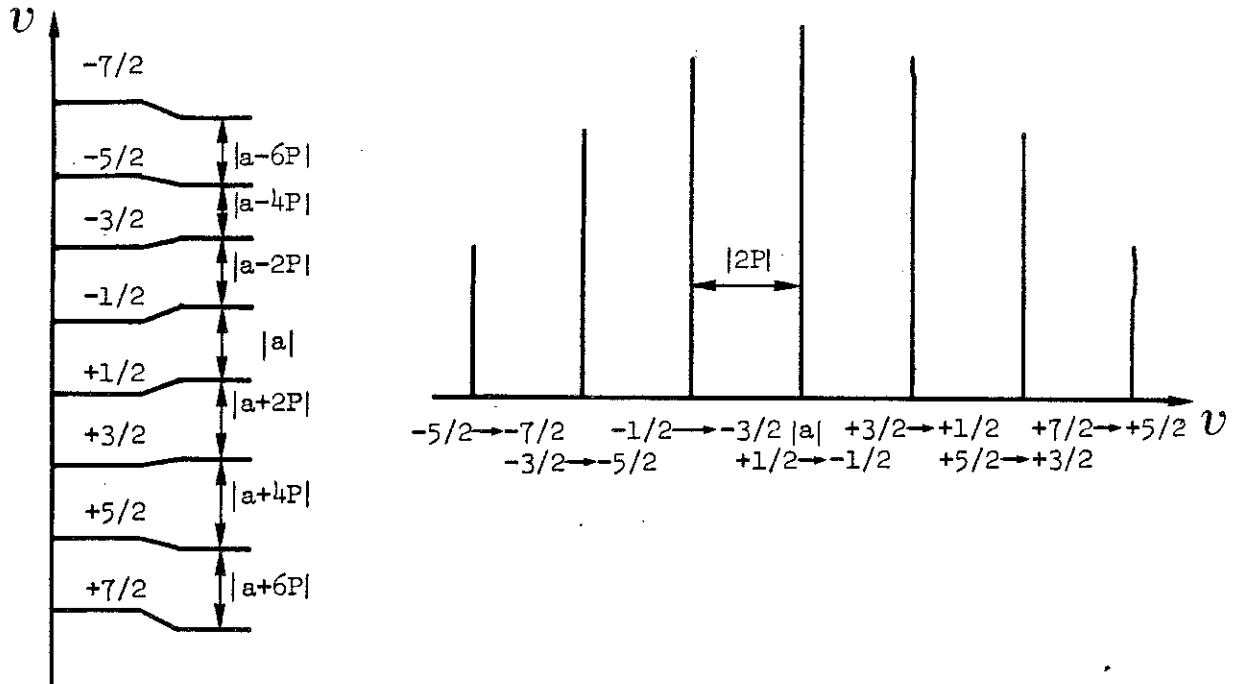
Compte tenu des approximations précédentes, le hamiltonien total du noyau de terre rare peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H} = h \vec{a} \cdot \vec{I} + h P \left\{ I_z^2 - 1/3 I(I+1) \right\}$$

a et P contiennent toutes les informations concernant l'environnement magnétique et électrostatique : $\vec{a} = -\gamma_n \vec{H}_T$ et $P = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \cdot V_{zz}^T$

Leur signe est néanmoins fixé par la contribution dominante de la couche 4f.

a) Niveaux d'énergie et spectre théorique de ^{167}Er ($I=7/2$, $a < 0$, $P < 0$)



b) Niveaux d'énergie et spectre théorique de ^{159}Tb ($I=3/2$, $a > 0$, $P > 0$)

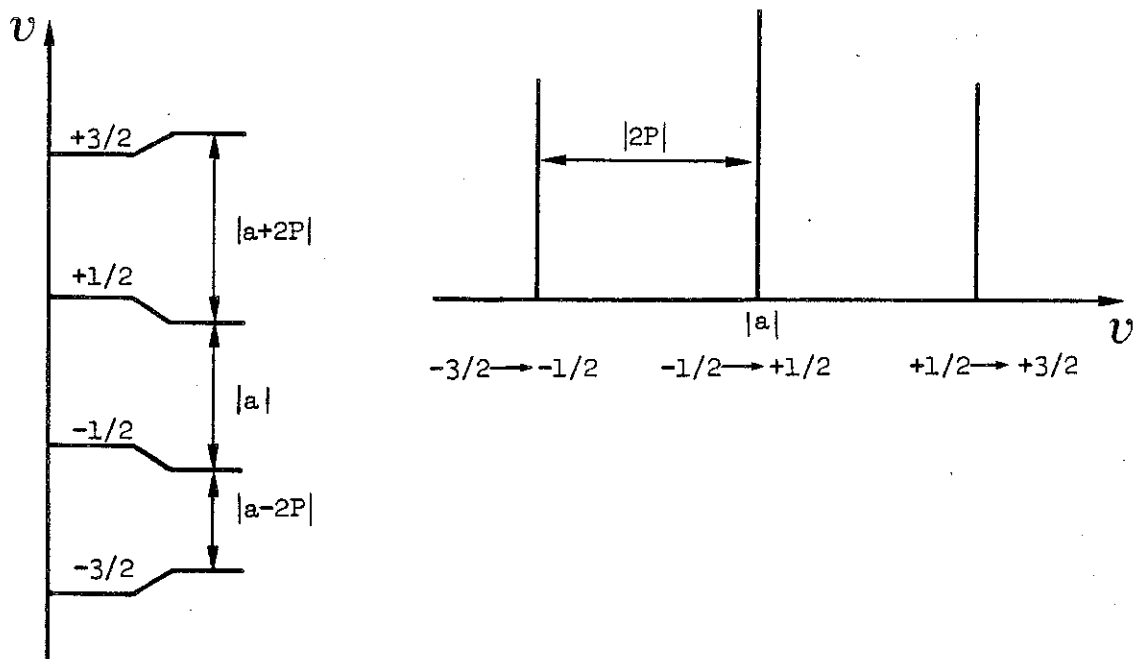


Figure 7.1

Les énergies des états nucléaires sont alors donnés par

$$E_m = h a m + h P (m^2 - 1/3 I (I+1))$$

et les fréquences de transitions, permises si $\Delta m = \pm 1$,

$$\nu_{m, m-1} = |a + (2m-1) P|$$

On a donc $2I$ raies pour un noyau de spin I , séparées de $2P$, la raie centrale ($1/2, -1/2$) étant centrée à la fréquence a (fig. 7.1)

On notera aussi souvent l'intervalle $2P$ par $\hat{\nu}_Q$.

Intensité théorique des raies

La règle d'or de Fermi permet de calculer la probabilité de transition de W entre les niveaux précédents sous l'action d'un champ tournant $\vec{H}_1(t)$ par :

$$W_{m, m+1} = \frac{\gamma_n^2 H_1^2}{4} (I-m)(I+m+1) g_m(\nu)$$

où $g_m(\nu)$ est la distribution en fréquence, de toute origine, de la transition $m \rightarrow m+1$. On reproduit les intensités correspondantes ($\sim W$) pour $I = 7/2$ (^{167}Er) et $I = 3/2$ (^{159}Tb) sur la figure 7.1.

Remarques : 1. Le signe de P ne peut être obtenu par un tel calcul au premier ordre.

2. Celui de a peut être atteint par l'application d'un champ extérieur. On a alors $|a| \sim |\vec{H}_n + \vec{H}_{\text{ext}}|$, la fréquence $\nu_{1/2, -1/2}$ se déplace donc vers les hautes ou les basses fréquences selon que $\vec{H}_{\text{ext}}$ est parallèle à $\vec{H}_n$ ou anti-parallèle à $\vec{H}_n$ (Ce dernier est lié à la direction de l'aimantation électronique qui s'oriente sous $\vec{H}_{\text{ext}}$). Dans la pratique cette détermination n'est réalisable que pour les terres rares présentant un champ hyperfin pas trop grand devant les champs appliqués (c'est le cas pour Gd seulement ou pour les terres rares non magnétiques sur lesquelles on ne mesure que le champ transféré, i.e. YFe₂ ou LuFe₂).

7.2. Echo de spin dans les corps magnétiquement ordonnés

7.2.1. Caractéristiques du milieu métallique magnétique

La séparation des niveaux nucléaires et leur relaxation est due à l'interaction des spins nucléaires avec des champs électriques et magnétiques locaux. Ces phénomènes sont donc intimement liés à la structure magnétique et électronique du milieu.

La distribution des fréquences de Larmor qui produit la largeur de raie est très importante. Cette largeur est beaucoup plus grande que les largeurs spectrales des impulsions de champ radiofréquence qu'il est raisonnablement possible d'appliquer (la largeur des raies est au minimum de 10 MHz, les impulsions rf doivent donc durer au plus 0.1 μ s si on veut que tous les moments de la raie résonnent pendant l'impulsion).

Dans les corps magnétiques, l'observation du signal est grandement facilitée par la présence du phénomène d'amplification du champ radiofréquence.

Lorsque le corps est métallique, l'effet de peau diminue la pénétration du champ radiofréquence et donc le nombre de noyaux résonnant. La profondeur de peau varie en $\frac{1}{\sqrt{\nu}}$ et est de 50 à 100 μ m à 10 MHz. Il est donc nécessaire de réduire les échantillons en poudre fine afin d'augmenter la surface effective.

7.2.2. Configuration de l'écho de spin dans un corps magnétique

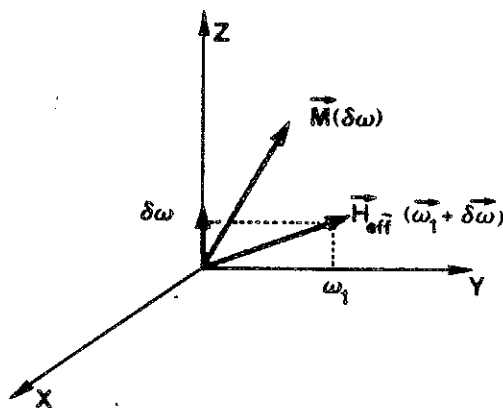
Dans une séquence classique ($\pi/2, \pi$) d'écho de spin, sans relaxation transverse, l'amplitude de la composante transverse de l'aimantation nucléaire est constante et maximale à la fin du pulse $\pi/2$ défini par $\omega_1 \tau = \pi/2$.

En présence de relaxation transverse tel que $T_2^* \ll T_1$ (fig.7.2), les mécanismes de défocalisation atténuent très rapidement l'amplitude du signal observé à la fin du pulse $\pi/2$. L'application d'un second pulse de durée 2τ , au bout d'un temps t_p pas trop long devant le temps de vie des niveaux nucléaires (T_2) restitue le signal à l'instant $2t_p$. L'amplitude de ce signal est caractéristique du temps de vie des niveaux nucléaires (T_2) et non du temps T_2^* du à la distribution des fréquences de Larmor.

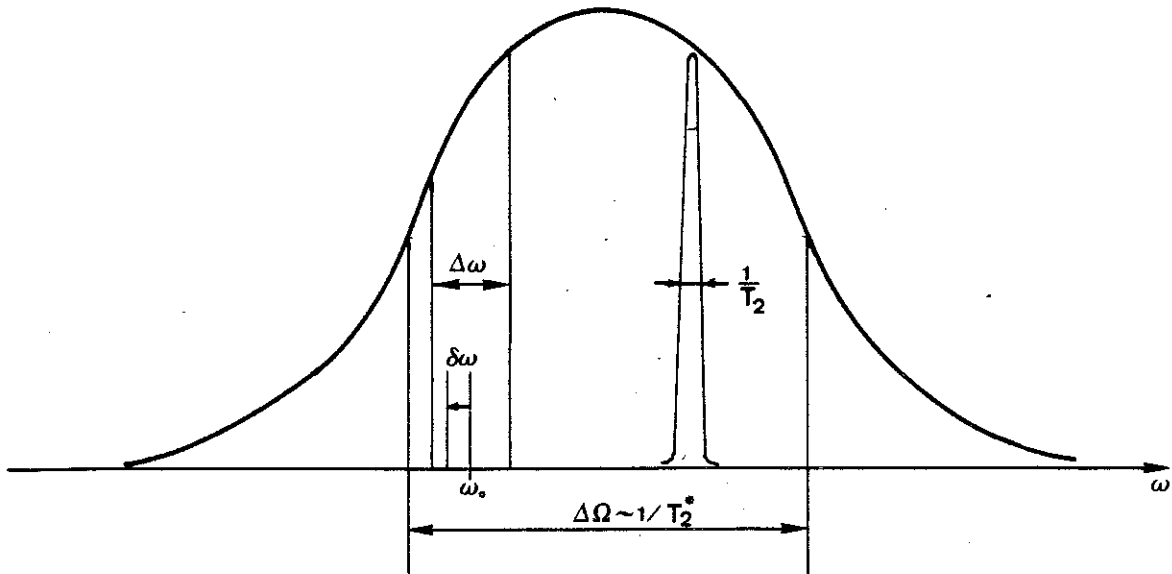
On va voir que dans le cas des très forts élargissements inhomogènes (présents dans les corps magnétiques) il n'est jamais possible d'appliquer une séquence $(\pi/2, \pi)$ qui soit vraiment réalisée pour tous les spins participant au signal.

Cas des raies inhomogènes fines (corps diamagnétiques) :

On peut alors appliquer des pulses de largeur spectrale $\Delta\omega \gg \Delta\Omega$ ($\tau \sim \frac{1}{\Delta\omega}$). L'application d'un pulse $\pi/2$ tel que $\omega_1 \tau = \pi/2$ implique donc $\omega_1 \sim \Delta\omega \gg \Delta\Omega$. Dans le repère tournant à ω_0 , les moments, de fréquence $\omega_0 + \delta\omega$, tournent à $\delta\omega \ll \Delta\Omega \ll \omega_1$. Par conséquent la condition $\omega_1 \tau = \pi/2$ est approximativement vérifiée par tous les moments de la raie.



Aimantation nucléaire dans le référentiel tournant à ω_0 . $\vec{M}(\delta\omega)$ tourne autour de H_{eff} ; dans le cas des raies larges $\delta\omega$ peut être de l'ordre de ω_1 , et $\vec{M}$ ne peut être considérée comme fixe dans le repère.



a) Largeurs typiques dans un ferromagnétique

$\Delta\Omega = \frac{2\pi}{T_2}$ est la largeur de raie inhomogène

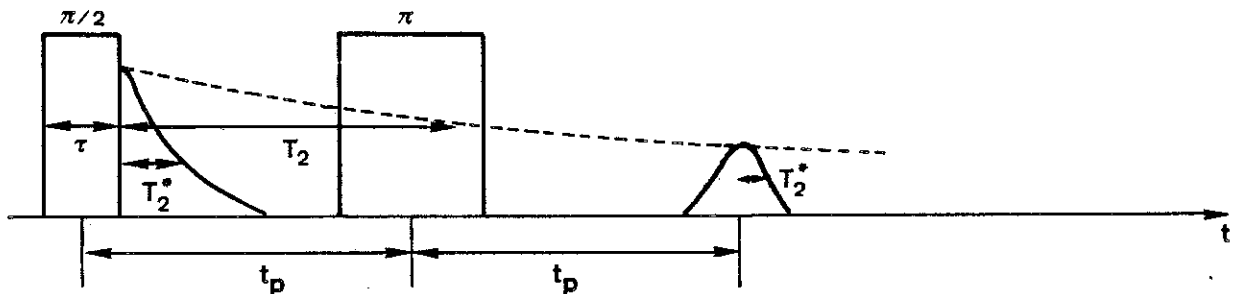
$\Delta\omega = \frac{2\pi}{T_2}$ est la largeur spectrale du pulse $\pi/2$

$\delta\omega$ est la pulsation des moments de fréquence dans le repère tournant à ω_0

T_2 est le temps de vie des niveaux nucléaires

ω est la fréquence d'émission du champ $H_1(t)$

configuration dans un ferro: $\Delta\omega \ll \Delta\Omega$; $t_p \sim T_2^*$; $T_1, T_2 \gg T_2^*, t_p, \tau$



b) séquence de pulses

Figure 7.2 Notations

Cas des raies inhomogènes larges (corps magnétiques) :

On a alors $\Delta\omega \ll \Delta\Omega$, les fréquences $\delta\omega$ possibles dans le repère tournant à ω_0 , couvrent nécessairement la bande $\Delta\omega$. Comme $\Delta\omega \sim \omega_1$, on voit que dans le repère tournant à ω_0 de nombreux spins tournent non autour de $\vec{\omega}_1$, mais autour de $\vec{\omega}_1 + \delta\vec{\omega}$ très différent de $\vec{\omega}_1$. Il est équivalent le dire que durant le pulse $\pi/2$ la défocalisation due à la distribution des fréquences de Harmor a déjà commencé à se produire ($\tau \sim T_2^*$). La description d'un écho dans ces conditions par une simple séquence $(\pi/2, \pi)$ n'est donc pas adéquate.

Optimisation des conditions de pulses :

La présence du coefficient d'amplification fait qu'on ne connaît pas à l'avance le champ radiofréquence que subissent les noyaux. Bloom et Mims /126,127/ ont montré que la forme de l'écho dépendait fortement de la valeur de l'angle $\omega_1\tau$ dont a tourné l'aimantation nucléaire vis-à-vis de oz dans le repère tournant à ω_0 . La valeur correspond à la forme la plus régulière de l'écho (et donc la plus facile à mesurer). On optimise d'abord la forme de celui-ci en faisant varier la puissance émise, puis on affine en cherchant le maximum du signal (où la condition $\gamma_n \eta H_1 \tau \sim \pi/2$ est approximativement vérifiée).

7.2.3. Mécanisme de relaxation nucléaire dans les corps magnétiques /22/

Temps de relaxation longitudinal T_1 des noyaux appartenant à des ions magnétiques

Les mécanismes de relaxation purement électroniques (KORRINGA, /130/) sont largement dominés par la relaxation due aux ondes de spin.

Dans les ions magnétiques le champ hyperfin est essentiellement dû à la couche 4f. Les fluctuations de ce champ s'expriment à l'aide de celles de $\vec{J}$. A basse température on peut représenter ces fluctuations à l'aide du formalisme des ondes de spin. Deux cas se présentent :

1. Si le gap d'onde de spin est inférieur aux fréquences des transitions nucléaires, on a une probabilité de transition induite par les fluctuations du moment cinétique $\vec{J}$:

$$\frac{1}{T_1} \sim W_{ij} = 8 \pi^2 A^2 \left| \langle i | I_x | j \rangle \right|^2 \int_0^{+\infty} \langle J_+(t) J_-(0) \rangle \cos \omega_{ij} t \, dt$$

où A est la constante hyperfine de la couche 4f. Les fréquences apparaissant dans le spectre de $\langle J_+(t) J_-(0) \rangle$ sont alors celles des excitations élémentaires magnétiques (ondes de spin).

2. Si le gap d'onde de spin est supérieur aux fréquences des transitions nucléaires, le mécanisme précédent ne fonctionne pas. Un calcul au second ordre sur les états nucléaires, les ondes de spin et les électrons de conduction permet d'obtenir la probabilité de transition suivante : (WEGER, /131/) :

$$W_{ij} \sim \omega_{ij}^2 \left| \langle i | I_x | j \rangle \right|^2 T$$

Les ondes de spin, ici, ne sont créées que virtuellement et servent d'intermédiaire dans le transfert d'énergie entre les états nucléaires et les électrons de conduction. La dépendance en ω^2 est caractéristique de ce type de relaxation.

D'autres processus, donnant diverses dépendances de T_1 en fonction de la température et de la fréquence, sont également possibles.

Temps de relaxation transverse T_2 (Spin - Spin)

Ce temps correspond à des interactions qui conservent l'énergie du système de spin dans son ensemble, mais qui défocalisent les fonctions

d'onde nucléaires les unes par rapport aux autres. Le mécanisme principal est analogue à celui de WEGER mais l'onde de spin est responsable d'un transfert d'énergie de noyau à noyau (SUHL et NAKAMURA, /132/, /124/). A partir du hamiltonien d'interaction $\vec{I}_i \cdot \vec{J}_j$, dont on ne garde que la partie non séculaire :

$$\mathcal{H} = \frac{Ah}{2} \sum_i I_i^+ J_i^- + I_i^- J_i^+$$

on peut aboutir à un hamiltonien d'interaction effectif spin, I_i spin I_j :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} I_i^+ I_j^-$$

qui n'a d'éléments de matrice qu'entre des états du système de spin I qui ont même énergie.

On peut obtenir alors pour U_{ij} ($\sim \frac{1}{T_2}$) l'expression

$$U_{ij} \sim \frac{1}{D r_{ij}} \exp(-\sqrt{\frac{\Delta}{D}} r_{ij})$$

à l'aide de la relation de dispersion des ondes de spin $\omega(q) = \Delta + Dq^2$.

On voit donc que la largeur du gap d'onde de spin, d'après ce modèle, influe fortement sur les conditions d'observation du signal de résonance.

7.2.4. Le coefficient d'amplification du champ radiofréquence

L'amplification du champ radiofréquence reflète la mobilité de l'aimantation sous l'action de H_1 . D'où deux cas à distinguer : l'amplification dans les domaines et celle dans les parois /133/. Nous ne donnerons ici qu'une description approchée de ces deux mécanismes.

Le coefficient d'amplification dans les domaines :

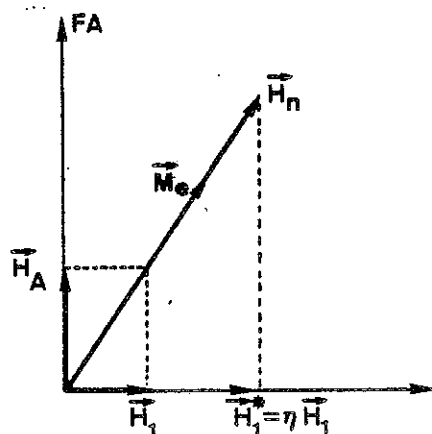
L'aimantation électronique, $\vec{M}$, est déviée de la direction de facile aimantation F.A. sous l'action du champ $\vec{H}_1 + \vec{H}_A$, oscillant à ω_0 . $\vec{H}_A$ est le champ d'anisotropie (anisotropie uniaxiale). $\vec{H}_n$ est le

champ hyperfin, en général colinéaire à $\vec{M}$.

On a donc $\frac{H_n}{H_1^*} = \frac{H_A}{H_1}$ soit $H_1^* = \frac{H_n}{H_A} H_1$ (voir la figure ci-dessous)

et

$$\gamma = \frac{H_n}{H_A}$$



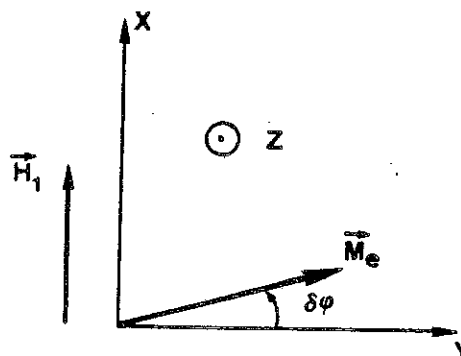
Evaluation du coefficient d'amplification dans un domaine en présence d'une anisotropie uniaxiale.

FA : direction de facile aimantation ;
 H_A : champ d'anisotropie ;
 H_1 : champ radiofréquence appliqué ;
 M_e : Aimantation électronique ;
 H_n : champ hyperfin au noyau // à M_e .

Ce coefficient γ n'est relié qu'aux coefficients de champ cristallin (via H_A) et non aux constantes d'échange. γ vaut de l'ordre de 10 à 1000. Ce phénomène d'amplification, ainsi que celui dans les parois joue aussi bien pendant le stade de l'irradiation des noyaux par le champ radiofréquence que pendant la réponse des spins nucléaires.

Le coefficient d'amplification dans les parois de Bloch (larges)

Une paroi de Bloch très large est invariante par translation le long de sa normale ; son déplacement ne consomme donc pas d'énergie d'échange ni d'anisotropie mais seulement de l'énergie dipolaire magnétique, beaucoup plus faible.



Moment électronique dans une paroi de Bloch
(direction OZ normale à la paroi)

Considérons une paroi de Bloch dont la normale est orientée selon oz, le champ $\vec{H}_1$, étant appliqué selon l'aimantation des domaines limitrophes. On considère le mouvement des moments situés au centre de la paroi lorsque celle-ci se déplace sous l'action de $\vec{H}_1$ (d'un mouvement oscillant).

$$\text{On a donc } H_1^* = H_n \sin \delta \varphi \sim H_n \delta \varphi$$

$\delta \varphi$ est l'angle maximum que fait un moment central avec oy lorsque la paroi est à son maximum de déplacement.

$$\text{Comme } H_1^* = \gamma H_1, \text{ on a } \gamma = \frac{H_n}{H_1} \delta \varphi$$

Par ailleurs le champ H_1 qu'il faut appliquer pour déplacer la paroi sur une distance δz peut être estimé en prenant la fraction $\frac{\delta z}{d}$ du champ démagnétisant $D_{//} M$ de l'échantillon (d est la dimension d'un domaine)

$$\text{Donc } H_1 = \frac{\delta z}{d} D_{//} M = \frac{\delta z}{\delta \varphi} \frac{\delta \varphi}{d} D_{//} M$$

et finalement

$$\boxed{\gamma = \frac{d}{D_{//} M} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) H_n} \quad \text{de l'ordre de } 10^6 \text{ dans le Dy métal}$$

Remarque : 1. La largeur d'une paroi de Bloch dans le cas d'une anisotropie uniaxiale varie en $\sqrt{\frac{J}{K}} \sim \frac{\partial z}{\partial \varphi}$. On s'attend donc dans ce modèle à avoir $\eta \sim \sqrt{\frac{K}{J}}$: quand J décroît, η croît. Or en présence d'hydrogène c'est l'effet inverse : les interactions d'échange diminuent et le coefficient d'amplification aussi. On peut remarquer alors que le modèle précédent n'est plus valable si la paroi est trop étroite auquel cas la périodicité du réseau diminue sa mobilité (la largeur d'une paroi de Bloch diminue ^{avec} les interactions d'échange). En outre la présence de défauts introduits par hydrogénation et surtout les fluctuations de concentration d'hydrogène peuvent fortement bloquer les parois et diminuer η .

2. On considère en général que le signal provient, non du centre de paroi où η est maximum /22/ mais des bords de parois. On peut montrer que l'existence de modes propres de parois est responsable d'un T_2 très court pour les noyaux situés au centre ou au voisinage de celle-ci. Le signal original de ces noyaux est alors inobservable /128//129/.

7.2.5. La largeur inhomogène

Les raies quadrupolaires étant toujours résolues dans ErFe_2 et TbFe_2 , il est utile d'obtenir l'expression de la largeur de chacune de ces raies à partir des distributions sur a et sur P dans l'expression

$$\nu_{m,m-1} = a + (2m - 1) P \quad (a > 0, P > 0)$$

soit $g_1(a)$ la distribution normée de a : $\int g_1(a) da = 1$
 $g_2(P)$ " " " P : $\int g_2(P) dP = 1$

La distribution $G_{m,m-1}(\nu)$ s'obtient à partir de l'expression

$$G_{m,m-1}(\nu) = \frac{1}{2m-1} \int g_1(a) g_2\left(\frac{\nu-a}{2m-1}\right) da = \int g_1(\nu-(2m-1)P) g_2(P) dP$$

Le second moment de la raie est alors

$$\Delta\nu_m^2 = \Delta a^2 + (2m-1)^2 \Delta P^2 + 2(2m-1) (\langle aP \rangle - a_0 P_0)$$

où $a_0 = \langle a \rangle$, $P_0 = \langle P \rangle$

$$\text{et } \langle aP \rangle = \int aP g_1(a) g_2(P) da dP$$

On constate alors que le 3ème terme produit une largeur non symétrique des raies de part et d'autre de la raie $(1/2, -1/2)$.

Concernant ce 3ème terme deux cas limites se présentent :

1. Si les distributions sur a et sur P sont dépendantes

on a alors $g_1(a,P) = \delta(a-a(P))$ et

$$\langle aP \rangle = \int P g_2(P) \int a g_1(a,P) dP da = \int P a(P) g_2(P) dP$$

et $\langle aP \rangle$ est différent de $a_0 P_0$.

Physiquement ce cas correspond à une origine purement ionique de a et P ($a \sim \langle J_z \rangle$ et $P \sim \langle J_z^2 \rangle$).

2. Si les deux distributions sont indépendantes (cas improbable)

on peut séparer les intégrales sur a et sur P :

$$\langle aP \rangle = a_0 P_0, \text{ et le spectre est symétrique.}$$

7.3 Mesure précise de $\langle J_z \rangle$ par RMN /71/

L'écart quadrupolaire mesuré par la RMN du noyau de terre rare, $\nu_Q = 2P$, lorsque celle-ci est en symétrie cubique permet d'atteindre $\langle J_z^2 \rangle$ par l'expression

$$V_a = \frac{2 P_{//}^0}{J(2J-1)} < 3 J_z^2 - J(J+1) > \quad /47/$$

Sachant que la fonction d'onde $4f$, s'écrit lorsque $\vec{J}$ est selon un axe d'ordre n :

$$|\Psi\rangle = a_0 |J, J\rangle + a_1 |J, J-n\rangle + \dots$$

$$n = 4 \text{ pour FA} = 100$$

$$n = 3 \quad \text{"} \quad \text{FA} = 111$$

$$n = 2 \quad \text{"} \quad \text{FA} = 110$$

Quand la fonction d'onde est voisine de $|J, J\rangle$ on peut écrire approximativement

$$|\Psi_{4f}\rangle \simeq a_0 |J, J\rangle + \sqrt{1-a_0^2} |J, J-n\rangle$$

d'où approximativement

$$< J_z^2 > \simeq a_0^2 J^2 + a_1^2 (J-n)^2 \simeq a_0^2 J^2 + (1-a_0^2) (J-n)^2$$

$$< J_z > \simeq a_0^2 J + (1-a_0^2) (J-n)$$

Cette méthode permet de déterminer $< J_z >$ avec une précision au mieux de 2% selon la précision sur $P_{//}^0$. Il faut remarquer qu'elle est extrêmement simple vis-à-vis d'autres méthodes classiques (neutrons polarisés, diffusion inélastique de neutrons) et qu'elle ne nécessite pas d'échantillon monocristallin.

7.4. Le spectromètre VHF pulsé

Son schéma synoptique est donné sur la figure 7.3. Ce spectromètre est adapté à l'observation des raies de résonance des noyaux résonnant dans la gamme de fréquence 300 à 4000 MHz dans un champ extérieur nul. Tout le dispositif est conçu pour travailler en régime pulsé, la fréquence d'émission étant continuellement accordable.

L'appareil se décompose en trois parties, l'émetteur, la sonde et le récepteur. Il permet l'observation du signal en détection normale ou synchrone. La première, plus rapide mais moins précise est mieux adaptée à la recherche d'un signal s'étendant sur une très large bande (300 MHz parfois) comme dans les hydrures. C'est cette détection que nous avons exclusivement utilisée ici et que nous décrivons.

l'Emetteur : Il est constitué d'une série d'oscillateurs H.F., d'une puissance de 1kW, alimenté par une T.H.T. de 3000 V pulsé, elle-même commandée par le générateur d'impulsions.

La Sonde : Elle comprend une cavité qui fonctionne en mode coaxial TEM quart d'onde. L'adaptation d'impédance ($Z_0 = 50\Omega$) est réalisée au moyen d'une boucle de couplage que l'on peut faire tourner. L'échantillon est introduit dans une zone où la composante magnétique du champ radiofréquence est maximum, c'est à dire près du sommet de la cavité et de l'âme centrale.

Un circulateur permet d'aiguiller le champ radiofréquence de l'émetteur vers la sonde de mesure et d'extraire la réponse des spins nucléaires, qui est envoyée sur l'entrée du récepteur (isolation minimum 30 db).

Un commutateur double voie à diode PIN protège le récepteur pendant l'émission des impulsions rf.

L'application d'un champ magnétique (30 kOe) est possible grâce à une bobine supraconductrice et permet éventuellement de rendre l'échantillon monodomaine. On peut de plus réguler la température de 1.4 K à 4.2 K (régulation du pompage de l'Hélium) puis de 4.2 K à l'ambiante par un enroulement chauffant et un contre-Dewar.

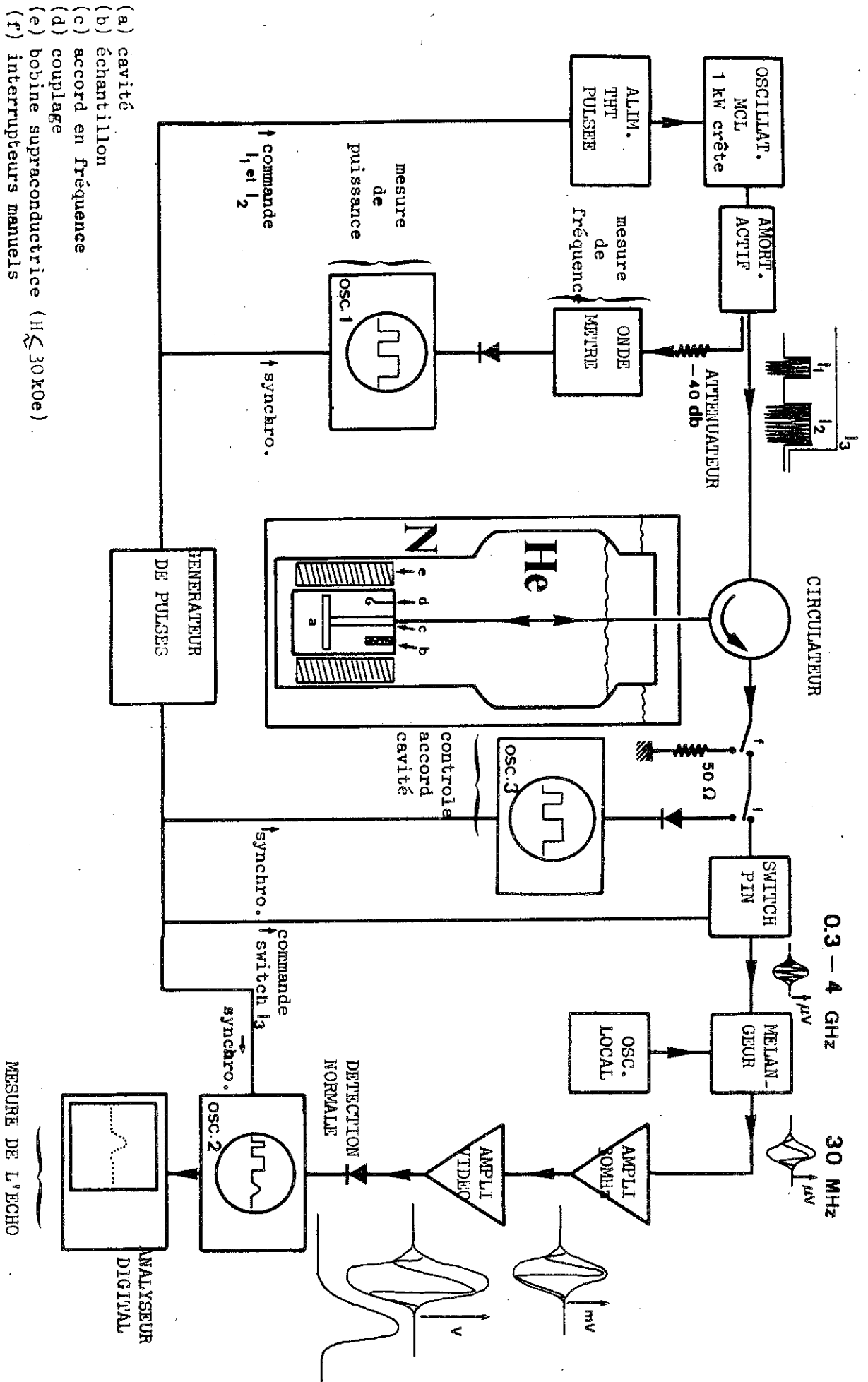


Figure 7.3 : LE SPECTROMETRE UHF PULSE INCOHERENT

Le Récepteur : Il est de type superhétérodyne. Le signal provenant de la cavité est mélangé avec la fréquence de l'oscillateur local de façon à obtenir un signal de fréquence intermédiaire 30 MHz. Ce signal est ensuite amplifié puis détecté et observé sur l'oscilloscope à la suite de la séquence de pulses.

Une raie de résonance s'obtient point par point par la procédure suivante (Fig. 7.4)

- récepteur isolé {
1. On fixe et on mesure la fréquence des pulses d'émission (OSC.1)
 2. On accorde la cavité sur cette fréquence en minimisant la puissance réfléchie (OSC.2)
 3. On commute sur le récepteur et on l'accorde sur la "fuite" des pulses I_1 et I_2 (pour accorder le récepteur sur la fréquence d'émission). On mesure l'amplitude de l'écho soit directement sur l'oscilloscope (OSC.3) soit sur l'analyseur digital multicanaux si le rapport signal sur bruit est mauvais.
 4. On recommence la procédure.

PROPRIETES HYPERFINES ET MAGNETOSTATIQUES DES HYDRURES ErFe_2H_x

8. PROPRIETES HYPERFINES ET MAGNETOSTATIQUES DES HYDRURES $\text{Er Fe}_{2-x}\text{H}_x$

8.1. Mesure de l'aimantation sur poudre

Ces mesures ont été effectuées au Service National des Champs Intenses (SNCI) à Grenoble. La variation thermique de l'aimantation a été obtenue sous des champs de 5 à 40 kOe et entre 4.2 K et 300 K. La variation en fonction du champ (de 0 à 160 kOe) a été obtenue à 4.2 K et 289 K.

Ces expériences visaient d'abord à obtenir le maximum de paramètres magnétiques en fonction de la concentration d'hydrogène (champ moléculaire sur la terre rare et température de compensation en particulier). Il s'agissait ensuite de décrire la structure magnétique à haute composition ($x > 3.3$), structure pour laquelle certains auteurs (83) mettent en doute l'alignement antiparallèle des moments de terre rare et du fer.

8.1.1. Aimantation en fonction de la température

Toutes les courbes (Fig.8.1 et 8.2) montrent un point de compensation bien défini (compte-tenu du champ appliqué de 40 kOe). La température de compensation, T_{comp} , décroît avec l'augmentation de la concentration en hydrogène et est indépendante de la valeur du champ magnétique appliqué (ceci a été testé pour $H = 5, 20, 40$ et 100 kOe).

Mis à part la région basse température ($T < 40$ K) des hydrures de composition inférieure à 2, la variation thermique de l'aimantation peut se représenter jusqu'à T_{comp} par une fonction de Brillouin $B_{15/2}\left(\frac{g\mu_B J H_m}{kT}\right)$ où le champ moléculaire est maintenu constant en température. Cette représentation est grossière et ne tient pas compte du champ cristallin. (Pour l'ion Er^{3+} dans Er Fe_2 , l'espacement maximum des niveaux zeeman est de l'ordre de 600 K, celui des niveaux du champ cristallin est de 200 K). On considère que le champ moléculaire subit par l'Erbium provient de l'échange Er-Fe pour sa plus grande part. L'approximation du champ moléculaire constant pro-

x	0.0	1.45	1.49	1.60	1.69	1.84	1.90	2.61	2.97	3.29	3.60	3.90 (a)
Structure	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	Rhomb.	C15	C15 (a)
α_0 (°A)	7.292	7.574	7.581	7.590	7.615	7.621	7.633	7.733	7.77	7.636 =91°22	7.886	7.828 (a)
T_{comp} (K)	410	280		266		255	260	193	170	85	70	42 (a)
$H_m^{(1)}$ (kOe)	500	350		300				225		175	200	
$H_m^{(2)}$ (kOe)	500			315				221		82	63	

(a) référence /74/

(1) déduit de l'ajustement des courbes d'aimantation à la fonction de Brillouin

(2) déduit de la formule(8.1)

Tableau 8.1 :Résultats structuraux et magnétiques dans $ErFe_2H_x$; l'erreur sur la mesure de la température de compensation est de l'ordre de 5 K ,celle sur le paramètre de réseau de l'ordre de 0.1 Å .

vient alors du fait que le moment du Fer peut être considéré comme constant dans le domaine de température considéré ($0 < T < T_{\text{comp}}$).

Le tableau 8.1 reporte les températures de compensation mesurées ainsi que les champs moléculaires déduits à partir d'un ajustement de la fonction de Brillouin avec les courbes expérimentales. La troisième colonne de ce tableau correspond au champ moléculaire déduit de la valeur de T_{comp} selon le raisonnement suivant :

On peut considérer d'après l'approximation de la fonction de Brillouin que le sous-réseau Erbium est dans une phase paramagnétique soumis au champ externe provenant du sous-réseau Fer. On peut supposer que la température de compensation est suffisamment haute pour qu'on puisse approcher la fonction de Brillouin par la loi de Curie (91) :

$$\langle J_z \rangle = \frac{g\mu_B J(J+1)}{3k_B} \frac{H_m}{T_{\text{comp}} - \theta}$$

où

- . $\langle J_z \rangle$ est la valeur moyenne de la composante sur la direction de facile aimantation du moment cinétique de l'Erbium (valeur prise à T_{comp}),
- . θ est la température paramagnétique de Curie du sous-réseau Erbium, estimée par la température d'ordre du composé isostructural Er Ni_2 : $\theta = 21 \text{ K}$ (20).

A T_{comp} le moment total est nul :

$$g\mu_B \langle J_z \rangle - 2\mu_{\text{Fe}} = 0$$

d'où

$$T_{\text{comp}} = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{6 k_B \mu_{\text{Fe}}} H_m + \theta (\text{Er Ni}_2)$$

Avec les valeurs de $T_{\text{comp}}(\text{Er Fe}_2) = 410 \text{ K}$ (83) et $H_m(\text{Er Fe}_2) = 500 \text{ kOe}$, on obtient finalement :

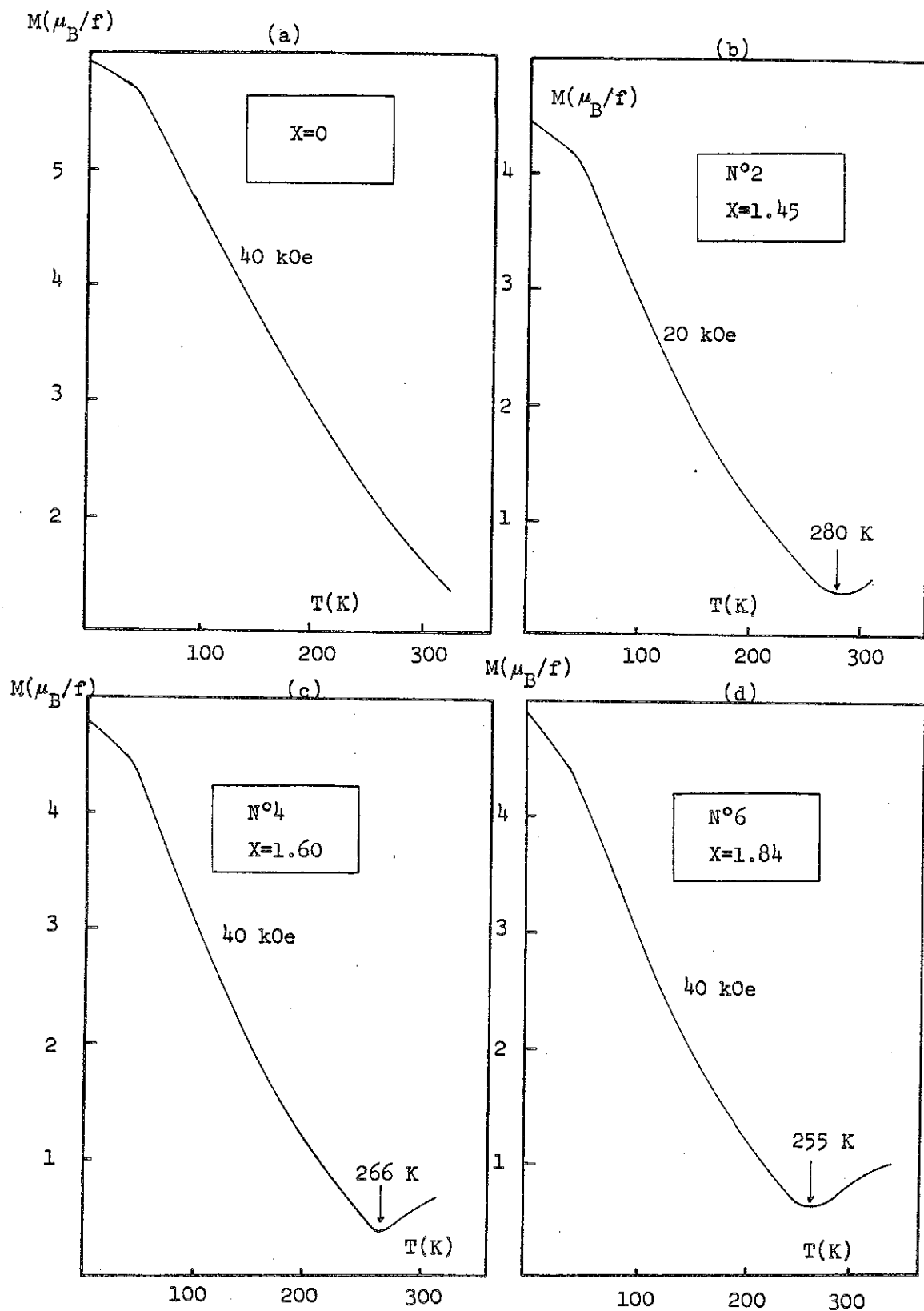


Figure 8.1 Variation thermique de l'aimantation de ErFe_2H_x
(échantillons n° 0, 2, 4 et 6)

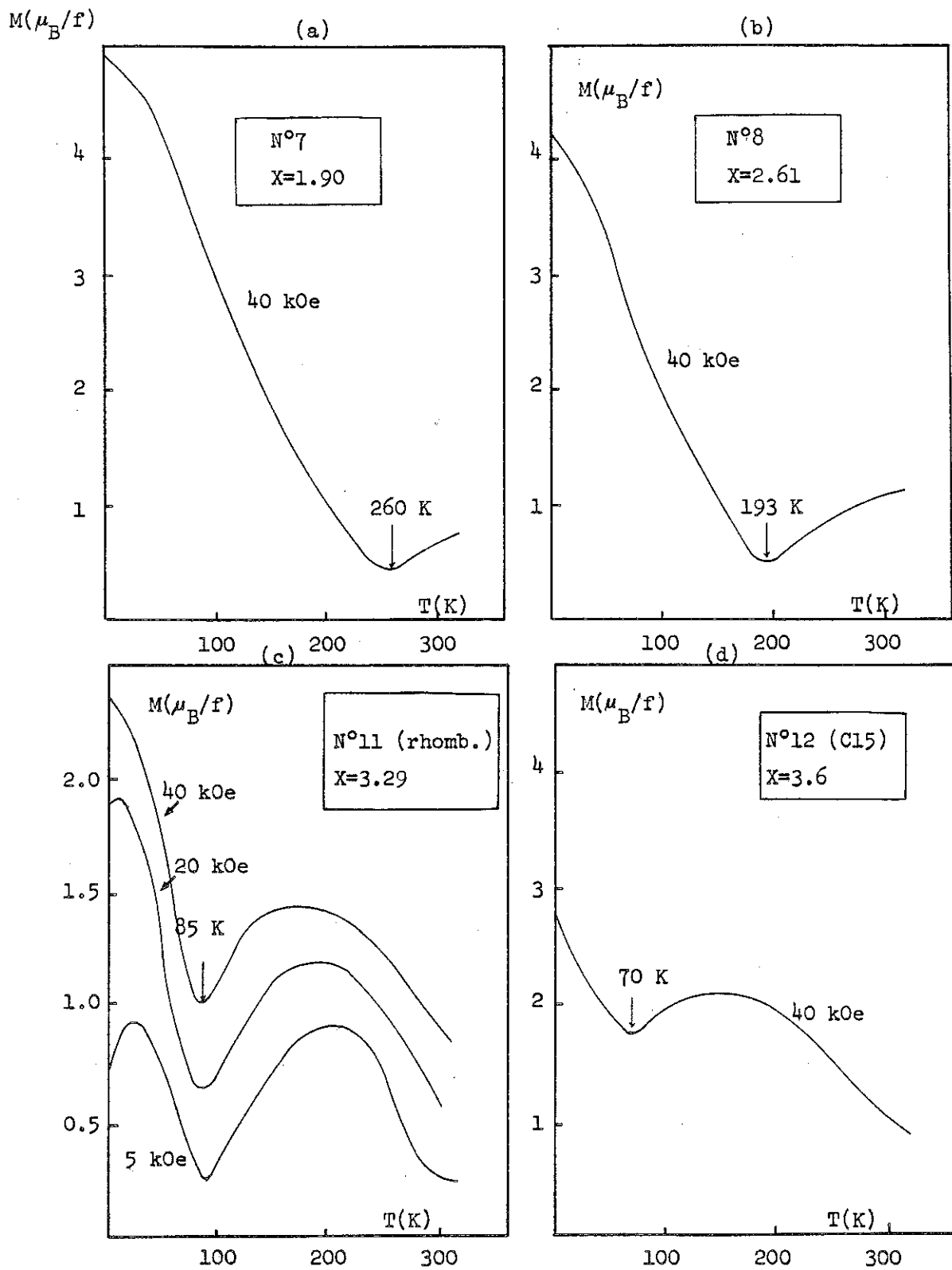


Figure 8.2 : Variation thermique de l'aimantation de $ErFe_2H_x$
(échantillons n°7,8,11,12)

$$T_{comp} = 0.778 H_m + 21 \quad (8.1)$$

où T_{comp} s'exprime en K et H_m en kOe.

Cette formule redonne le bon ordre de grandeur des champs moléculaires obtenus par l'ajustement de la fonction $B_{15/2}$ pour les compositions $0 < x < 3$. On doit donc en déduire que l'alignement des moments de l'erbium et du fer est resté parallèle pour cette gamme de composition et que les valeurs des moments dans ces hydrures sont restés voisins de celles dans l'alliage de départ.

Pour $x > 3$, les champs moléculaires H_m déduits de la formule 8.1 fournissent des valeurs nettement plus faibles que celles obtenues par ajustement de la fonction de Brillouin. Ceci peut se produire pour de nombreuses raisons, physiquement très différentes :

1. Une structure canted (aléatoire autour de la direction opposée à μ_{Fe}) peut apparaître ayant pour origine les fluctuations d'anisotropie magnétocristalline occasionnées par celles de la concentration en hydrogène.
2. Le champ cristallin devient suffisamment important vis à vis du champ moléculaire pour que l'approximation de la fonction de Brillouin ne soit plus valable.
3. Dans les hydrures de composition supérieure à 3, T_{comp} est inférieure à 100 K et la valeur de H_m est rendue imprécise par le faible intervalle de température sur lequel on doit ajuster la fonction de Brillouin.
4. Enfin les moments de l'Erbium et du Fer peuvent varier en valeur absolue (à OK) et celui de Fer peut varier en température.

D'après les mesures hyperfines effectuées sur ^{167}Er et ^{57}Fe , que nous exposerons dans les paragraphes suivants, il semble que ce soit plutôt la

variation des moments qu'il faille invoquer pour expliquer ce désaccord.

REMARQUE : Le maximum à basse température observé sur la figure 8.5 c) et qui disparaît en champ fort peut s'interpréter en disant qu'il provient de l'action simultanée de la décroissance en température du moment de l'Erbium et de l'activation thermique des parois. Ce phénomène produit une irréversibilité de la variation en température de l'aimantation, irréversibilité qui a été observée dans cette zone.

8.1.2. Variation de l'aimantation en fonction du champ

Les courbes d'aimantation à saturation sont reproduites sur les figures 8.4 et 8.5.

Dans toutes les courbes d'aimantation recueillies, aucune saturation complète n'a pu être observée. Par suite de l'incertitude sur l'existence de la rotation des grains de la poudre dans le champ extérieur, nous avons effectué 4 mesures d'aimantation sur Er Fe_2 dans 4 situations différentes (fig.8.3) : sur poudre libre, sur poudre comprimée, sur poudre orientée sous 21 kOe à l'ambiante et collée dans de l'Araldite et enfin sur poudre fixée à l'Araldite et non orientée. L'effet de la rotation des grains se manifeste par un faux cycle d'hysteresis surtout dans le cas de la poudre comprimée (Fig. 8.3c)). La poudre libre et la poudre orientée et fixée présentent la meilleure saturation et la plus faible "hystérèse". La susceptibilité à haut champ et à 4.2 K pour ces échantillons est faible et de l'ordre de $10^{-3} \mu_B/\text{kOe}$, attribuable à la polarisation de la bande de conduction.

- Cas des hydrures de composition inférieure à 3

Pour les hydrures correspondant à $x < 3$, il n'y a pas de différence notable à 4.2 K avec la saturation de l'alliage, si ce n'est une valeur de l'aimantation à saturation plus faible. Dans les courbes obtenues à l'ambiante, le paramagnétisme de l'erbium dans le champ des fer se manifeste par la linéarité de l'aimantation à haut champ.

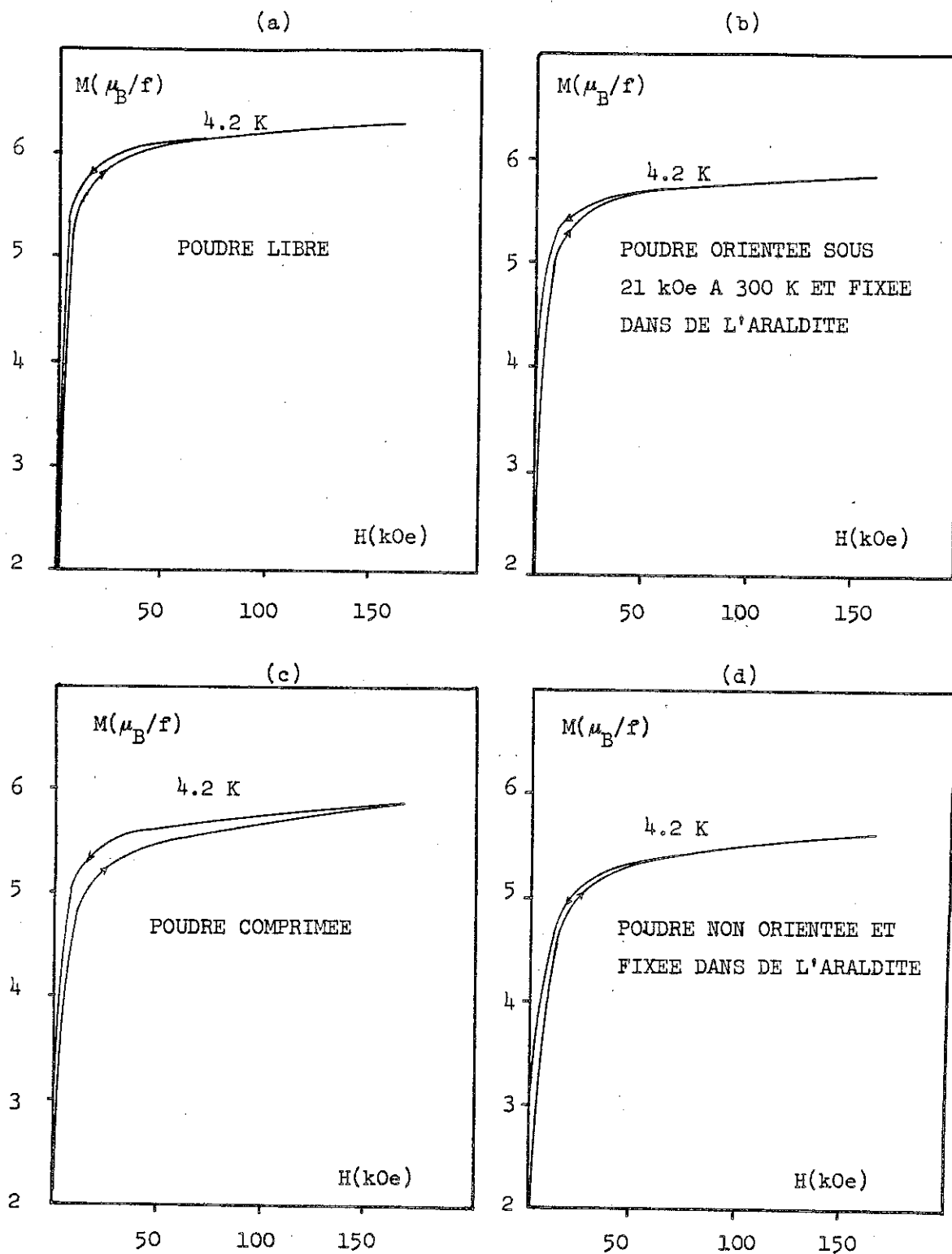


Figure 8.3 : Mesure d'aimantation à saturation de ErFe_2 en poudre dans 4 situations différentes

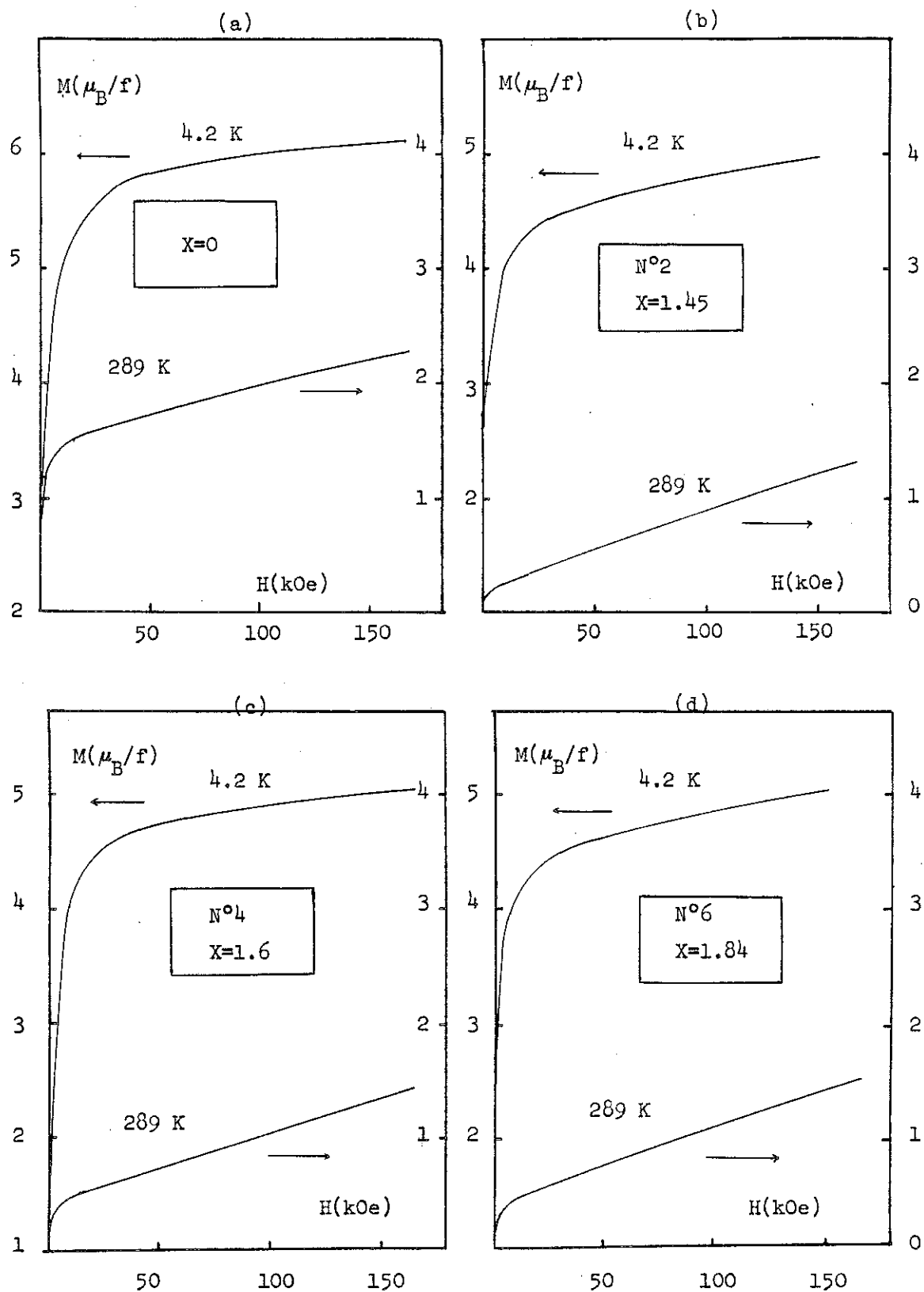


Figure 8.4 : Mesure d'aimantation à saturation de ErFe_2H_x
(échantillons n° 0, 2, 4 et 6)

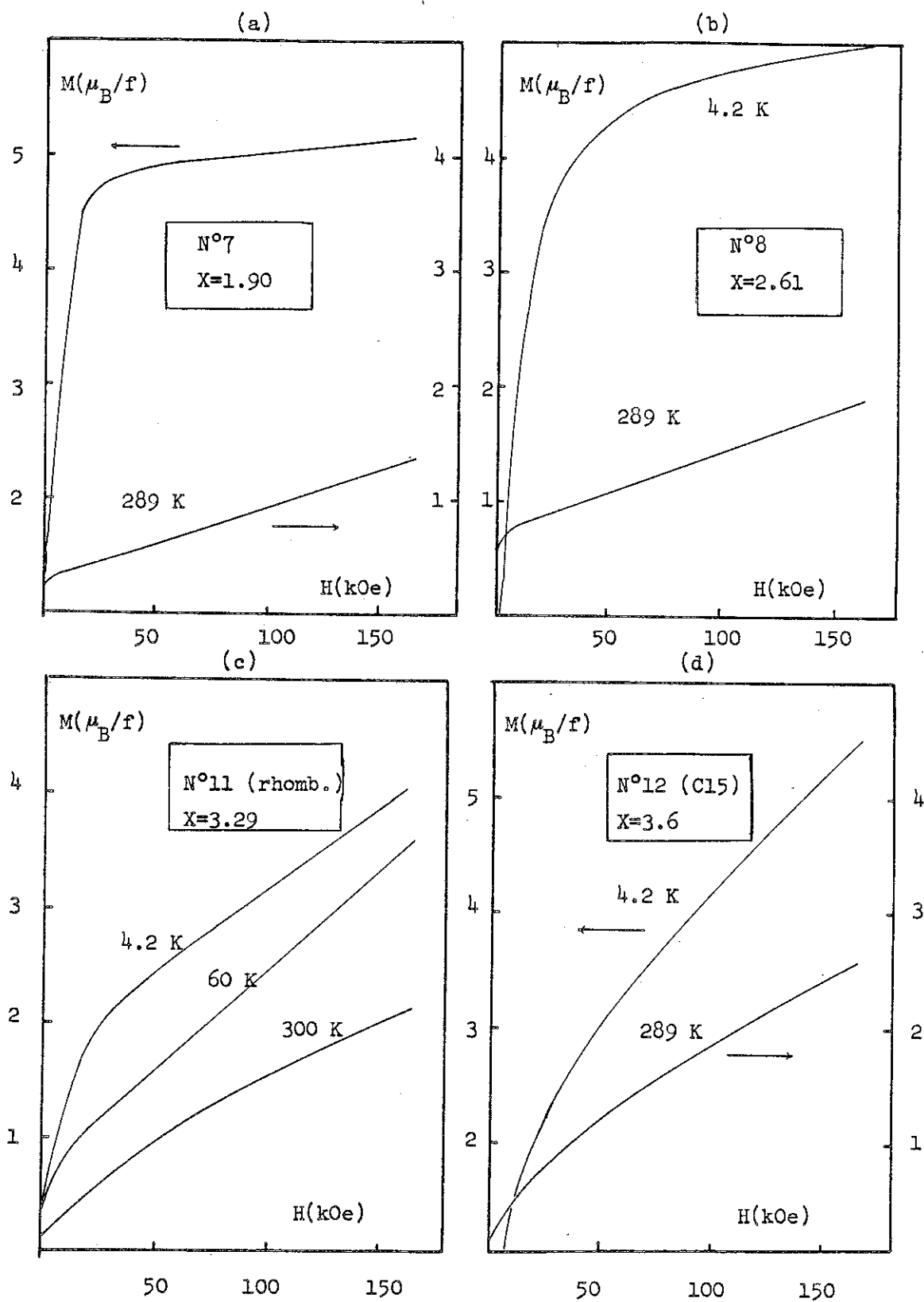


Figure 8.5 : Mesure d'aimantation à saturation de $ErFe_2H_x$
(échantillons n° 7, 8, 11 et 12)

L'augmentation de la susceptibilité à 289 K pour x croissant s'interprète simplement par la diminution du champ moléculaire subit par l'erbium ($\chi \sim \frac{1}{H_{mol}}$)

- Cas des hydrures de composition supérieure à 3

Pour ces hydrures, on observe de très grandes susceptibilités ($\sim 20 \cdot 10^{-3} \mu_B/kOe$) à 4.2 K comme à 289 K. A la température ambiante, la susceptibilité n'est plus constante sous haut champ. Compte-tenu de la faible valeur supposée du champ moléculaire (voisin du champ appliqué ~ 100 kOe), il devient possible de faire dévier les moments de l'alignement ferrimagnétique. On ne peut donc pas conclure sur la structure magnétique réelle en l'absence de champ extérieur.

8.2. Spectres RMN de l'isotope ^{167}Er ($I = 7/2$) dans $ErFe_2H_x$

8.2.1. Champs hyperfins et moments de l'ion Er^{3+} dans $ErFe_2$

On rappelle la méthode de décomposition du champ hyperfin au noyau de terre rare dans les RFe_2 appliquée ici au cas de $ErFe_2$ (66) :

1. Mesure du champ hyperfin total H_T :

$$\nu_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} - \nu_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \gamma_n H_T = 997.5 \pm 1 \text{ MHz}$$

$$\boxed{H_T = 8105.2 \pm 8 \text{ kOe}}$$

2. Détermination de $\langle J_z \rangle$ par le déplacement quadrupolaire :

$$\nu_Q = 2P_{//} = 2 P_{//}^0 \frac{\langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle}{J(2J-1)} \quad \text{où } 2 P_{//}^0 = 135.2 \text{ MHz} \quad (47)$$

$$v_Q = 131.08 \pm 2 \text{ MHz}$$

Pour un moment dirigé selon l'axe ternaire, on peut écrire dans le cadre de l'approximation exposée au § 7.3 :

$$\langle J_z^2 \rangle = a_o^2 J^2 + (1 - a_o^2) (J - 3)^2$$

$$\langle J_z \rangle = a_o^2 J + (1 - a_o^2) (J - 3)$$

d'où

$$\langle J_z \rangle = \frac{v_Q + 212.46}{46.35} = 7.412$$

En négligeant l'erreur due à la méthode d'approximation (faible lorsque $\langle J_z \rangle$ est voisin de J) et en ne prenant en compte que l'erreur sur $P_{//}^o$ et sur la mesure de v_Q , on obtient :

$$\Delta \langle J_z \rangle = \frac{J(2J-1)}{6(2J-3) P_{//}^o} \left[\Delta v_Q + \frac{v_Q}{P_{//}^o} \Delta P_{//}^o \right]$$

avec

$$\Delta v_Q = 2 \text{ MHz} \text{ et } \frac{\Delta P_{//}^o}{P_{//}^o} = 2.5 \%$$

On obtient :

$$\langle J_z \rangle = 7.412 \pm 0.114$$

La valeur saturée étant de 7.5.

3. Calcul du champ H_{4f} pour cette valeur de $\langle J_z \rangle$:

$$H_{4f} = \frac{940}{\gamma_n} \frac{\langle J_z \rangle}{J} = + 7546 \pm 140 \text{ kOe}$$

(avec $\frac{\Delta A}{A} = 0.3 \%$ et $\frac{\Delta \langle J_z \rangle}{\langle J_z \rangle} = 1.5 \%$)

4. Estimation du champ transféré depuis les voisins Er (66) :

$$H_{Er} (Er) = + 54 \text{ kOe}$$

5. Estimation du champ transféré depuis les voisins de Fer, H_{Fe} :

$$H_{Fe}(Er) = - H_{Fe}(Y) \frac{A_{6S}(Er) \langle S_{Fe} \rangle (\text{dans } ErFe_2)}{A_{5S}(Y) \langle S_{Fe} \rangle (\text{dans } YFe_2)}$$

où

- . $H_{Fe}(Y) = - 220 \text{ kOe}$ est le champ hyperfin mesuré au noyau d'Yttrium (diamagnétique) dans YFe_2 (A.Oppelt, (67))
- . A_{6S} et A_{5S} sont respectivement les constantes de couplage hyperfin des électrons 6S et 5S de l'Erbium et de l'Yttrium :
4.33 MOe/e⁻s et 1.7 MOe/e⁻s (I.A. Campbell, (48))
- . Avec $2 \langle S_{Fe} \rangle (ErFe_2) = 1.60$ et $2 \langle S_{Fe} \rangle (YFe_2) = 1.45$ (33).

On obtient finalement :

$$H_{Fe}(Er) = + 618.3 \text{ kOe}$$

6. Calcul du champ de self polarisation H_{Sp} par différence :

$$H_{Sp} = H_T - H_{4f} - H_{Er} - H_{Fe} = - 113.6 \text{ kOe}$$

REMARQUE IMPORTANTE : La valeur obtenue de H_{Sp} est largement comprise dans la barre d'erreur sur H_{Sp} . En effet, si on tient compte en plus de l'erreur sur H_{4f} déjà de 140 kOe, de celle sur H_{Fe} (constantes A_{ns} connues à $\frac{\Delta A_{ns}}{A_{ns}} > 10 \%$, moments du Fer au mieux à 10 % près), on atteint finalement H_{Sp} à 200 kOe près. Nous considérerons par la suite que cette contribution au champ hyperfin est faible ou négligeable dans les composés RFe_2 , compte-tenu en outre des deux remarques suivantes : 1) Dans les composés RA_2 et RZ_n la contribution la plus importante à H_{Sp} provient des électrons 5d et ce doit être aussi à priori le cas dans les RFe_2 ; 2) il y a un transfert d'électrons $5d \rightarrow 3d$ dans les RFe_2 réduisant le nombre d'électrons 5d au site de la terre rare.

De plus, on négligera H_{Er} , et la décomposition du champ dans les hydrures se fera à partir de la formule approchée :

$$H_T \approx H_{4f} + H_{Fe}$$

et H_{Fe} sera alors identifié à $H_T - H_{4f}$.

- Estimation du quadrupolaire extraionique dans les RFe_2 :

La résonance du noyau ^{175}Lu dans LuFe_2 a permis de mettre en évidence l'existence d'un gradient de champ électrique V_{zz} au site du Lutetium présumé cubique. L'écart quadrupolaire obtenu à 1.4 K ($\nu_Q \approx 8 \text{ MHz}$) peut provenir de deux contributions différentes :

1. La déformation du réseau par la magnétostriction qui détruirait la symétrie cubique du site du Lutetium. (peu probable car seul le fer est magnétique dans LuFe_2),

2. Le moment quadrupolaire associé aux électrons 5d sous l'effet des interactions d'échange avec les électrons 3d du Fer.

D'autres expériences (résonance du ^{175}Lu en fonction de la température) sont nécessaires pour déterminer l'amplitude respective de ces deux contributions. Toutefois, compte-tenu des moments quadrupolaires nucléaires du ^{175}Lu et du ^{167}Er ((22)) ce gradient du champ électrique devrait apporter une contribution de 5 MH_z au déplacement quadrupolaire de ^{167}Er dans ErFe_2H_x . Toute variation dans l'hydrure de Δv , inférieure à cette valeur, devra être interprétée en tenant compte de cet effet.

8.2.2. Champs hyperfins et moment de l'ion Er^{3+} dans les hydrures ErFe_2H_x

Les spectres obtenus à 1.4 K sont montrés sur les figures 8.6 à 8.9 et les fréquences des principaux maxima sont rassemblées sur le tableau 8.2.

Pour les hydrures de composition inférieure à 2, les raies quadrupolaires sont toujours résolues et ce n'est plus le cas pour $x = 3.29$. La zone de composition $2 < x < 3$ n'a pas encore été explorée.

Transition	$-\frac{1}{2} \rightarrow -3/2$	$+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$+3/2 \rightarrow +\frac{1}{2}$	$+5/2 \rightarrow +3/2$
$n^\circ 1$ (C15) $x = 1.25$	820 +ErFe ₂	960 +ErFe ₂		
$n^\circ 2$ (C15) $x = 1.45$	816 824 832	948 918		
$n^\circ 6$ (C15) $x = 1.84$	813	952	1084	1214
$n^\circ 11$ (rhomb.) $x = 3.29$	500, 570, 656, 726, 786, 856, 930 *			

* Les fréquences reportées ici correspondent aux maxima du spectre correspondant (fig.8.9) et non à des transitions nucléaires effectivement identifiées.

TABEAU 8.2 : Principales fréquences de résonance (MH_z) de ^{167}Er dans ErFe_2H_x .

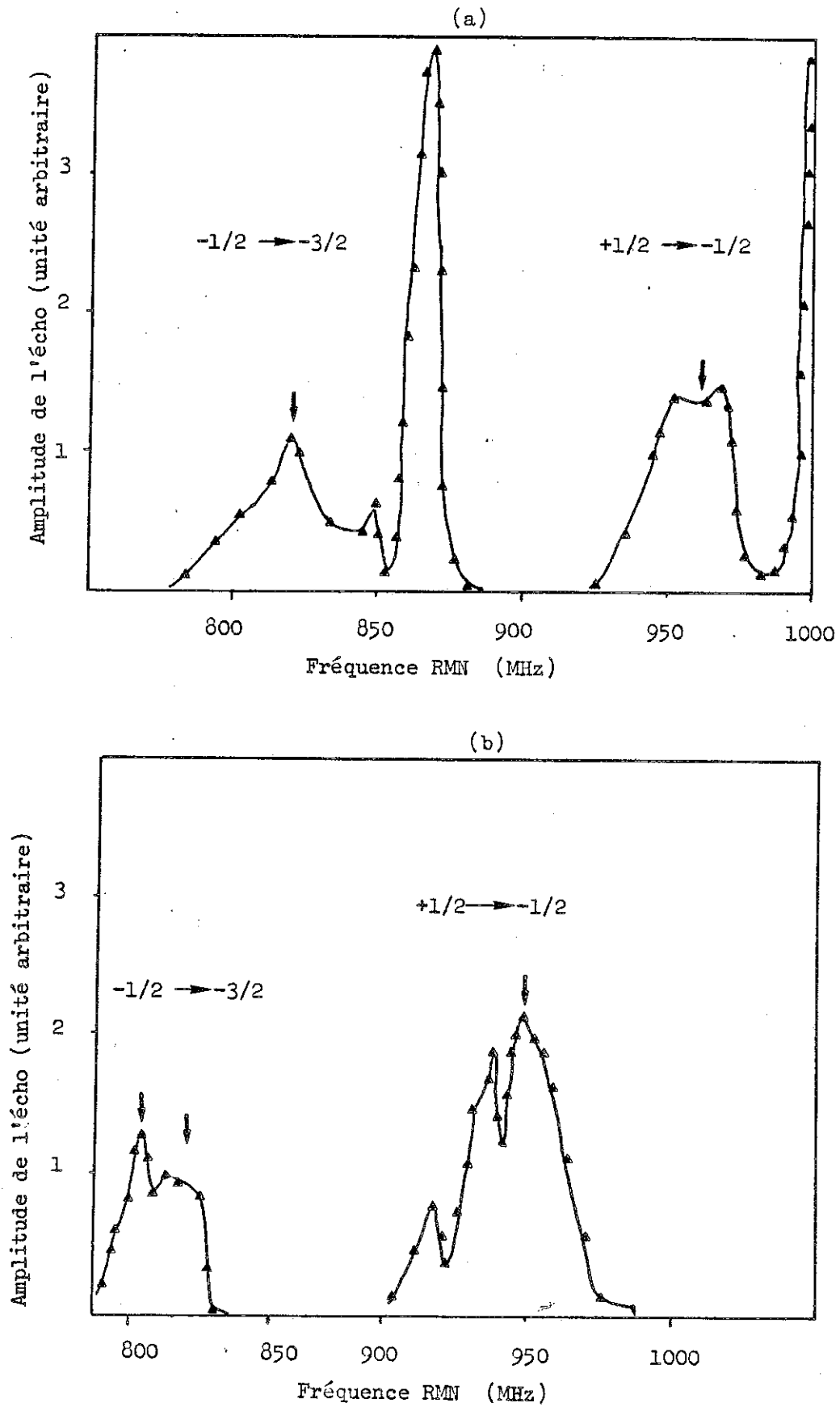


Figure 8.6 : Spectre RMN de l'isotope ^{167}Er dans $\text{ErFe}_2\text{H}_{1.25}$ (a) et dans $\text{ErFe}_2\text{H}_{1.45}$ (b) (spectre à 1.4 K)

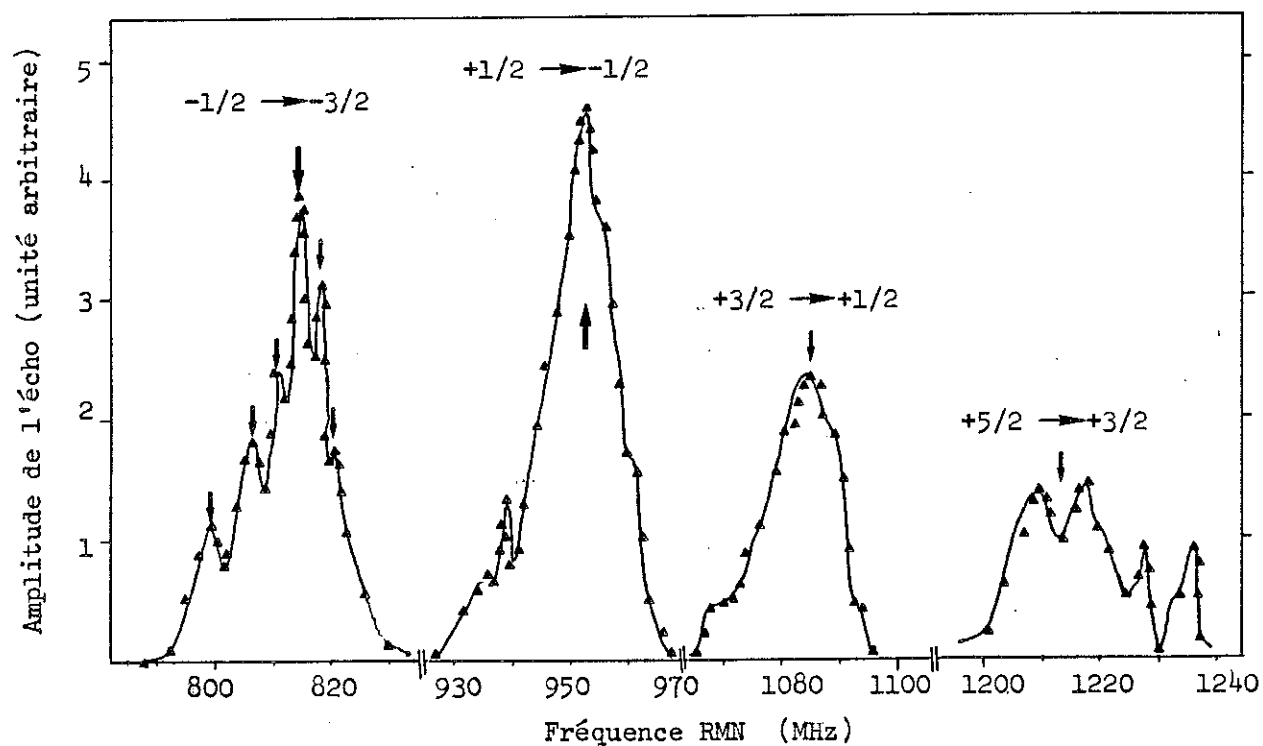


Figure 8.7 : Spectre RMN de l'isotope ^{167}Er à 1.4 K dans $\text{ErFe}_2\text{H}_{1.84}$

(la raie $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ a été mesurée avec plus de précision que la raie $+\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$)

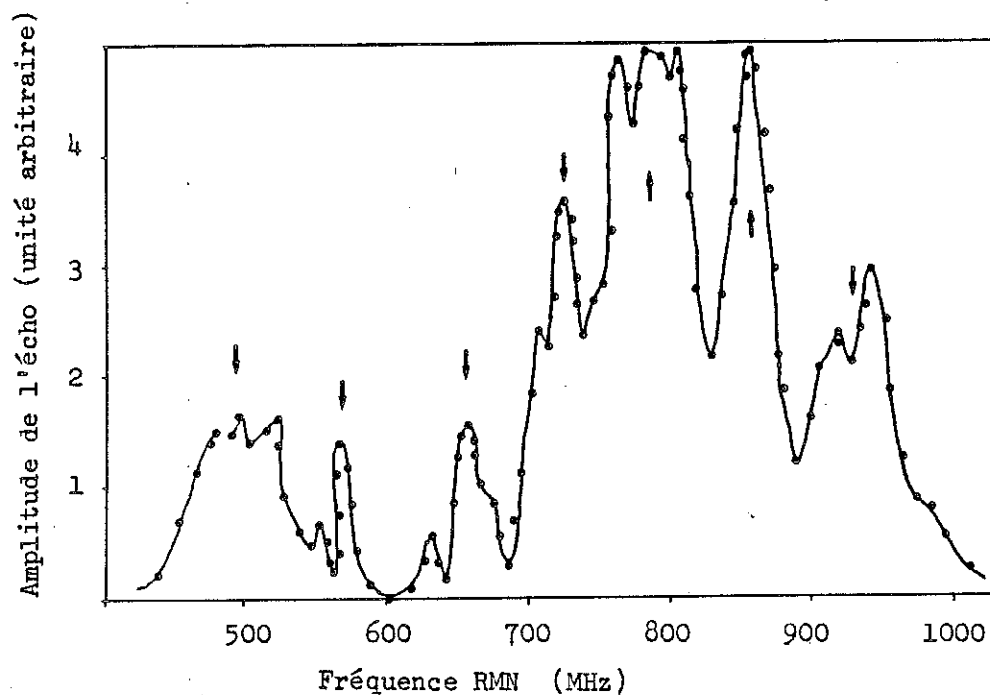


Figure 8.8 : Spectre RMN de l'isotope ^{167}Er à 1.4 K dans $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.29}$

- Cas des hydrures de composition inférieure à 2 :

L'ordre de grandeur de la fréquence centrale vis à vis du déplacement quadrupolaire permet d'appliquer la formule (chap.7)

$$\nu_{m,m-1} = a + (2m - 1) P \text{ où } \nu_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = a$$

$$\text{et } \nu_{m, m-1} - \nu_{m-1, m-2} = 2P.$$

La figure 8.6 montre le spectre d'un hydrure diphasé où l'on voit clairement les raies fines de l'alliage et celles élargies de l'hydrure.

En choisissant le spectre de la figure 8.8 comme typique du domaine $1 < x < 2$, on obtient les valeurs suivantes des paramètres ionique et hyperfins :

$$H_T = 7749 \pm 20 \text{ kOe}$$

$$\Delta H_T = 203 \text{ kOe (largeur à mi-hauteur)}$$

$$\langle J_z \rangle = 7.4 \pm 0.15$$

$$H_{4f} = 7560 \pm 140 \text{ kOe}$$

d'où une valeur considérablement réduite du champ transféré provenant des voisins de Fer :

$$H_{Fe} \approx H_T - H_{4f} = 189 \pm 169 \text{ kOe}$$

REMARQUES :

1. On note que la largeur des raies quadrupolaires est de $\sim 20 \text{ MHz}_z$ et est voisine de celle de la raie $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$. La largeur de la raie est donc essentiellement due à la distribution du champ hyperfin transféré H_{Fe} . En effet, une distribution essentiellement due à H_{4f} doit provenir d'une distribution sur $\langle J_z \rangle$, il existerait donc aussi une forte distribution des $\langle J_z^2 \rangle$ ayant pour conséquence des raies latérales plus larges que la raie centrale (voir chapitre 7).
2. L'analyse de la raie $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ de l'échantillon n°6 a fait apparaître des sous-structures n'existant pas dans la raie $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$. L'intervalle de fréquence séparant ces satellites est de l'ordre de 5 MHz_z (de 2 MHz_z à 7 MHz_z), c'est-à-dire celui de l'effet quadrupolaire de réseau. Ces sous-structures pourraient apparaître à cause des différentes configurations possibles des atomes d'hydrogène autour de l'Erbium.

- Analyse du spectre du ^{167}Er dans $\text{Er Fe}_2\text{H}_{3.29}$ (rhomb)

Le spectre possède une étendue en fréquence beaucoup plus réduite et ne présente pas de raies quadrupolaires complètement résolues.

On peut néanmoins trouver dans ce spectre 7 maxima à peu près équidistants qu'on peut associer aux 7 transitions nucléaires du spin $I = 7/2$ de l'isotope ^{167}Er . Les intervalles séparant ces raies sont de 74, 70, 60, 70, 86 et 70 MHz_z donc en moyenne $\nu_Q = 72 \pm 10 \text{ MHz}_z$.

Cet ordre de grandeur ainsi que la fréquence supposée de la raie $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ (726 MHz_z ou 786 MHz_z) permet encore d'appliquer approximativement la relation

$$\nu_{m, m-1} = a + (2m-1)P.$$

On tire la valeur du moment cinétique de la valeur de $\nu_Q \approx 2P$ dans le cadre de la même approximation que pour les compositions inférieures (rap-

pelons que l'approximation est d'autant moins valable que le moment est loin de sa valeur à saturation) :

$$\langle J_z \rangle = 6.14 \pm 0.3$$

(où $\Delta \langle J_z \rangle = 0.3$ est estimé de la même façon que pour les compositions inférieures, c'est-à-dire sans tenir compte de l'erreur intrinsèque due au calcul de $\langle J_z \rangle$ à partir de $\langle J_z^2 \rangle$).

Puis on en tire H_{4f} :

$$H_{4f} = + 6251 \pm 320 \text{ kOe}$$

A 4.2 K, les mesures d'aimantation en température suggèrent que l'arrangement des moments est toujours, au moins globalement, ferrimagnétique. On s'attend donc à un champ transféré, H_{Fe} , positif. Ceci lève l'incertitude sur la fréquence de la raie centrale : seule $\nu_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = 786 \text{ MHz}$ fournit $H_T > H_{4f}$, c'est-à-dire $H_{Fe} > 0$. Dans cette hypothèse, on aboutit à :

$$H_T = + 6385 \pm 10 \text{ kOe}$$

$$H_{Fe} \sim 134 \pm 330 \text{ kOe}$$

On constate donc un très important blocage du moment cinétique de l'Erbium dans cet hydrure et une légère réduction de H_{Fe} par rapport aux compositions $1 < x < 2$ (mais la valeur obtenue est inférieure à l'erreur sur H_{Fe}).

REMARQUES :

1. La relaxation transverse (T_2) est généralement beaucoup plus rapide dans l'hydrure que dans l'alliage comme le montre le tableau suivant :

x	0	1.25	1.84
T ₂ (μs)	100 à 137	47.5	24

2. Un autre effet dû à l'hydrogénation est la décroissance très forte du coefficient d'amplification radiofréquence (environ deux ordres de grandeur) indiquant une mobilité des parois très réduite dans l'hydrure.

8.3. Autres mesures physiques : effet Mössbauer du ⁵⁷Fe et diffraction de neutrons

8.3.1. Effet Mössbauer du ⁵⁷Fe dans Er Fe₂H_x

Les spectres d'absorption Mössbauer à l'ambiante ont été réalisés et dépouillés par Aït Bahammou dans le cadre d'un stage de DEA dans le Groupe Mössbauer du Laboratoire.

Ils ont été obtenus pour deux échantillons hydrurés à $x = 1.45$ et $x = 1.84$ et montrent l'existence de deux sites hyperfins pour le fer (tableau 8.5).

De $x = 1.45$ à $x = 1.84$, la proportion relative de ces deux sites varie de 70 % / 30 % à 75 % / 25 % et les deux valeurs de champs sont globalement similaires d'un échantillon à l'autre.

Compte-tenu des variations de déplacement isomérique, ΔIS, généralement observés dans les hydrures (cf : chap.3), c'est le site II qui doit correspondre au maximum d'hydrogène autour du Fer ; c'est aussi celui qui présente le plus fort élargissement et le plus faible champ.

La différence entre les deux champs hyperfins mesurés (par échantillon) est plus importante qu'on ne l'attend dans l'interprétation usuelle du champ dipolaire et correspondrait plutôt à une différence d'environnement électronique des deux sites hyperfins.

x	site	H(^{57}Fe) (kOe)	IS mm/s	e^2qQ mm/s	Proportion relative (%)
0	I	222			33.3
	II	202			66.6
1.45	I	223	- 0.145	+ 0.21	30
	II	184	+ 0.02	~ 0	70
1.84	I	218	- 0.16	0.2	25
	II	178	+ 0.05	~ 0	75

TABLEAU 8.5 : dépouillement des spectres Mössbauer du ^{57}Fe dans $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$ à l'ambiante.

8.3.2. Diffraction des neutrons dans $\text{Er Fe}_2 \text{H}_{3.29}$ (rhomb)

Les spectres de diffraction de neutrons ont été réalisés, dépouillés et interprétés par D.FRUCHART.

Ils ont été obtenus à 3, 40, 90, 200 et 300 K. D'après les mesures d'aimantation faites sur cet échantillon, le spectre à 300 K peut être considéré comme ayant une origine essentiellement nucléaire. Les contributions magnétiques sont alors mises en évidence en faisant la différence entre les spectres à $T < 300$ K et celui à 300 K (figure 8.10). Sur ces spectres magnétiques existent des régions (vers 15°) où l'intensité passe en-dessous de la ligne de base. Ceci vient de ce que les angles de Bragg ne sont pas tout à fait constants en température et est attribué à une variation de l'angle α de la distorsion rhomboédrique.

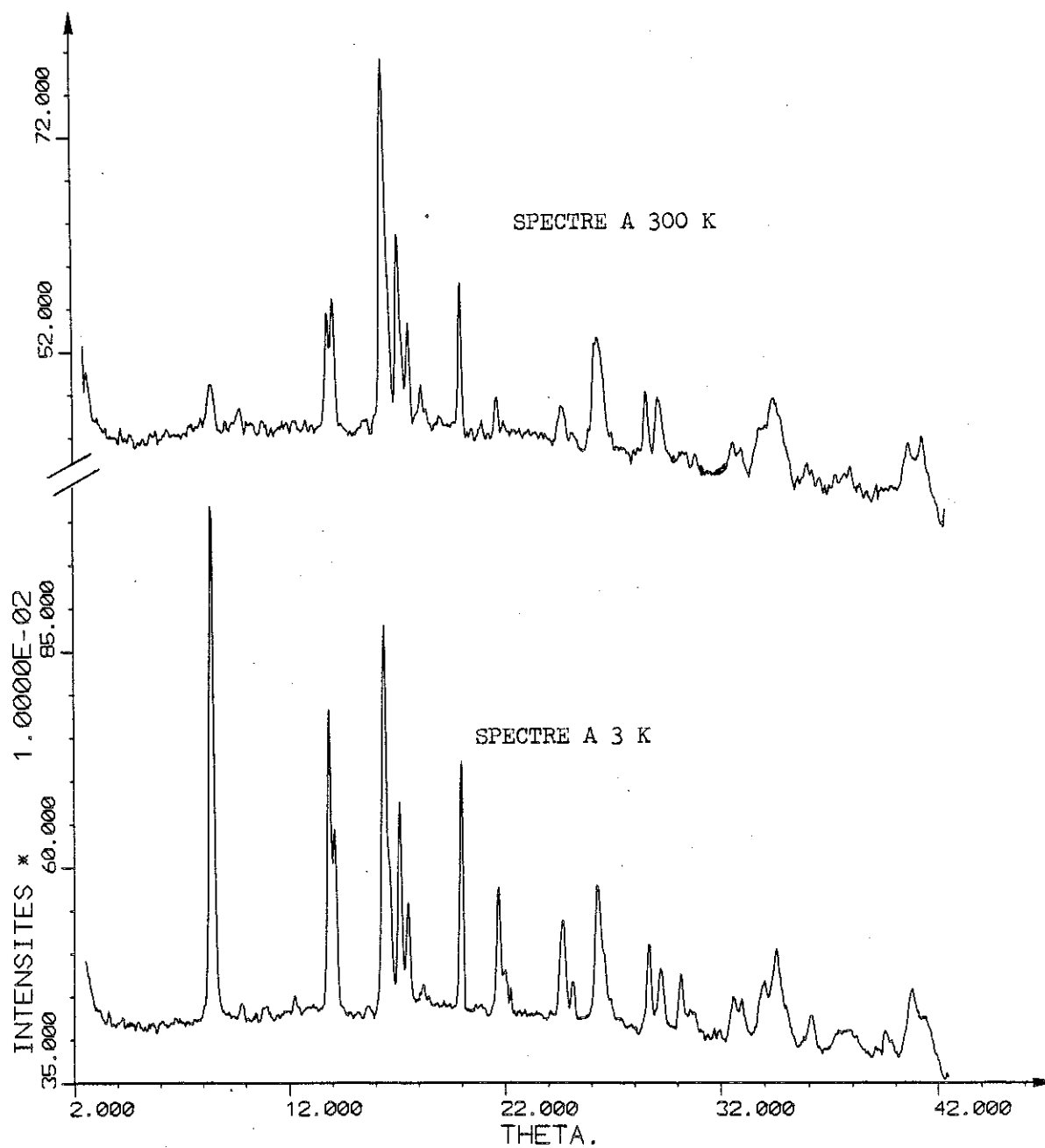


Figure 8.9 : Spectres de diffraction de neutrons ($\lambda = 1.34 \text{ \AA}$) par $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.29}$ (rhomboédrique) à 300 K et 3 K

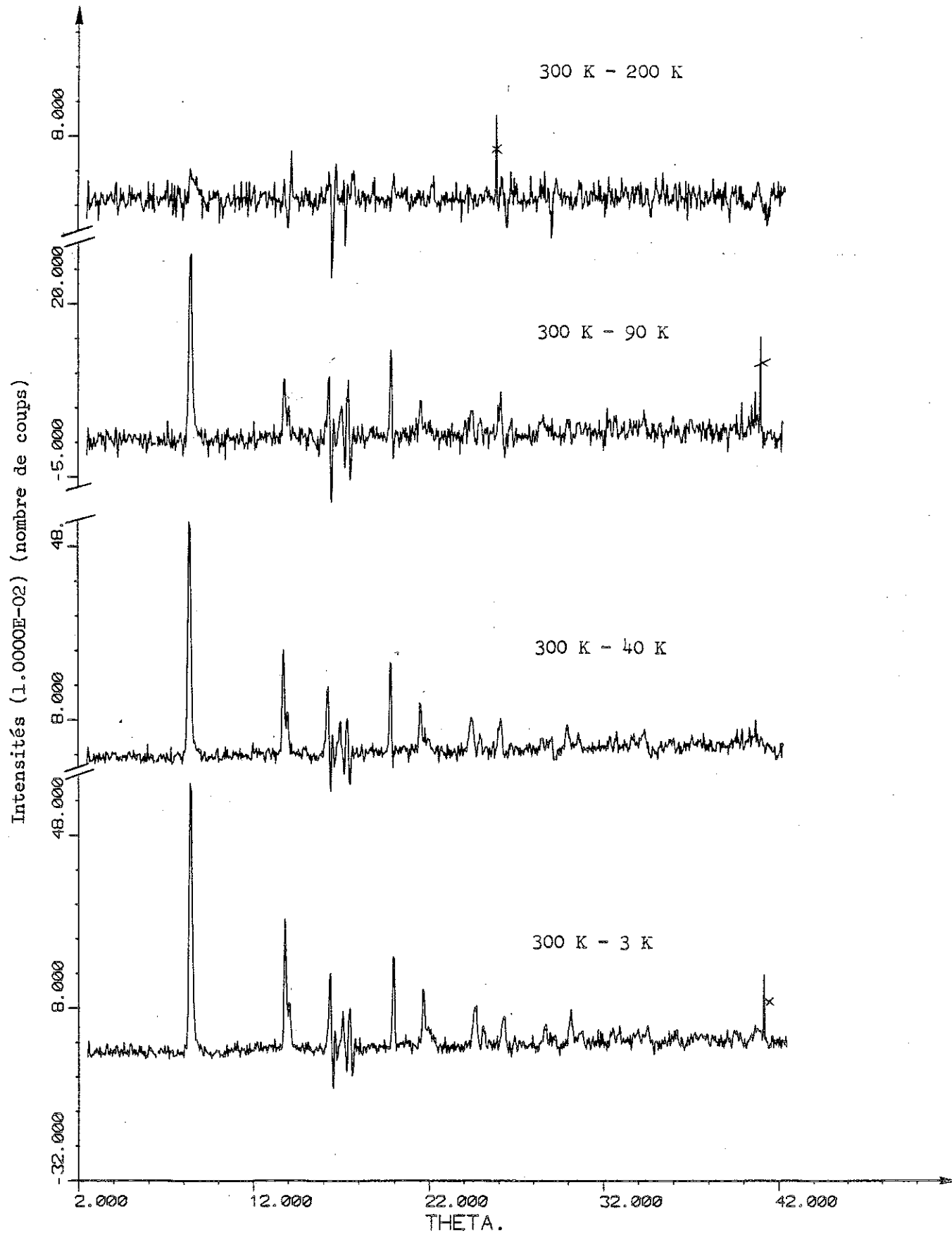


Figure 8.10 : Spectres différences 300 K - T (T= 200,90,40 et 3 K)
de $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.29}$ (rhomboédrique)

- Analyse des contributions nucléaires (spectre à 300 K)

Ces contributions sont analysées en partant des angles de Bragg définis par $a_0 = 7.838 \text{ \AA}$ et $\alpha = 91^\circ 223$ (déterminés aux rayons X) et de l'hypothèse du groupe d'espace $R\bar{3}m$ (chap.3). On a le choix, à priori, entre deux descriptions du réseau. On peut conserver la maille cubique déformée ($\alpha \gtrsim \pi/2$) ou bien prendre la maille rhomboédrique ($\alpha \gtrsim \pi/3$) quatre fois plus petite comme Dwight et al l'ont fait pour $TbFe_2$ {121}. La décomposition des positions spéciales des atomes A et B et des sites A_2B_2 et AB_3 du groupe $Fd\bar{3}m$ dans le groupe $R\bar{3}m$ n'est pas la même dans les deux descriptions comme on peut le voir sur le tableau 8.6.

L'affinement des intensités du spectre dans la description de la petite maille ne fournit des positions atomiques qu'avec un très mauvais indice de confiance de 0.55 à 0.60. Il est nécessaire de positionner les atomes dans la grande maille. Vu le grand nombre de positions spéciales à prendre en compte pour placer l'hydrogène, il est impossible d'arriver à une solution unique en libérant tous les paramètres lors de l'affinement. Après plusieurs essais et après repositionnement des atomes de Fer, très diffuseurs, la solution la plus probable est montrée sur le tableau 8.8. Le principal résultat est qu'environ 2.9 atomes d'hydrogène occupent les sites A_2B_2 et 0.42 les sites AB_3 (le modèle géométrique du chap.3 suggérerait l'occupation des sites AB_3 à partir de $x = 2.7$). La répartition reportée des atomes d'hydrogène dans les sites n'est pas statistique et conduit à des distances H - H acceptables physiquement ($d_{H-H} > 2 \text{ \AA}$). De plus, le repositionnement des atomes A et B montre (et c'est pour cette raison que la description dans la petite maille n'est pas adéquate) qu'il ne s'agit pas d'une simple distorsion rhomboédrique de la maille $C15$. Les tétraèdres B_4 en particulier sont plutôt écrasés au centre de la maille et plutôt dilatés à sa périphérie.

- Analyse des contributions magnétiques

L'intensité diffractée par les moments magnétiques de l'erbium et du fer peut s'écrire :

Atome ou Site	Position dans $Fd\bar{3}m$ (origine en $\bar{3}m$)	Position dans $R\bar{3}m$ petite maille (origine en $\bar{3}m$)	Position dans $R\bar{3}m$ grande maille (C15) (origine en $\bar{3}m$)
A	8a ($\bar{4}3m$) (1/8,1/8,1/8)	2c (3m) xxx, $x \sim 1/8$	2c (3m) xxx, $x \sim 1/8$ 6h (m) xxz, $x \sim 5/8, z \sim 7/8$
B	16d ($\bar{3}m$) (1/2,1/2,1/2)	1b ($\bar{3}m$) 1/2,1/2,1/2 3e (2/m) 0,1/2,1/2	1b ($\bar{3}m$) 1/2,1/2,1/2 3d (2/m) 1/2,0,0 6f (2) $x, \bar{x}, 0$; $x \sim 3/4$ 6h (m) xxz, $x \sim 1/4, z \sim 1/2$
AB_3	32e (3m) xxx	2c (3m) $x'x'x'$ 6h (m) $x'x'z'$, $z' \sim 1/2-3x'$	2c (3m) xxx 6h (m) xxz, $z \sim x-1/2$ 6h (m) xxz, $z \sim \bar{x}+1/4$ 6h (m) xxz, $z \sim \bar{x}-3/4$ 12i (1) xyz, $y \sim 3/4-x$
A_2B_2	96g (m) xxz	6h (m) $x'x'z'$ 6h (m) $x'x'z'$ 12i (1) $x'y'z'$ $y' \sim -x'-1/2$	6h (m) xxz 6h (m) xxz 6h (m) xxz 6h (m) xxz 12i (1) xyz, $y \sim x+1/2$ 12i (1) xyz, $y \sim x+1/2$ 12i (1) xyz, $y \sim 1/4-x$ 12i (1) xyz, $y \sim 3/4-x$ 12i (1) xyz, $y \sim 3/4-x$ 12i (1) xyz, $y \sim 5/4-x$

Tableau 8.6 : Décomposition des positions spéciales de la phase C15 ($Fd\bar{3}m$) en présence de la distorsion rhomboédrique ($R\bar{3}m$). La petite maille est celle dont les sommets s'appuient sur les centres des faces de la grande maille (C15); elle est quatre fois plus petite que la grande .

Atome	Positions spéciales dans R3m	Coordonnées génératrices calculées	Occupation rapportée à un erbium
Erbium	2c ; xxx 6h ; xxz	0.135,0.135,0.135 0.629,0.629,0.136	$\left. \begin{matrix} 1/4 \\ 3/4 \end{matrix} \right\} = 1$
Fer	1b ; 1/2,1/2,1/2 3d ; 1/2,0,0 6f ; $x\bar{x}0$ 6h ; xxz	0.5,0.5,0.5 0.5,0,0 0.763,-0.763,0 0.283,0.283,0.497	$\left. \begin{matrix} 1/8 \\ 3/8 \\ 6/8 \\ 6/8 \end{matrix} \right\} = 2$
Hydrogène A_2B_2	6h ; xxz 6h ; 1/2+x,1/2+x,z 12i;x+1/2,x,z+1/2	0.364,0.364,0.126 0.1,0.1,0.868 0.808,0.329,0.615	$\left. \begin{matrix} 0.675 \\ 0.75 \\ 1.5 \end{matrix} \right\} = 2.925$
Hydrogène AB_3	12i;x+1/2,3/4-x, 1/4-x	0.54,0.344,0.377	0.42

Tableau 8.8 : Position des atomes dans $ErFe_2H_{3.29}$ déduite de l'affinement des intensités nucléaires (spectre à 300 K). La maille choisie est la grande maille (C15). La composition obtenue est de 3.345 contre 3.29 expérimentalement.

Atome	3 K $\frac{\Delta m}{m} = 5\%$	40 K $\frac{\Delta m}{m} = 7\%$	90 K $\frac{\Delta m}{m} = 14\%$	200 K $\frac{\Delta m}{m} = 20\%$
Er(2c)+Er(6h)	5.72 ± 0.2	5.40 ± 0.25	3.35 ± 0.3	0.365 ± 0.35
Fe(1b)+Fe(3d)	2.82 ± 0.2	2.57 ± 0.25	2.50 ± 0.3	2.104 ± 0.35
Fe(6f)+Fe(6h)	2.09 ± 0.2	2.06 ± 0.25	1.28 ± 0.3	

Tableau 8.7 : Moment cinétique de l'erbium ($\langle J_z \rangle$) et moments magnétiques du fer (en μ_B) dans $ErFe_2H_{3.29}$ déduits de l'affinement des intensités des raies magnétiques.

$$I(hkl) \sim (1 - (\vec{e} \cdot \vec{q})^2) |F_{hkl}|^2$$

où $F_{hkl} \sim \sum_{r_j \text{ maille}} m_j \exp(2i\pi(hx + ky + lz))$

où m_j est le facteur de diffusion magnétique de l'atome j

$\vec{e}$ un vecteur unitaire de même direction que l'aimantation

$\vec{q}$ un vecteur unitaire de même direction que le vecteur diffusion.

On constate que, bien que $F_{111} \neq 0$, $I_{111} = 0 \rightarrow \vec{e} \cdot \vec{q} = 1$
l'aimantation est donc bien selon (111), axe ternaire de la distorsion rhomboédrique.

Par ailleurs, certaines raies ne proviennent que des moments de l'erbium, que des moments du fer et d'autres sont mixtes. Avec les positions de ces atomes dans $Fd3m$ (*structure très voisine de celle de l'hydrure étudié*,

Er en $(0, 0, 0)$; $(1/4, 1/4, 1/4)$ + translations CFC

Fe en $(5/8, 5/8, 5/8)$; $(5/8, 7/8, 7/8)$; $(7/8, 5/8, 7/8)$;
 $(7/8, 7/8, 5/8)$ + translations CFC.

On obtient :

$$F_{hkl} \sim m_{Er} (1 + i^{h+k+l}) + m_{Fe} \exp 2i\pi(h+k+l) \frac{5}{8} \left[1 + \exp 2i\pi \frac{k+l}{4} + \exp 2i\pi \frac{h+l}{4} + \exp 2i\pi \frac{h+k}{4} \right]$$

Avec cette formule, on peut voir que F_{111} est mixte, $F_{220} \sim m_{Er}$ et que $F_{222} \sim m_{Fe}$.

L'affinement des intensités mesurées sur les spectres (fig.8.10) a été réalisé pour les 4 températures 3 K, 40 K, 90 K et 200 K. Il s'avère nécessaire de libérer les valeurs des moments pour obtenir une convergence correcte. Par contre, libérer les moments de la direction 111 ne produit que des

déviations minimales de quelques degrés. Compte-tenu des erreurs estimées, $\frac{\Delta m}{m}$, on a reporté sur le tableau 8.7 les valeurs du moment de l'erbium et des moments du fer pour ces 4 températures. Il faut alors distinguer deux moments pour le fer (dans les proportions 1 : 3). La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe sur des hydrures de composition plus faible ($x = 1.45$ et $x = 1.84$; § 8.3.1.) fournit aussi deux valeurs de champs hyperfins qui suggèrent deux valeurs du moment du fer. Il faut noter que la valeur du moment du fer de $2.82 \mu_B$ à 3 K est anormalement grande par rapport aux valeurs mesurées habituellement dans les hydrures ($\mu_{\text{Fe}} = 2.23 \mu_B$ à 18 K dans $\text{Sc Fe}_2 \text{H}_2$ est la plus forte valeur reportée, [78]). Par contre, la valeur du moment cinétique de l'erbium de $\langle J_z \rangle = 5.72 \pm 0.3$ est tout à fait en accord avec celle obtenue par RMN de 6.14 ± 0.4 , et l'hypothèse du "fanning" devient alors très improbable.

La variation en température des moments observée correspond à une température de compensation légèrement inférieure à 90 K, celle mesurée par la variation thermique de l'aimantation étant de 85 K.

8.4. Résumé sur les propriétés des hydrures $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus montrent que l'occupation progressive par l'hydrogène des sites interstitiels dans ErFe_2 donne lieu à trois régimes de composition caractéristiques et qui sont résumées dans le tableau ci-dessous :

composition	occupation	$\langle J_z \rangle$	H_{Fe} (kOe)	Tcomp (K)	Hmol (kOe)
0		7.4	672	410	500
$1 < x < 2$ (C15)	$A_2 B_2$ 6ème voisins	7.4	100 à 200	280 à 255	300
$2 < x < 2.7$ (C15)	$A_2 B_2$ 5ème voisins			193	200 à 250
$2.7 < x < 3.6$ (rhomb.)	$A_2 B_2$ 5ème voisins AB_3 1er voisins $A_2 B_2 - AB_3$ 4ème voisins	~ 6 (?)	~ 130 (?)	70	~ 200 (?)

Le problème des échantillons à forte composition et rhomboédriques n'est pas totalement résolu. L'étude de diffraction de neutron précédemment exposée a montré la complexité du problème de la localisation de l'hydrogène dans la maille à distorsion rhomboédrique. Néanmoins, les moments de l'erbium obtenu par RMN et par la diffraction des neutrons sont analogues et ceci montre, dans la marge des erreurs expérimentales, que la structure du composé est toujours ferrimagnétique.

PROPRIETES HYPERFINES ET MAGNETOSTATIQUES DES HYDRURES $TbFe_2H_x$

9. PROPRIETES HYPERFINES ET MAGNETOSTATIQUES DES HYDRURES $Tb Fe_2 H_x$

9.1. Mesure d'aimantation sur poudre

9.1.1. Aimantation en fonction de la température

Ces mesures visaient à observer l'apparition d'un point de compensation dans l'hydrure occasionnée par la réduction du champ moléculaire (Gualtieri et al obtiennent un point de compensation dans $Dy Fe_2 H_{4.47}$, alors qu'il n'en existe pas dans $Dy Fe_2$ [74]). L'ajustement de la fonction

$B_6 \left(\frac{g J \mu_B H_m}{k_B T} \right)$ aux courbes expérimentales (figure 9.1 et tableau 9.1) four-

nit la valeur de H_m , environ deux fois plus faible dans l'hydrure que dans l'alliage $Tb Fe_2$. L'irrégularité des champs moléculaires obtenus en fonction de x est à relier à l'incertitude sur la composition (mélange de phases parasites).

La formule reliant T_{comp} à H_m obtenue pour $Er Fe_2 H_x$ peut être écrite dans le cas de $Tb Fe_2 H_x$ en supposant que le moment du Fer est le même dans les deux composés :

$$T_{comp} = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{6 k_B \mu_{Fe}} H_m + \theta_p = C H_m + \theta_p$$

avec

$$C(Tb Fe_2) = C(Er Fe_2) \frac{g_{Tb}^2 J_{Tb} (J_{Tb} + 1)}{g_{Er}^2 J_{Er} (J_{Er} + 1)} = 0.801 \text{ K/kOe}$$

et

$$\theta_p = T_c(Tb Ni_2) = 45 \text{ K (20)}, \text{ on obtient :}$$

$T_{comp} = 0.801 H_m + 45$

(9.1)

D'après les valeurs de T_{comp} obtenues ainsi pour l'hydrure, on voit qu'elle n'existe probablement pas non plus au-dessus de l'ambiante, compte-tenu de la température de Curie plus faible de l'hydrure (tableau 9.1).

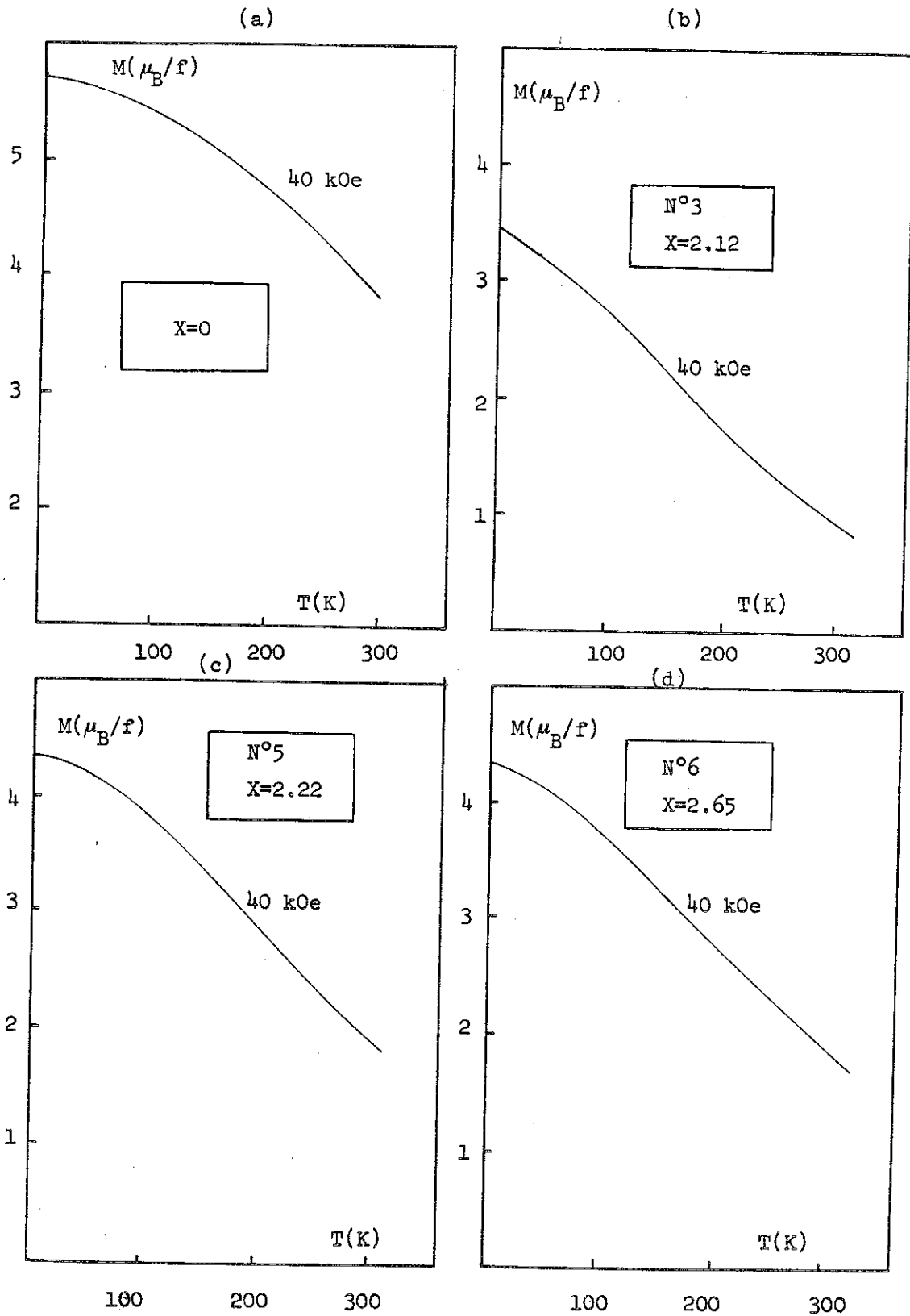


Figure 9.1 : Variation thermique de l'aimantation de TbFe_2H_x
(échantillons n° 0,3,5 et 6)

On note que le champ moléculaire reste très fort même dans la phase à distorsion rhomboédrique. On ne peut espérer en dire plus par suite du polyphasage plus ou moins important des hydrures obtenus.

Echantillon	0	3	5	6
X	0	2.12	2.22	2.65
Hm ⁽¹⁾ (kOe)	1250	600	800	750
Tcomp ⁽²⁾ (K)	1006	525	685	645

- (1) Champs moléculaires déduits de l'ajustement de la fonction $B_6\left(\frac{gJ\mu_B H_m}{k_B T}\right)$
 (2) Températures de compensation déduites de la formule (9.1)

TABLEAU 9.1. : Températures de compensation hypothétiques
estimées à partir de la formule (9.1)

9.1.2. Aimantation en fonction du champ (Fig. 9.2)

On constate qu'il y a très peu de différences, mis à part la valeur des champs moléculaires, entre les courbes $M(H)$ de l'échantillon n°2 ($x = 1.67$) et l'alliage de départ ; la saturation est la même dans les deux cas et on observe aussi la linéarité de l'aimantation à haut champ et à haute température, caractéristique d'une loi de Curie pour le moment du Terbium.

Pour les fortes compositions, $x = 2.12$ et $x = 3.47$, la linéarité à haute température est toujours réalisée. Ceci suggère que l'ordre ferromagnétique des moments du Terbium et du Fer est préservé même sous haut champ. Par ailleurs, on observe une non saturation évidente de l'aimantation à 4.2 K par rapport aux échantillons de composition plus faible. Compte-tenu du champ moléculaire $H_m \sim 700$ kOe, il est peu probable qu'on puisse attribuer

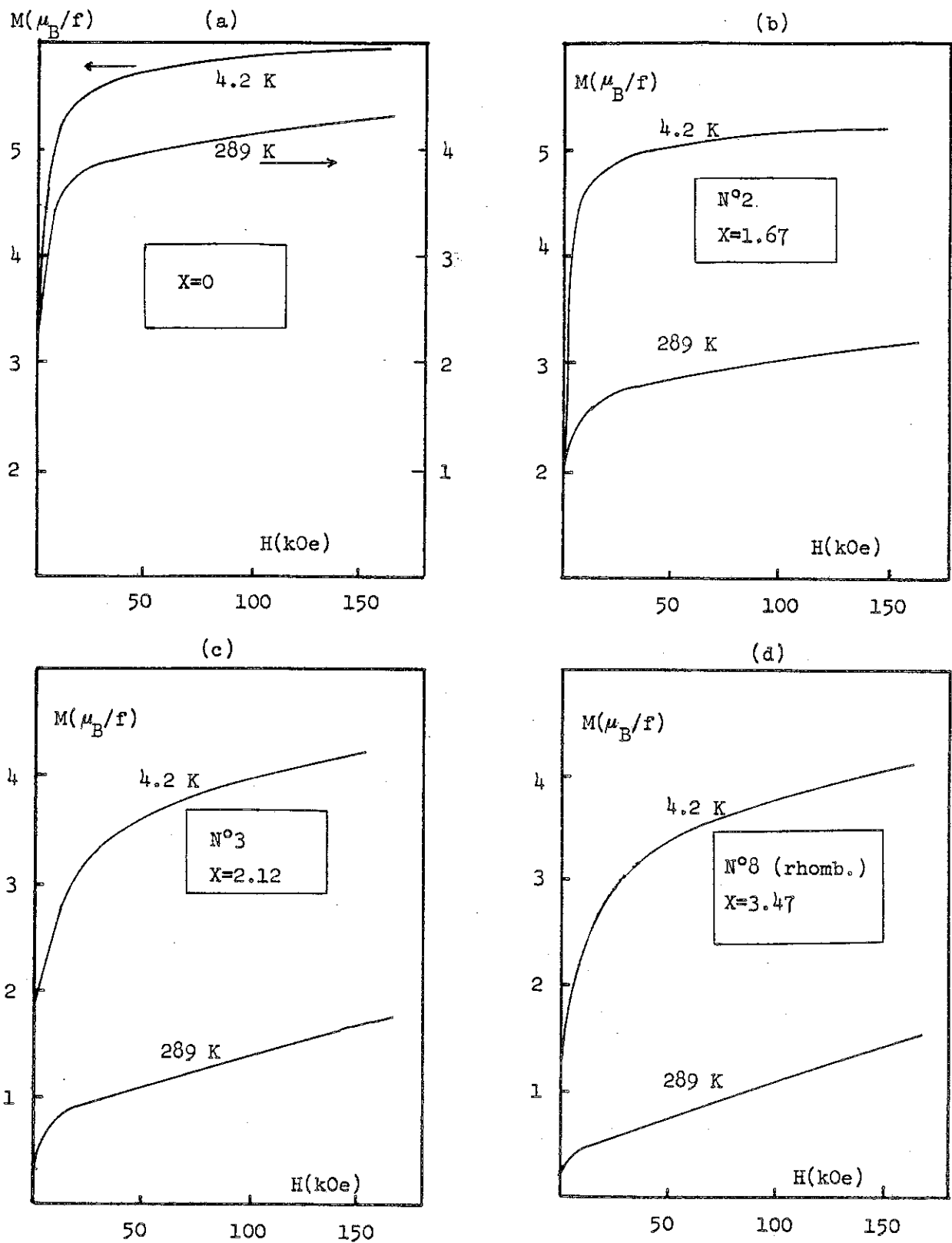


Figure 9.2 : Mesure d'aimantation à saturation de $TbFe_2H_x$
(échantillons n° 0, 2, 3 et 8)

cette non saturation à une variation de l'anticolinéarité des moments sous le champ appliqué. Il est plus vraisemblable qu'il s'agisse d'anisotropie magnétocristalline (déjà très forte pour Tb Fe_2).

D'après nos mesures structurales, la distorsion rhomboédrique dans $\text{Tb Fe}_2 \text{H}_x$ semble apparaître plus tôt (vers $x \sim 2.6$) que dans $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$ (vers $x \sim 3$) et se produit avec un angle $\alpha = 91^\circ 3$ légèrement plus grand que dans $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$ ($\alpha = 91^\circ 22$). La principale différence, du point de vue magnétostatique, entre Tb Fe_2 et Er Fe_2 , est le couplage magnétoélastique, beaucoup plus fort dans le composé au Terbium.

Les constantes d'anisotropie magnétocristallines pouvant être reliées dans un modèle simple aux constantes magnétoélastiques ($K_{1me} = -\frac{9}{2} C_{44} \lambda_{111}^2$ [136]), on peut penser que la non saturation observée provient d'une anisotropie (K_1) induite par la présence de l'hydrogène via une augmentation du couplage magnétoélastique. On doit noter cependant que la déformation de la maille C15 est d'un type différent dans l'hydrure et dans l'alliage : le rhomboèdre de l'alliage correspond à $\alpha \lesssim \pi/2$ ([121]), il correspond à $\alpha \gtrsim \pi/2$ dans l'hydrure.

Aux fortes compositions ($x \gtrsim 2.5$), le modèle géométrique développé au chapitre 3 suggère que l'hydrogène occupe une fraction des sites AB_3 de symétrie ternaire. L'occupation de ces sites pourrait d'une part induire la distorsion rhomboédrique et d'autre part modifier le couplage magnétoélastique. Compte-tenu des résultats de diffraction de neutrons dans $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$ exposés au chapitre 8, le problème est très complexe puisqu'il semble que l'hydrogène ne se répartit pas statistiquement dans les différents sites A_2B_2 et AB_3 (en présence de distorsion).

9.2. Spectres RMN de l'isotope ^{159}Tb dans $\text{Tb Fe}_2\text{H}_x$

9.2.1. Décomposition du champ hyperfin dans Tb Fe_2

Préalablement à l'étude de l'hydrure, nous avons étudié le spectre du ^{159}Tb dans l'alliage Tb Fe_2 . Celui-ci résonne aux fréquences :

$$3022, 3756 \text{ et } 4490 \text{ MHz},$$

qui correspondent aux trois transitions entre les niveaux nucléaires du spin $I = 3/2$ de l'isotope considéré. On en tire les paramètres hyperfins suivants :

$$2p = \nu_Q = 734 \pm 2 \text{ MHz}$$

$$a = \nu_{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} = 3756 \pm 1 \text{ MHz}.$$

Suivant la procédure de décomposition du champ hyperfin exposé au chapitre 8, on obtient les contributions suivantes :

$$H_T = + 3704.1 \pm 1 \text{ kOe}$$

$$H_{4f} = + 3065 \pm 130 \text{ kOe}$$

$$H_{\text{Fe}} = + 581.2 \text{ kOe}$$

$$H_{\text{Tb}} = + 101.5 \text{ kOe}$$

$$H_{\text{sp}} = - 43.3 \text{ kOe}$$

$$\} \rightarrow H_N = + 682.7 \text{ kOe}$$

La plus faible valeur estimée de H_{sp} , fait qu'on le négligera par la suite, comme dans le cas de Er Fe_2 (chap.8).

De plus, on obtient la valeur du moment cinétique :

$$\langle J_z \rangle = 5.88 \pm 0.12$$

qui s'écarte légèrement plus de sa valeur saturée que dans le cas de Er^{3+} dans

Er Fe₂ (- 2.3 % contre - 1.3 %). Noter que, bien que l'erreur sur $\langle J_z \rangle$ soit de l'ordre de grandeur de $J - \langle J_z \rangle$, on observe toujours une valeur de $\langle J_z \rangle$ qui s'écarte de J de quelques % dans Tb Fe₂, Dy Fe₂ et Er Fe₂ comme le montre le tableau suivant :

RFe ₂	J	$\langle J_z \rangle$	$\Delta \langle J_z \rangle$
Tb Fe ₂	6	5.88	0.122
Dy Fe ₂	7.5	7.406	0.40
Er Fe ₂	7.5	7.412	0.114

où $\langle J_z \rangle$ est déduit de la mesure du déplacement quadrupolaire par la RMN de la terre rare à 1.4 K ; le calcul de $\Delta \langle J_z \rangle$ ne tient compte que des erreurs sur la mesure de la fréquence et celle sur $P_{//}^0$:

$$\Delta \langle J_z \rangle = \frac{J(2J - 1)}{3(2J - n)} \left\{ \Delta \nu_Q + \frac{\nu_Q}{P_{//}^0} \Delta P_{//}^0 \right\} \frac{1}{2 P_{//}^0}$$

où $n = 3$ pour Tb Fe₂ et Er Fe₂, $n = 4$ pour Dy Fe₂

$$\Delta \nu_Q \sim 2 \text{ MHz}$$

$$\frac{\Delta P_{//}^0}{P_{//}^0} = 2.5 \% \text{ pour Er Fe}_2 \text{ et Dy Fe}_2, = 5 \% \text{ pour Tb Fe}_2.$$

Lorsqu'on diagonalise le hamiltonien de l'ion R^{3+} , $H_{\text{ex}} + H_{\text{CF}}$, à l'aide des coefficients de champ cristallin et de champ moléculaire, on obtient en général une valeur de $\langle J_z \rangle$ nettement plus voisine de J. Par exemple, pour Er Fe₂, avec $W = - 0.282 \text{ K}$, $x = 0.412$ (N.C.KOON et al [135]), et un champ moléculaire variant de 200 à 500 kOe, $\langle J_z \rangle$ varie de 7.47 à 7.49. Cette non saturation de $\langle J_z \rangle$ dans les RFe₂ ne peut s'expliquer qu'en introduisant des termes anisotropes additionnels au hamiltonien de l'ion (échange anisotrope, interaction quadrupole-quadrupole) ou en prenant en compte une éventuelle polarisation orbitale des électrons 5d.

- Estimation du quadrupolaire extraionique dans Tb Fe_2

Comme pour le cas de l'Erbium, l'écart quadrupolaire $\nu_Q(^{175}\text{Lu}) \sim 8 \text{ MHz}$ observé dans Lu Fe_2 nous permet d'estimer un éventuel déplacement quadrupolaire extraionique dans Tb Fe_2 d'environ 17 MHz (cf : même estimation pour Er Fe_2 au chapitre 8).

9.2.2. Analyse des spectres du ^{159}Tb ($I = 3/2$) dans $\text{Tb Fe}_2\text{H}_x$, classification des raies

Au préalable, on rappelle que les hydrures $\text{Tb Fe}_2\text{H}_x$ que nous avons obtenus sont moins homogènes d'une façon générale que les hydrures ErFe_2H_x . On doit donc mentionner que la composition mesurée est entachée d'incertitude à cause de la présence de phases parasites.

Malgré les difficultés relatives à la synthèse de l'alliage Tb Fe_2 et de ses hydrures, l'étude du composé est très prometteuse du point de vue RMN. Le noyau ^{159}Tb est en effet une excellente sonde locale. Son rapport gyromagnétique $\gamma_n = 1.014 \text{ MHz/kOe}$ est dix fois plus grand que celui de ^{167}Er , d'où une meilleure résolution du champ local. Son effet quadrupolaire est important et son abondance isotopique est de 100 % (contre 23 % pour l'Erbium). En outre, résonnant à fréquence plus haute pour le même champ, la sensibilité de la détection est accrue.

Les spectres obtenus sur le noyau ^{159}Tb dans les hydrures $\text{Tb Fe}_2\text{H}_x$ sont représentés sur les figures 9.3 et 9.4. Les raies quadrupolaires sont toujours résolues. Chacune d'elle présente une structure compliquée. L'inhomogénéité des hydrures complique néanmoins l'analyse des surstructures. Nous avons fait une analyse détaillée et comparative de chacun des spectres.

Tout d'abord, il est significatif de comparer l'étendue du signal de chacun des hydrures (fréquences en MHz) :

échantillon	Etendue de la raie			Etendue de la raie		
	- 3/2	→	- 1/2	- 1/2	→	+ 1/2
n°1 x = 0	2700	à	3000	3450	à	3800
n°2 x = 1.67	2650	à	2900	3330	à	3600
n°3 x = 2.12	2500	à	2900	3200	à	3550
n°5 x = 2.22	2600	à	2950	3300	à	3600
n°6 x = 2.65	2550	à	2850	3200	à	3550
n°8 x = 3.47	2500	à	2800	3250	à	8550

On note la tendance à un déplacement vers les basses fréquences des spectres pour x croissant comme dans le cas de $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$.

Nous avons relevé sur le tableau 9.2 les fréquences des raies pointées avec une flèche sur les spectres. Les ordres de grandeur très élevés des interactions hyperfines magnétiques ($\sim \nu_{-1/2, +1/2}$) et électrostatiques ($\sim \nu_{3/2, -1/2} - \nu_{-1/2, +1/2}$) permettent encore d'appliquer ici la formule (chap.7)

$$\nu_{m, m-1} = a + (2m-1) P$$

pour toute la gamme de composition. Il s'agit alors d'apparier les raies les unes aux autres afin d'aboutir au jeu de couple (a, P) correspondant à chaque spectre.

Plusieurs remarques permettent de simplifier le problème :

1. Le champ moléculaire est toujours très important et la valeur de l'aimantation à saturation voisine de celle de l'alliage. On s'attend donc à une diminution faible de $\langle J_z \rangle$, soit des ν_Q variant en gros de 650 à 772 MHz.
2. Les valeurs déduites de H_T et de H_{4f} doivent être compatibles avec $H_N > 0$, c'est-à-dire avec $H_{4f} < H_T$ (dans l'hypothèse où le signe de H_N ($\sim H_{Fe}$) est relié à la direction du moment du Fer vis à vis de celle du moment du Terbium).
3. L'appariement des raies pour un même spectre doit être cohérent avec les intensités relatives dans chacune des raies quadrupolaires.

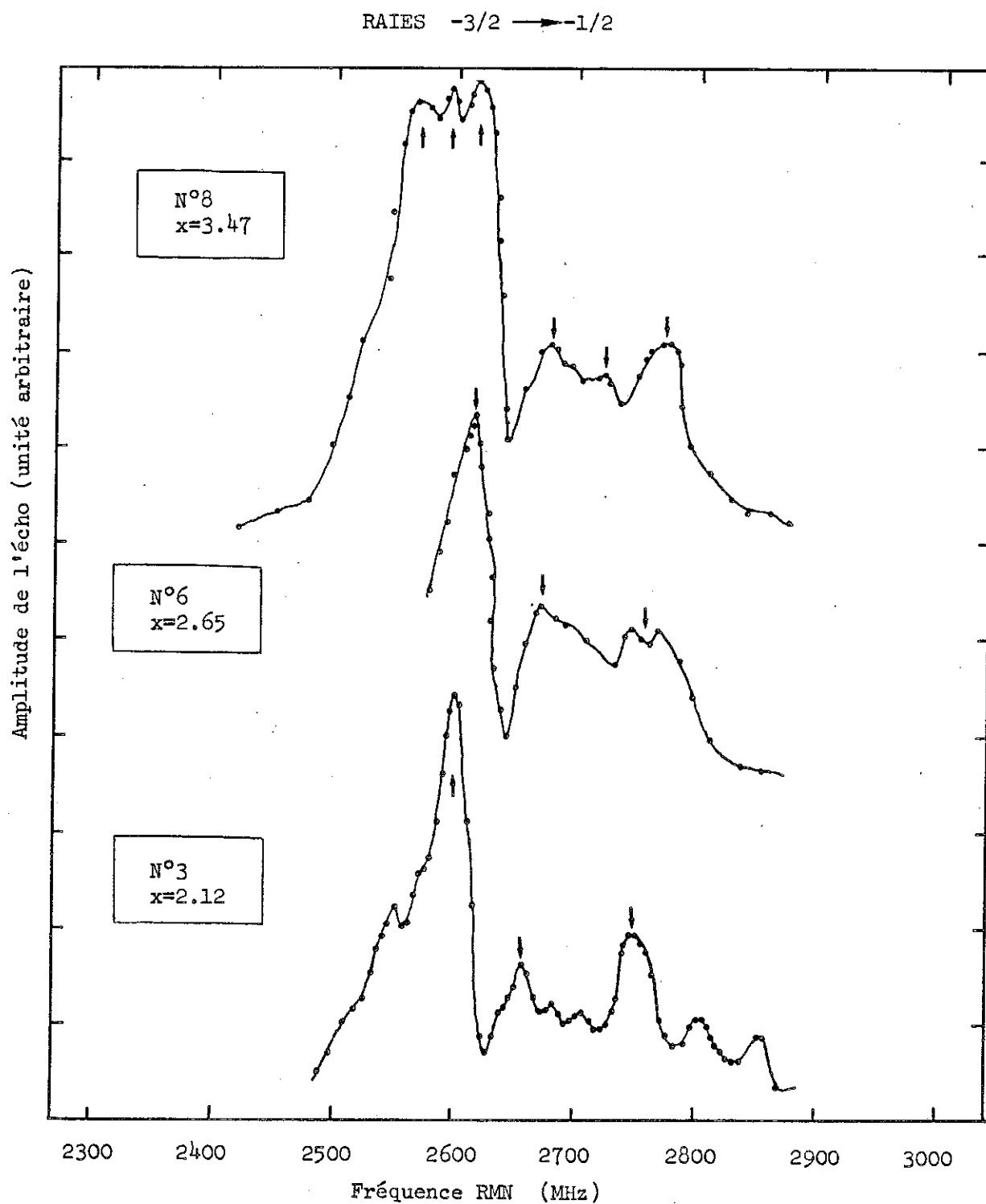


Figure 9.3 a) : Spectre RMN de l'isotope ^{159}Tb dans TbFe_2H_x à 1.4 K
(raie $-3/2 \rightarrow -1/2$ des échantillons 8,6 et 3)

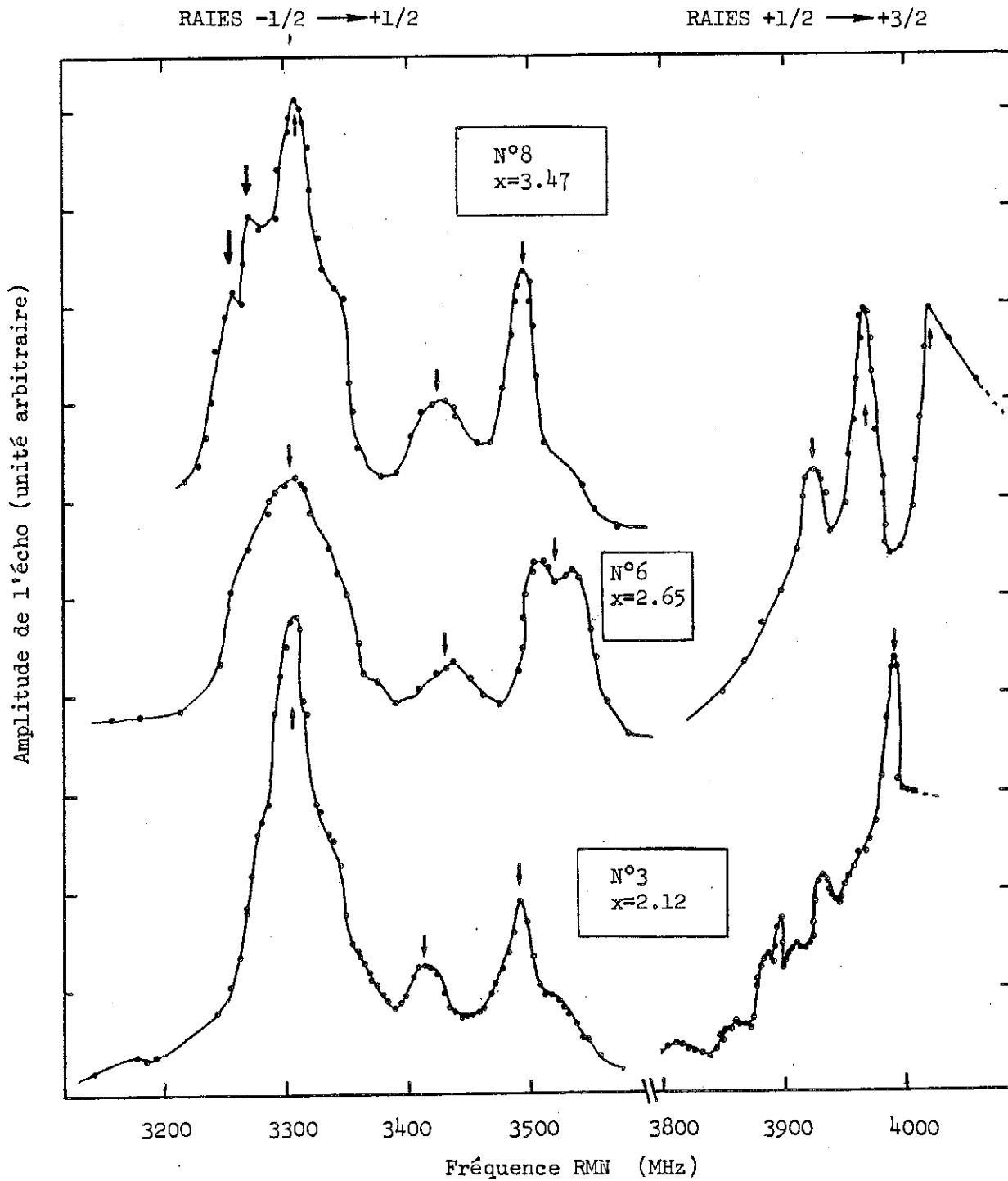


Figure 9.3 b): Spectre RMN de l'isotope ^{159}Tb dans TbFe_2H_x à 1.4 K
(raie $-1/2 \rightarrow +1/2$ des échantillons 8,6 et 3, raie $+1/2 \rightarrow +3/2$
des échantillons 6 et 3)

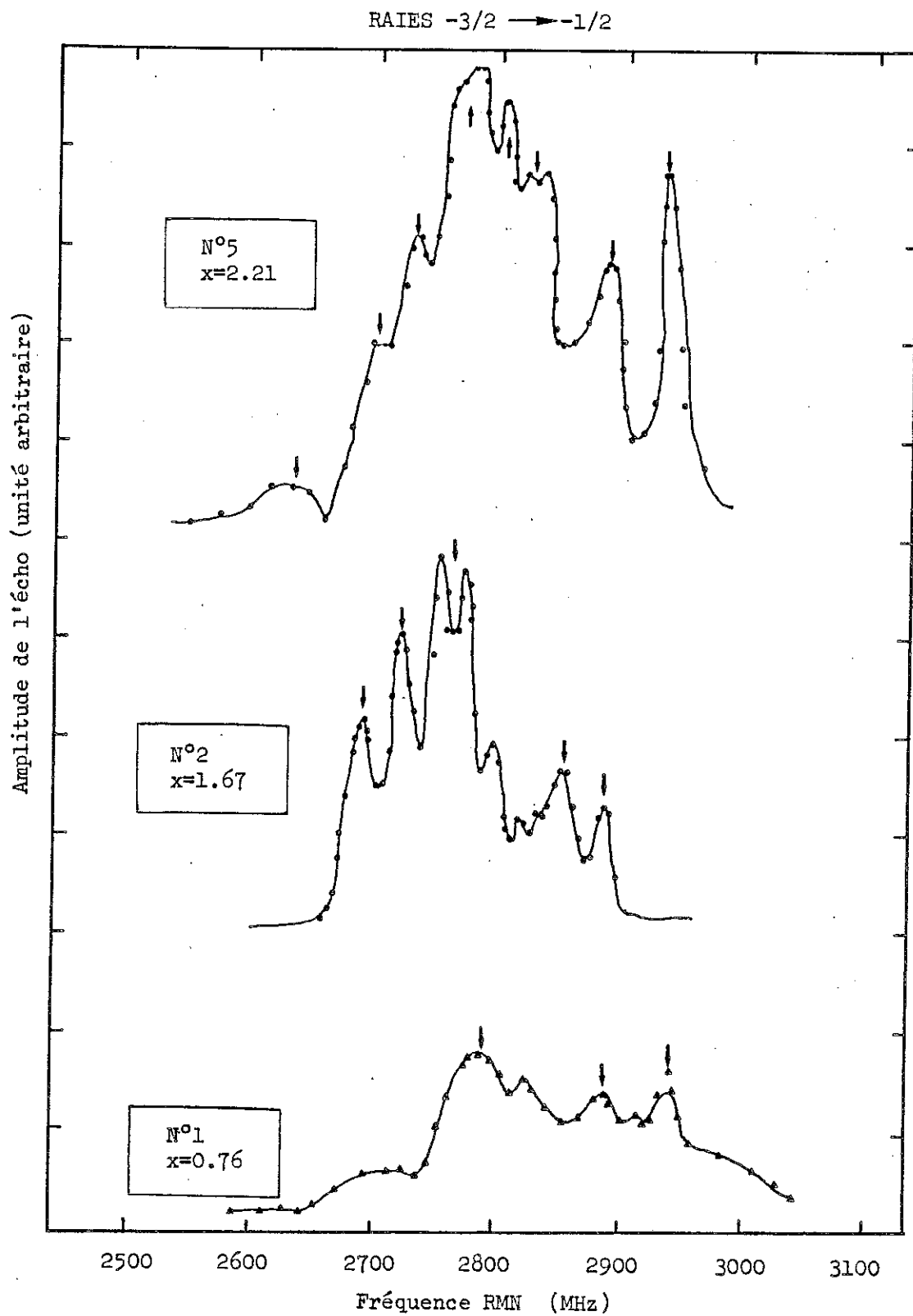


Figure 9.4 a) : Spectre RMN de l'isotope ^{159}Tb dans TbFe_2H_x à 1.4 K
(raie $-3/2 \rightarrow -1/2$ des échantillons 5,2 et 1)

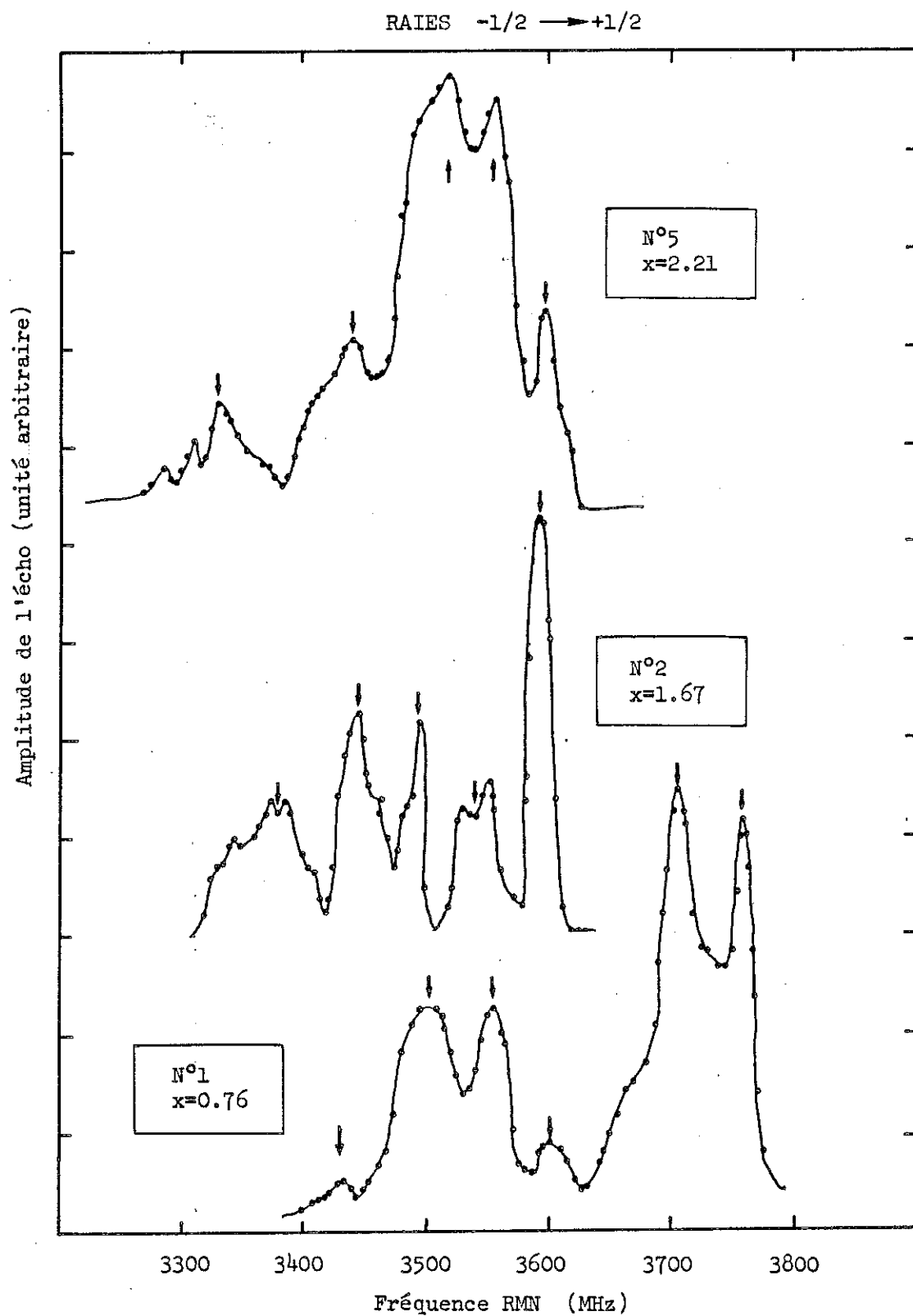


Figure 9.4 b) : Spectre RMN de l'isotope ^{159}Tb dans TbFe_2H_x à 1.4 K
 (raie $-1/2 \rightarrow +1/2$ des échantillons 5,2 et 1)

4. Enfin on doit s'attendre à des champs $H_N \propto H_{Fe}$ qui décroissent en fonction de x croissant (effet obtenu dans $Er Fe_2 H_x$).

En appliquant ces règles, on peut identifier pratiquement toutes les raies de tous les spectres, excepté pour celui de l'échantillon n°2 où les intensités relatives sont difficiles à évaluer. Le tableau 9.3 reporte les résultats de ce classement échantillon par échantillon.

Il est important ici d'estimer les incertitudes sur les paramètres physiques obtenus $\langle J_z \rangle$ et H_N . C'est à l'aide de ces paramètres que nous caractériserons dorénavant les sites hyperfins. On estime que la fréquence d'un maximum est connue à 3 MHz près compte-tenu du fort élargissement des raies. Le déplacement quadrupolaire est donc connu à 6 MHz près. On obtient alors avec la même formule que pour $Tb Fe_2$ (§ 9.2.1) :

$$\Delta \langle J_z \rangle = 0.132$$

soit, compte-tenu de l'éventail des $\langle J_z \rangle$ calculés

$$\frac{\Delta \langle J_z \rangle}{\langle J_z \rangle} \approx 2.5 \%$$

Avec $\Delta \nu = 3 \text{ MHz}$, on a $\Delta H_T = 3 \text{ kOe}$

$$\text{de plus } \frac{\Delta H_{4f}}{H_{4f}} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta \langle J_z \rangle}{\langle J_z \rangle} = 2.51 \% \quad (A \text{ est la constante de couplage hyperfin de la couche } 4f)$$

$$\text{Finalement } \Delta H_N = \Delta H_T + \Delta H_{4f} = 3 + 0.0251 H_{4f}$$

soit, au plus :

$$\Delta H_N = 80 \text{ kOe}$$

Muni de ces estimations, on peut remarquer que de nombreux sites (ou couples $(\langle J_z \rangle, H_N)$) sont en réalité communs à plusieurs spectres. On a rassemblé sur le tableau 9.4 les sites qu'on peut considérer comme identiques compte-tenu de la

échantillon	transition $-3/2 \rightarrow -1/2$	transition $-1/2 \rightarrow +1/2$	transition $+1/2 \rightarrow +3/2$
n° 1 x=0.76	2785 2785 2890 2940	3435 3500 3555 3600 3705 3755	
n° 2 x=1.67	2695 2725 2765 2855 2890	3380 3442 3495 3540 3595	
n° 3 x=2.12	2625 2680 2770	3305 3415 3495	3980
n° 5 x=2.22	2625 2695 2725 2770 2800 2828 2890 2940	3330 3440 3520 3555 3595	
n° 6 x=2.65	2625 2685 2760 2780 } 2770	3300 3435 3500 3520 } 3510	3930 3975 4030
n° 8 x=3.47	2570 2595 2620 2685 2730 2785	3255 3280 3310 3425 3495	

Tableau 9.2: Fréquence (MHz) des maxima fléchés (fig. 9.3 et 9.4)

échan- tillon	fréquences -3/2, -1/2 (MHz)	ν_Q (MHz)	fréquences -1/2, +1/2 (MHz)	$\langle J_z \rangle$	H_T (kOe)	H_{4f} (kOe)	$H_N =$ $H_T - H_{4f}$ (kOe)
n° 1 x=0.76	2940 2890 2785	765 710 715	3705 3600 3500	5.97 5.80 5.82	3654 3550 3452	3120 3031 3042	533 519 410
n° 2 x=1.67	2890 2855 2765 2725 2695	705 685 730 717 685	3595 3540 3495 3442 3380	5.79 5.72 5.87 5.83 5.72	3545 3491 3447 3394 3333	3026 2990 3068 3047 2990	519 501 379 347 343
n° 3 x=2.12	2770 2680 2625, 680, 3305, 675, 3980 (a)	725 735	3495 3415	5.85 5.88 5.70	3446 3368 3259	3058 3073 2979	388 295 280
n° 5 x=2.22	2890 2814 2770 2695 2625	705 741 750 745 705	3595 3555 3520 3440 3330	5.79 5.90 5.93 5.91 5.79	3545 3506 3471 3392 3284	3026 3084 3099 3089 3026	534 422 371 303 258
n° 6 x=2.65	2770 2685 2625, 675, 3300, 675, 3975 (a)	740 750	3510 3435	5.90 5.93 5.69	3461 3387 3254	3084 3099 2974	377 288 280
n° 8 x=3.47	2785 2685 2620 2595 2570	710 740 690 685 685	3495 3425 3310 3280 3255	5.80 5.90 5.74 5.72 5.72	3447 3378 3264 3235 3210	3031 3084 3000 2990 2990	415 294 264 245 220

(a) sont donnés dans l'ordre $\nu_{-3/2 \rightarrow -1/2}$, ν_Q , $\nu_{-1/2 \rightarrow +1/2}$, ν_Q , $\nu_{+1/2 \rightarrow +3/2}$

Tableau 9.3 : Dépouillement des spectres RMN de l'isotope ^{159}Tb dans TbFe_2H_x . Calculs des paramètres hyperfins et ionique: $H_T, H_{4f}, H_N = H_T - H_{4f}$ et $\langle J_z \rangle$.

N° de l'échan- N° du Site	1	2	5	8	3	6	Valeur moyenne ($\langle J_z \rangle, H_N$)
1	(5.97, 533)						(5.97, 533)
2	(5.80, 519)	(5.79, 519) (5.72, 501)	(5.79, 534)				(5.75, 512)
3	(5.82, 410)	(5.87, 379) (5.83, 347)	(5.90, 422) (5.93, 371)	(5.80, 415)	(5.85, 368)	(5.90, 377)	(5.86, 369)
4		(5.72, 343)					(5.72, 343)
5			(5.91, 303)	(5.90, 294)	(5.88, 295)	(5.93, 288)	(5.90, 295)
6			(5.79, 256)	(5.74, 264) (5.72, 245) (5.72, 220)	(5.70, 280)	(5.69, 280)	(5.72, 245)

Tableau 9.4 : Sites hyperfins du ^{159}Tb dans TbFe_2H_x caractérisés par le couple ($\langle J_z \rangle, H_N$).
On a groupé les différents couples qui sont égaux à $\pm \Delta \langle J_z \rangle = 0.13$ et $H_N = 80$ kOe.
Les numéros croissant des sites en ordonnée correspondent au sens décroissant des
valeurs de H_N .

marge d'erreur. Au total, on dénombre au minimum 5 sites hyperfins distincts nécessaires pour reconstituer grossièrement les spectres (le site n°4 est mal défini).

Cette analyse qui aboutit au tableau 9.4 a permis de mettre en évidence les points suivants :

- 1* On constate qu'à mesure que x croît, les champs H_N décroissent comme dans $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$. Cette décroissance est analogue à celle du champ moléculaire.
- 2* La valeur moyenne du moment cinétique, $\langle J_z \rangle$, du Terbium à 1.4 K reste toujours assez voisine de la valeur saturée, même en présence de distorsion rhomboédrique (contrairement à $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$).
- 3* Sur le plan des surstructures de chaque raie, cette étude représente seulement une étape préliminaire dans l'interprétation des propriétés hyperfines en terme de celles de l'hydrure proprement dit (localisation de l'hydrogène et ordre local). On peut néanmoins affirmer que les spectres obtenus résultent de la présence dans l'hydrure de différents couples ($\langle J_z \rangle$, H_{Fe}) dont les intensités varient en fonction de la composition. L'étape suivante consistera à synthétiser des échantillons monophasés pour assurer la composition correspondant à un spectre et à interpréter physiquement les données du tableau 9.4. Le fait qu'il puisse apparaître des valeurs voisines de $\langle J_z \rangle$ pour des valeurs différentes de H_N (ou H_{mol}) (raies n°5 et 1 puis 4 et 6) indique que le modèle devra nécessairement faire intervenir le champ cristallin provenant du réseau hydrogène.

9.2.3. Temps de relaxation nucléaire et coefficient d'amplification

Dans l'hydrure, on s'attend à des changements profonds en ce qui concerne la structure électronique de l'alliage et en conséquence des variations notables de la structure ou du couplage magnétique. Dans ces conditions, le temps de relaxation longitudinal T_1 qui traduit l'interaction entre le système de spin nucléaire et le réseau est plus caractéristique de l'environnement

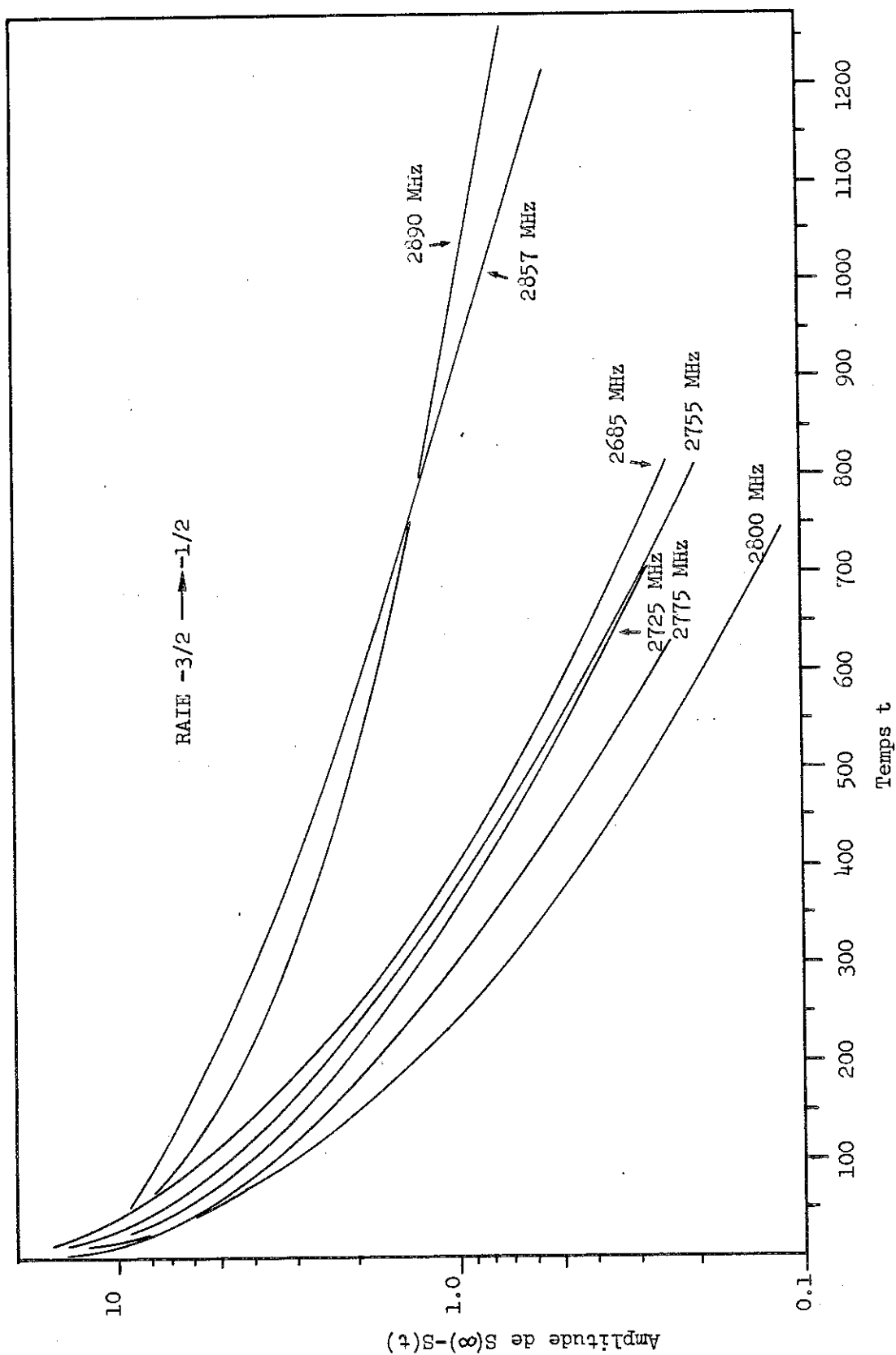


Figure 9.5 : Décroissance de $S(\infty)-S(t)$ due à la relaxation spin-réseau (T_1) dans $TbFe_2H_{1.67}$ à 1.4 K (t est le temps dans la séquence d'impulsions $\pi, t, \frac{\pi}{2}, \tau, \pi$)

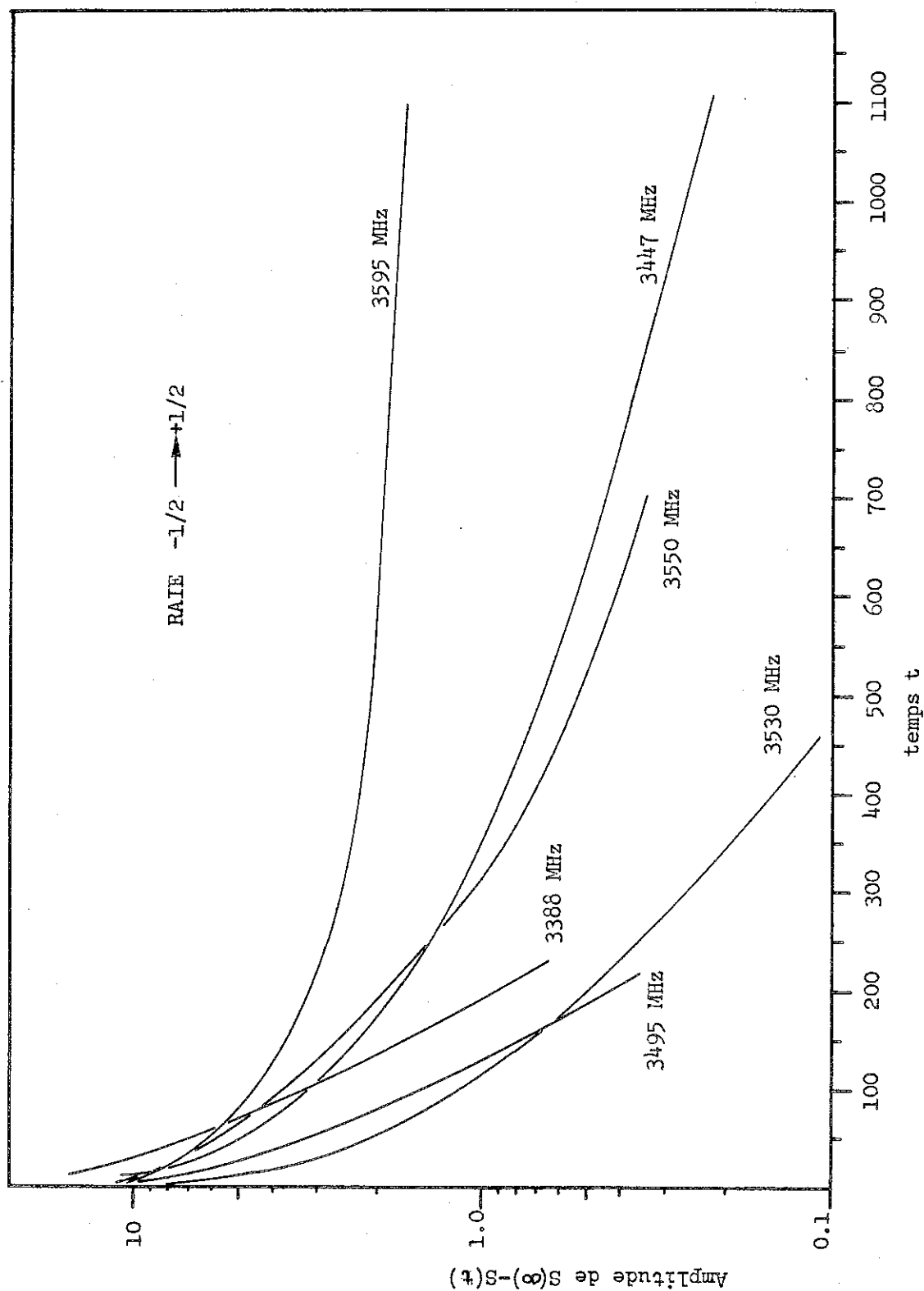


Figure 9.6 : Décroissance de $S(\infty)-S(t)$ due à la relaxation spin-réseau (T_1) dans $\text{TbFeH}_{21.67}$ à 1.4 K (t est le temps dans la séquence d'impulsions $\pi, t, \frac{\pi}{2}, \tau, \pi$)

électronique du noyau que le temps de relaxation spin-spin T_2 . Le taux de relaxation longitudinal s'exprime à l'aide d'une somme d'exponentielle dans les processus habituellement rencontrés dans un ferromagnétique et pour les spins nucléaires $I > \frac{1}{2}$. La représentation analytique de ce taux de relaxation représente en soit une étude qui dépasse le cadre de ce travail. On peut néanmoins remarquer que les courbes des figures 9.5 et 9.6 qui représentent le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire en fonction du temps t dans une séquence $(\pi, t, \pi/2, \tau, \pi)$ pour les différentes fréquences des raies observées, justifient l'appariement de ces raies donné dans le tableau 9.3.

Les temps de relaxation T_2 sont, comme dans le cas de $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$, plus courts dans l'hydruure que dans l'alliage :

	ν fréquence de mesure (MHz)	T_2 (μs)
Tb Fe_2	3022	27.5 à 51
$\text{Tb Fe}_2 \text{H}_{1.67}$	3380 à 3595	7 à 14.5
	2695 à 2890	6 à 19.5
$\text{Tb Fe}_2 \text{H}_{2.12}$	2625	13 à 25

Une forte décroissance du facteur d'amplification du champ radiofréquence est observée dans les hydruures $\text{Tb Fe}_2 \text{H}_x$ en fonction de x . Ce phénomène apparaissait déjà dans l'étude de $\text{Er Fe}_2 \text{H}_x$ et s'interprète par une diminution de la mobilité des parois.

CONCLUSION GENERALE

10. CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, les propriétés des hydrures ErFe_2H_x et TbFe_2H_x ont été abordées à la fois du point de vue structural, magnétostatique et hyperfin. Dans la mesure où on peut considérer que les propriétés physicochimiques de ces deux composés sont analogues, on verra que les résultats expérimentaux obtenus pour chacun d'eux sont complémentaires.

I. Etude de l'hydruire ErFe_2H_x

Du point de vue structural, l'évolution du paramètre de réseau a_0 en fonction de la composition x a montré un accroissement quasi linéaire de ce paramètre pour la gamme de composition $1 < x < 3$. Les hydrures correspondant peuvent être synthétisés de façon continue et sont stables dans les conditions ambiantes.

L'occupation des sites interstitiels par l'hydrogène a pu être analysée à l'aide d'un modèle d'empilement de sphères atomiques. En supposant une affinité plus importante de l'hydrogène pour les sites A_2B_2 que pour les sites AB_3 , on a pu distinguer trois zones de compositions différant par la nature et le nombre de sites autorisés : (la notation $(A_p B_q - A_r B_s)_n$ signifie que les atomes d'hydrogène peuvent se trouver dans ces sites à condition de se situer au-delà du $n^{\text{ième}}$ voisinage les uns par rapport aux autres) :

$$1 < x < 2 \quad (A_2B_2 - A_2B_2)_6$$

$$2 < x < 3 \quad (A_2B_2 - A_2B_2)_5$$

$$3 < x < 3.6 \quad (A_2B_2 - A_2B_2)_5$$

$$(AB_3 - AB_3)_1$$

$$(A_2B_2 - AB_3)_4$$

Pour $x \sim 3.3$, le cristal se déforme le long d'une direction $[III]$ (distorsion rhomboédrique), sa symétrie devenant décrite par le groupe $R\bar{3}m$ impliquant deux sites cristallographiques pour la Terre Rare et quatre sites cristallographi-

ques pour le Fer. L'occupation des sites AB_3 vers $x \sim 3$ est devenue extrêmement probable si on considère simultanément les résultats thermodynamiques, structuraux et magnétiques. La diffraction des neutrons a montré qu'environ 2.9 Hydrogène occupent les sites A_2B_2 , la fraction restante occupant les sites AB_3 (~ 0.4).

En ce qui concerne les propriétés magnétostatiques, l'évolution de la température de compensation et du champ moléculaire sur la Terre Rare en fonction de la composition a été obtenue. Ces paramètres semblent être relativement constants dans chacune des gammes de composition précédemment citées. Dans l'hypothèse d'une structure ferrimagnétique conservée dans l'hydrure et de la constance des moments à saturation de la Terre Rare et du Fer, la température de compensation permet de retrouver le champ moléculaire mesuré pour $x < 3$.

Pour $x < 3$, l'aimantation sous champ externe se comporte de façon similaire à celle de l'alliage. Tout ceci indique que la structure magnétique des hydrures à $x < 3$ est ferrimagnétique.

Pour $x > 3$, des variations notables apparaissent ; on ne retrouve plus le champ moléculaire avec la température de compensation dans les mêmes hypothèses que pour $x < 3$. Aucune saturation sous 160 kOe n'est observée à toutes températures pour ces composés. On est donc amené à conjecturer soit une variation de la structure magnétique, soit un fort blocage du moment de la Terre Rare, soit les deux.

Du point de vue hyperfin, les raies quadrupolaires du noyau ^{167}Er ($I = 7/2$) sont toujours résolues pour $x < 2$. Le moment de la Terre Rare reste voisin de la saturation et la diminution du champ hyperfin est interprétée de façon sûre par celle du champ hyperfin transféré provenant du sous réseau Fer.

Pour $x \sim 3.3$, les raies quadrupolaires ne sont plus clairement résolues. Il en découle que le moment cinétique de l'ion Er^{3+} est très fortement réduit par rapport à sa valeur maximale. Le moment obtenu par RMN est en bon accord avec celui obtenu par la diffraction des neutrons. L'analyse du spectre a montré, moyennant certaines hypothèses, que le champ hyperfin transféré provenant des Fer reste du même ordre de grandeur que celui obtenu pour des compositions plus faibles.

L'étude du coefficient d'amplification, très fortement réduit par rapport à l'alliage (pour toutes les compositions), suggère que dans l'hydrure la mo-

bilité des parois de domaines est affectée.

Malgré la chute du champ moléculaire et l'augmentation très probable du champ cristallin dans l'hydrure, le moment cinétique de la Terre Rare reste très voisin de la saturation et peut être même plus encore que dans l'alliage. Il peut s'agir d'une réduction dans l'hydrure des termes d'échange anisotropes qui sont vraisemblablement responsables de la saturation incomplète du moment cinétique de la Terre Rare observée dans l'alliage.

La modification des propriétés magnétiques en présence d'une très forte dilatation de réseau implique la participation certaine des termes d'énergie magnétoélastiques, très importants dans les RFe_2 . Ces termes, affectés par la présence d'hydrogène, peuvent être responsables de la très forte distorsion rhomboédrique observée pour $x = 3.3$.

Enfin, il est important de noter que toutes les propriétés abordées sont caractéristiques d'un des régimes de composition obtenus à l'aide du modèle structural de D.G. Westlake /15/.

2. Etude de l'hydrure $TbFe_2H_x$

La caractérisation structurale des composés a été plus difficile à mettre en œuvre que pour $ErFe_2H_x$ et reste, de plus, incomplète. Il apparaît néanmoins que la distorsion rhomboédrique observée dans $ErFe_2H_x$ se produit ici pour une composition plus faible et avec un angle légèrement plus grand. Ceci est à corréler avec le très grand coefficient de couplage magnétoélastique de $TbFe_2$.

L'évolution de l'occupation des sites a été analysée avec le même modèle structural que pour $ErFe_2H_x$ et a fait apparaître les trois régimes de paramètres $a_o(A)$ suivant (car la courbe $a_o(x)$ est incertaine pour $TbFe_2H_x$) ;

$$7.4 < a_o < 7.64 \quad + \quad (A_{2B_2} - A_{2B_2})_6$$

$$7.64 < a_o < 7.82 \quad + \quad (A_{2B_2} - A_{2B_2})_5$$

$$7.82 < a_o < 7.94 \quad + \quad (A_{2B_2} - A_{2B_2})_5$$

$$+ \quad (AB_3 - AB_3)_1$$

$$+ \quad (A_{2B_2} - AB_3)_3$$

On note que pour la dernière gamme de composition, ce sont les 3^{ièmes} voisins $A_2B_2 - AB_3$ qui sont autorisés et non les 4^{ièmes} seulement comme dans $ErFe_2H_x$.

Du point de vue magnétostatique, on n'a pas observé l'apparition de température de compensation. Un raisonnement simple de champ moléculaire montre qu'elle ne doit pas apparaître non plus dans l'hydrure.

D'une façon générale, l'aimantation sature correctement pour toutes les compositions. La linéarité à haute température de l'aimantation en fonction du champ suggère que la structure magnétique des hydrures est toujours ferrimagnétique.

Nous avons réalisé le spectre hyperfin de l'isotope ^{159}Tb ($I = 3/2$) dans $TbFe_2$ et obtenu la valeur moyenne du moment cinétique de l'ion Tb^{3+} dans cet alliage ainsi que la décomposition du champ hyperfin au noyau. Ces résultats sont en accord avec les autres données connues sur les RFe_2 .

Dans la phase hydrure, les spectres hyperfins du ^{159}Tb ont toujours des raies quadrupolaires résolues. Chacune d'elle présente une structure complexe que nous avons analysée dans l'hypothèse simple d'une superposition de plusieurs spectres de différents déplacements électrique et magnétique. Cette analyse a suggéré l'existence dans l'hydrure de différents couples (moment cinétique, champ transféré) dans lesquels le moment ne semble pas corrélé avec le champ.

De façon générale, le moment cinétique reste voisin de la saturation, le champ transféré provenant des Fer décroît dans les mêmes proportions que dans $ErFe_2H_x$ et le coefficient d'amplification radiofréquence est très fortement diminué.

Plus fondamentalement, la faible densité d'états 5d au site de la Terre Rare /33/ (confirmée par la faible valeur de H_{sp}) et le bon pouvoir prédictif des constantes de couplage hyperfin de type ns tabulées par I.A.Campbell /48/ suggèrent que le champ transféré provenant des Fer a pour origine principale la polarisation des électrons 6s au site de la Terre Rare. Par suite du comportement analogue sous hydrogénation du champ moléculaire agissant sur la Terre Rare et du champ transféré, le couplage R-Fe dans les RFe_2 doit être assuré aussi par les électrons de type s, contrairement à l'hypothèse du couplage 4f-3d via les électrons 5d /41/.

Par ailleurs, les calculs de structure de bande dans les hydrures des métaux de transition et de quelques intermétalliques /13/ suggèrent que la densité d'états électronique de l'alliage est surtout affectée en ce qui concerne les états de type s qui ont une forte densité aux sites interstitiels. La densité de ces états dans l'hydruire augmente à basse énergie et peut impliquer une diminution de la densité d'états de type s au niveau de Fermi. Pour les hydrures de composition pas trop élevée, ceci peut être à l'origine de la chute du champ moléculaire et du champ transféré. A ces effets complexes, on doit ajouter celui provenant de la très forte augmentation de volume (+ 20 %) diminuant la densité électronique dans le cristal.

N.B. Le travail réalisé dans cette thèse a donné lieu à deux publications.

La référence [136] concerne ErFe_2H_x et la référence [137] concerne TbFe_2H_x .

Les expériences de diffraction de neutrons et de spectrométrie Mössbauer font l'objet d'articles en cours de rédaction.

REFERENCES

- 1 R.HAMAR, cours de structure cristalline
- 2 J.H.WERNICK, Westbrook, ch.12
- 3 K.H.J. BUSCHOW, Phys.Stat.Sol.86-88 b (1977)79
- 4 K.H.J. BUSCHOW, R.P. VAN STAPELE, J.de Phys. C1, Sup 2-3, 32 (1971) C1-672
- 5 R.L.COHEN, K.W.WEST, F.OLIVER, K.H.J.BUSCHOW, Phys.Rev. B21, (1980) 941
- 6 E.T.TEATUM, K.A.GSCHNEIDNER Jr, J.T.WABER, Rep. LA-4003, 1968 (Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM)
- 7 C.MEYER, Thèse d'état, 1980
- 8 Hand book des diagrammes de phase
- 9 A.E.CLARK, Handbook on the Phys. and Chem. of RE, North Holland, 1979, vol 2
- 10 E.DORMANN, J.Phys.F, 3 (1973) 220
- 11 C.LARTIGUE, Thèse de 3ème cycle, 1979
- 12 D.FRUCHART, A.ROUAULT, C.B.SHOEMAKER, D.P.SHOEMAKER, Phys.stat.sol., 57 (1980) K119
- 13 A.C.SWITENDICK, Hydrogen in Metal I, chap 5, Springer Verlag, 1978
- 14 PEBLER, GULBRANSEN, Trans.Met.Soc. AIME, 239 (1967) 1593
- 15 D.G.WESTLAKE, J.of the Less Com.Met., 90 (1983) 251
- 16 D.G.WESTLAKE, J.of the Less Com.Met., 91 (1983) 275
- 17 Y.FUKAI, to be published in Proc.of the Int.Conf. of Hydride, Wroclaw, 1983
- 18 D.P.SHOEMAKER, C.B.SHOEMAKER, J.of the Less Com.Met., 68 (1979) 43
- 19 N.C. KOON, C.M. WILLIAMS, J.of App.Phys. 49 (1978) 1948
- 20 K.M.R. TAYLOR, M.I.DARBY, Physics of RE Sol., Chapman and Hall LTD, 1972
- 21 R.E.WATSON, A.J.FREEMAN, Hyperfine Interaction, Acad.Press., chap 2, 1967

- 22 M.A.H. Mc CAUSLAND, I.S. Mc KENZIE, Nuclear Magn.Res. of RE metal, Taylor and Francis LTD, London, 1980
- 23 H.R.KIRCHMAYR, C.A.POLDY, Handbook of the Phys. and Chem. of RE, North Holland, 1979, vol 2, chap 14
- 24 A.A.GOMES, A.P. GUIMARÃES, J.de Phys.F., 4 (1974) 1454
- 25 K.W.H.STEVENS, Proc.Roy.Soc (London) Ser.A, 65 (1952) 209
- 26 A.J.FREEMAN, R.E.WATSON, Phys.Rev., 127 (1962) 2058
- 27 A.J.FREEMAN, Phys.Rev., 139 (1965) A 1606
- 28 M.T.HUTCHINGS, Sol.St.Phys., 16 (1964) 227
- 29 D.J.GERMANO, R.A.BUTERA, S.G.SANKAR, K.A.GSCHNEIDNER Jr, J.of App. Phys., 50 (1979) 11
- 30 D.GIGNOUX, D.GIVORD, Spring Coll. on the Phys. of Mod.Mat., 1978
- 31 E.P.WOHLFARTH, J.Phys.F. 9 (1979) L123
- 32 B.BLEANEY, Rare Earth Research, 11, ed. K.S.Vorres, Gordon and Breach, p 499, 1963
- 33 M.CYROT, M.LAVAGNA, J.de Phys., 40 (1979) 763
- 34 K.H.J. BUSCHOW, M.BROUHA, J.M.W. BIESTERBOS, A.G.DIRKS, Physica 91B (1977) 261
- 35 M.BROUHA and K.H.J.BUSCHOW, J.of App.Phys. 44 (1973) 1813
- 36 L.R.EDWARDS, L.C.BARTEL, Phys.Rev. 5 (1972) 1064
- 37 S.JAAKKOLA, S.PARVIAINEN, S.PENTTILA, J.Phys. F 13 (1983) 491
- 38 N.D.LANG, H.EHRENREICH, Phys.Rev. 168 (1968) 605
- 39 K.H.J.BUSCHOW, Phys.Stat.Sol. 7a (1971) 199
- 40 J.FRIEDEL, G.LEMAN, S.OLSZEWSKY, J.of Appleid Phys., Sup 32 (1961) 325S

- 41 I.A.CAMPBELL, J.Phys. F2 (1972) 447
- 42 P.C.M. GUBBENS, Sol.St.Com. 26 (1978) 107
- 43 M.O.BARGOUTH, G.WILL, J.de Phys. C1, Sup 2-3 (1971) C1-675
- 44 K.H.J.BUSCHOW, R.P. VAN STAPELE, J. of App.Phys. 41 (1970) 4066
- 45 H.FUESS, D.GIVORD, A.R.GREGORY, J.SCHWEIZER, J.of App.Phys. 50 (1979) 2000
- 46 M.J.BESNUS, J.de Phys. F9 (1979) 745
- 47 B.BLEANEY, Hyperfine Interaction, Elliot, chap.8
- 48 I.A.CAMPBELL, J.de Phys. C2 (1969) 1338
- 49 S.A. NIKITIN, V.A. VASIL'KOVSKII, A.M.KOVTUN, A.K.KUPRIYANOV, V.F. OSTROVSKII,
Sov.Phys.JETP 41 (1975) 285
- 50 V.A.VASIL'KOVSKII, N.M.KOVTUN, A.K.KUPRIYANOV, S.A.NIKITIN, V.F.OSTROVSKII,
Sov.Phys.JETP 38 (1974) 342
- 51 A.OPPELT, K.H.J.BUSCHOW, Phys.Rev. B13 (1976) 4698
- 52 Y.BERTHIER, R.A.B.DEVINE, B.BARBARA, Phys.Rev. 16 (1977) 1025
- 53 Y.BERTHIER, R.A.B.DEVINE, J.of App.Phys. 50 (1979) 7504
- 54 Y.BERTHIER, R.A.B.DEVINE, J.of Magn. and Magn. Mat. 15-18 (1980) 703
- 55 Y.BERTHIER, R.A.B.DEVINE, E.BELORIZKY, Phys.Rev. 17B (1978) 4137
- 56 E.DORMANN, K.H.J.BUSCHOW, K.N.R.TAYLOR, G.BROWN, M.A.A.ISSA, J.de Phys. F3
(1973) 220
- 57 E.DORMANN, K.H.J.BUSCHOW, Phys.Stat.Sol.b 59 (1973) 411
- 58 E.DORMANN, J.of Magn. and Magn. Mat. 6 (1977) 87
- 59 F.DINTELMANN, E.DORMANN, K.H.J.BUSCHOW, Sol.St.Com. 8 (1970) 1911
- 60 E.DORMANN, M.HUCK, K.H.J.BUSCHOW, J.of Mag. and Magn. Mat.4 (1977) 47
- 61 N.KAPLAN, E.DORMANN, K.H.J.BUSCHOW, D.LEBENBAUM, Phys.Rev. B7 (1973) 40

- 62 A.NARATH, D.W.ALDERMANN, Phys.Rev. 143 (1966) 328
- 63 Y.BERTHIER, R.A.B.DEVINE, E.BELORIZKY, Phys.Rev. 17 (1978) 4137
- 64 ECKRICH, E.DORMANN, A.OPPELT, K.H.J.BUSCHOW, Zeit.Phys. B23 (1976) 157
- 65 Y.BERTHIER, R.A.B.DEVINE, R.A.BUTERA, Nucl. El.Res. Spect. App. to Mat. Sc. (1981) Elsevier North Holl, p 449
- 66 Y.BERTHIER, R.A.B.DEVINE, J.of App. Phys. 52 (1981) 2071
- 67 A.OPPELT and K.H.J.BUSCHOW, J.Phys. F3 (1973) L 212
- 68 F.YLLI, Thèse de 3ème cycle, 1983
- 69 E.BURZO, Phys.Rev. 17 (1978) 1414
- 70 G.CRECELIUS, H.MALETTA, J.HAUCK, J.FINK, G.CZJZEK, H.SCHMIDT, J.of Magn. and Magn.Mat. 4 (1977) 40
- 71 R.A.B. DEVINE, Y.BERTHIER, J. of Magn. and Magn. Mat. 25 (1981) 135 .
- 72 K.H.J.BUSCHOW, A.M.VAN DIEPEN, Sol. St. Com. 19 (1976) 79
- 73 P.J.VICCARO, J.M.FRIEDT, D.NIARCHOS, B.D.DUNLAP, G.K.SHENOY, A.T.ALDRED, D.G.WESTLAKE, J. of App.Phys. 50 (1979) 2051
- 74 D.M.GUALTIERI, K.S.V.L.NARASIMHAN, W.E.WALLACE, AIP Conf.Roc. 34 (1976) 219
- 75 F.POURARIAN, W.E.WALLACE, A.ELATTAR, J. of Less.Com.Met. 74 (1980) 161
- 76 K.H.J.BUSCHOW, P.H.SMIT, R.M.VAN ESSEN, J. of Magn. and Magn. Mat. 15-18 (1980) 1261
- 77 E.P.BOLTICH, F.POURARIAN, W.E.WALLACE, H.K.SMITH, S.K.MALIK, Sol.St.Com. 40 (1981) 117
- 78 P.H.SMIT, K.H.J.BUSCHOW, Phys.Rev. B 21 (1980) 3839
- 79 P.J.VICCARO, D.NIARCHOS, G.K.SHENOY, B.D.DUNLAP, J. de Phys. 40 (1979) C2-198
- 80 P.J.VICCARO, D.NIARCHOS, G.K.SHENOY, B.D.DUNLAP, 1981, Elsevier North Holland

- 81 R.L.COHEN, K.W.WEST, F.OLIVER, K.H.J.BUSCHOW, Phys.Rev., B 21 (1980) 941
- 82 J.J.RHYNE, G.E.FISH, S.G.SANKAR, W.E.WALLACE, J. de Phys. C5 (1979) 209
- 83 G.E.FISH, J.J.RHYNE, S.G.SANKAR, W.E.WALLACE, J.of App.Phys. 50 (1979) 2003
- 84 K.H.J.BUSCHOW, R.C.SHERWOOD, J.of App.Phys. 49 (1978) 1480
- 85 W.E.WALLACE, S.K.MALIK, T.TAKESHITA, S.G.SANKAR, D.M.GUALTIERI, J. of App. Phys. 49 (1978) 1486
- 86 D.NIARCHOS, P.J.VICCARO, G.K.SHENOY, B.D.DUNLAP in Metal Hydrides, Ed. G. Bambakidis, Nato Advanced Study Institutes Series, B 76, (Plenum, 1981), p 289
- 87 W.E.WALLACE, Zeit. für Phys. Chem. N.F. 115 (1979) 395
- 88 W.E.WALLACE, The J. of Chem. Phys. 41 (1964) 3857
- 89 B.SROUR, Thèse 3ème cycle, 1978
- 90 J.ILARRAZ, A.DEL MORAL, Phys. Stat. Sol. (a) 51 (1979) K41
- 91 F.SEITZ, The Mod.Theor. of Sol., 1940, New York : Mc Graw-Hill
- 92 W.E.WALLACE, S.G.SANKAR, V.U.S.RAO, Struct. and Bond. 33 (1977) 1
- 93 A.E.CLARK, H.S.BELSON, N.TAMAGAWA, E.CALLEN, Proc.Int.Conf.Magn. (1973) 335
- 94 G.K.WERTHEIM, J.H.WERNICK, Phys.Rev. 125 (1962°) 1937
- 95 M.O.BARGOUTH, G.WILL, J. de Phys. C1, 32 (1971) 675
- 96 D.NIARCHOS, P.J.VICCARO, G.K.SHENOY, B.D.DUNLAP, A.T.ALDRED, Hyp.Int., 9 (1981) 563
- 97 P.C.M.GUBBENS, W.RAS, A.M.VAN DER KRANN, K.H.J.BUSCHOW, Phys.Stat.Sol. (b) 117 (1983) 277
- 98 H.DE GRAAF, R.C.THIEL, K.H.J.BUSCHOW, J. de Phys. F.12 (1982) 1239
- 99 K.H.J.BUSCHOW, P.C.P.BOUTEN, A.R.MIEDEMA, Rep.Prog.Phys. 45 (1982) 937

- 100 N.F.MOTT, H.JONES, The Theory of the Prop. of Met. and All., Clarendon Press, Oxford, 1936
- 101 HANAWALT, Phys.Rev. 33 (1929) 444
- 102 D.SHALTIEL, I.JACOB, D.DAVIDOV, J. of Less Com. Met. 53 (1977) 117
- 103 Y.FUKAI, Hydrogen in metal, serie of seminar, April-June 1980, Labo.Spectrométrie Physique
- 104 D.M.GUALTIERI, W.E.WALLACE, J.of Less Com. Met. 55 (1977) 53
- 105 R.H. VAN MAL, K.H.J.BUSCHOW, A.R.MIEDEMA, J. of Less Com. Met. 35 (1974) 65
- 106 D.M.GUALTIERI, K.S.V.L.NARASIMHAN, T.TAKESHITA, J. of App. Phys. 47 (1976) 3432
- 107 C.B.MAGEE, J.LIV, C.E.LUNDIN, J. of Less Com. Met., 78 (1981) 119
- 108 I.JACOB, D.SHALTIEL, J. of Less Com. Met., 65 (1979) 117
- 109 D.SHALTIEL, J. of Less Com. Met. 62 (1978) 407
- 110 H.A. KIERSTEAD, J. of Less Com. Met., 84 (1982) 253
- 111 H.A.KIERSTEAD, J. of Less Com. Met., 70 (1980) 199
- 112 H.A.KIERSTEAD, J. of Less Com. Met., 85 (1982) 213
- 113 H.A.KIERSTEAD, J. of Less Com. Met., 86 (1982) L1
- 114 H.A.KIERSTEAD, P.J.VICCARO, G.K.SHENOY, B.D.DUNLAP, J. of Less Com. Met., 66 (1979) 219
- 115 C.D.GELATT, H.EHRENREICH, J.A.WEISS, Phys.Rev. B17 (1978) 1940
- 116 W.E.WALLACE, J. of Less Com. Met., 88 (1982) 141
- 117 L.LANDAU, E.LIFCHITZ. Phys.Statistique, ed.MIR, MOSCOU
- 118 D.L.ANDERSON, R.G.BARNES, D.T.PETERSON, D.R.DORGESON, Phys.Rev. B21 (1980) 2625

- 119 A.MEYER, J. of Less Com. Met., 18 (1969) 41
- 120 M.P.DARIEL, J.T.HOLTHUIS, M.P.PICKUS, J. of Less Com. Met., 45 (1976) 91
- 121 A.E.DWIGHT, C.W.KIMBALL, Acta.Cryst. B30 (1974) 2791
- 122 D.P.SHOEMAKER, C.B.SHOEMAKER, J. of Less Com. Met., 68 (1979) 43
- 123 A.C. SWITENDICK, Zeit. Phys. Chem. N.F. 117 (1979) 89
- 124 T.NAKAMURA, Prog.Theor.Phys. 20 (1958) 547
- 125 A.ABRAGAM, Les Principes du Magn.Nucl., PVF, (1961)
- 126 A.L.BLOOM, Phys.Rev. 98 (1955) 1105
- 127 W.B.MIMS, Phys.Rev. 141 (1966) 499 ; The Rev. of Scient. Inst., 36 (1965) 1472
- 128 M.A.BUTLER, Int. J. Magn. 4 (1973) 131
- 129 J.J.NIEZ, Thèse d'état, 1979
- 130 J.KORRINGA, Physica 16 (1950) 601
- 131 M.WEGER, Phys. Rev., 128 (1962) 1505
- 132 H.SUHL, J. Phys. Rad., 20 (1959) 333
- 133 F.HARTMANN-BOUSTRON, Thèse d'état, Paris, 1963, rapport CEA 2232
- 134 M.P.DARIEL, ATZMONY, Int. J. of Magn., 4 (1973) 213
- 135 N.C.KOON, J.J.RHYNE, Sol. St. Com., 26 (1978) 537.
- 136 T. de SAXCÉ, Y. BERTHIER, D. FRUCHART, à paraitre dans J. of the Less Common
Metal(4^{ème} Conf.Hydrides,Eilat,Israel)
- 137 Y. BERTHIER, T. de SAXCÉ, D. FRUCHART, à paraitre dans Physica (b)
(Conf. Vienne,Sept.1984)

ANNEXE

CALCUL DES RAYONS D'INSERTION ET DES DISTANCES SITE - SITE DANS LA STRUCTURE C15 (AB_2)

1. NOTATIONS :

$$a = d_{A-A} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 ; b = d_{B-B} = \frac{\sqrt{2}}{4} a_0 ; c = d_{A-B} = \frac{\sqrt{11}}{8} a_0$$

R_A = rayon de l'atome A ; R_B = rayon de l'atome B

$$P = \sqrt{c^2 - \frac{b^2}{3}} \quad \text{Hauteur (passant par A) du tétraèdre } AB_3$$

$$q = \sqrt{c^2 - \frac{a^2 + b^2}{4}} \quad \text{Distance du segment B-B au segment A-A dans le tétraèdre } A_2B_2$$

$$\alpha_0 = 109^\circ 47' \frac{1}{10} \quad \text{angle entre les axes 3 du cube} \\ \left(\cos \frac{\alpha_0}{2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

2. RAYONS D'INSERTION

$$R_{B_4} = \frac{\sqrt{3}}{8} a_0 - R_B \quad \left(= \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2}}{8} a_0 \text{ pour } R_A/R_B = \sqrt{3/2} \right)$$

$$R_{AB_3} = P - R_A - x_0 \quad \left(= \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{6} + 2} \frac{a_0}{8} \text{ pour } R_A/R_B = \sqrt{3/2} \right)$$

$$\text{ou } x_0 = \frac{P - R_A + R_B}{2} - \frac{b^2}{6(P - R_A + R_B)}$$

$$R_{A_2 B_2} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

ou

$$A = 4 \left(q^2 - (R_A - R_B)^2 \right)$$

$$B = 4 \left(2 R_A q^2 - \left(R_B^2 - R_A^2 - c^2 + \frac{a^2}{2} \right) (R_B - R_A) \right)$$

$$C = q^2 \left(4 R_A^2 - a^2 \right) - \left(R_B^2 - R_A^2 - c^2 + \frac{a^2}{2} \right)^2$$

On utilisera souvent par la suite la valeur de

$$x_1 = \left[(R_A + R_{A_2 B_2})^2 - \frac{a^2}{4} \right]^{1/2} \quad \left(\text{distance du segment A-A} \right. \\ \left. \text{du centre de la sphère} \right. \\ \left. \text{d'insertion } A_2 B_2 \right)$$

3. DISTANCE $B_4 - B_4$:

$$d_{B_4 - B_4}^1 = a = \frac{\sqrt{3}}{4} d_0$$

4. DISTANCES $A_2 B_2 - A_2 B_2$:

$$d_1 = x_1 \quad ; \quad d_2 = 2 \left(q - x_1 \right) \sin \frac{u}{2} \quad ; \quad d_3 = 2 \left(q - \frac{x_1}{2} \right) \sin \frac{u}{2}$$

$$d_4 = \sqrt{d_3^2 + d_2^2} \quad ; \quad d_5 = \sqrt{3} x_1 \quad ; \quad d_6 = 2 x_1$$

$$\text{ou } \sin u = \sqrt{\frac{8}{9}}$$

5. DISTANCES $AB_3 - AB_3$:

$$d_1'' = \frac{b}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{\pi - \alpha_0}{2}\right) + 2x_0 \cos\left(\frac{\pi - \alpha_0}{2}\right)$$

$$d_2'' = \left((p - x_0)^2 \sin^2(\pi - \alpha_0) + \left[a - 2(p - x_0) \cos(\pi - \alpha_0) \right]^2 \right)^{1/2}$$

$$d_3'' = 2(p - x_0) \sin \frac{\alpha_0}{2}$$

6. DISTANCES $A_2B_2 - AB_3$:

On définit $k^2 = x_0^2 + \frac{b^2}{12}$; $\tan \beta = \frac{a}{2q}$

$$\cos \delta = \frac{\frac{b^2}{6} + 2x_0 p}{2 \sqrt{x_0^2 + \frac{b^2}{12}} \sqrt{c^2 - \frac{b^2}{4}}} ; \cos \xi = \frac{(q - x_1)^2 + d_1'^2 - k^2}{2(q - x_1) d_1'}$$

et $\gamma = \delta + \beta$

$$d_1' = \left[(q - x_1)^2 + k^2 - 2(q - x_1) k \cos \gamma \right]^{1/2}$$

$$d_2' = \left[d_1'^2 + d_1'^2 + d_1 d_1' \cos \delta \right]^{1/2}$$

$$d_3' = \left[d_1'^2 + d_2'^2 - 2 d_1' d_2' \cos\left(\frac{\alpha_0}{2} + \delta\right) \right]^{1/2}$$

CALCUL DES RAYONS D'INSERTION ET DES
DISTANCES SITE-SITE DANS ErFe_2H_x

a) avec les rayons atomiques:

rayons ou distances	$a_0 = 7.292$ $x = 0$ (Å)	$a_0 = 7.657$ (+5%) (Å)
R_{B_4}	0.305	0.384
R_{AB_3}	0.315	0.401
$R_{A_2B_2}$	0.303	0.393
$d_{B_4-B_4}^I$	3.158	0.315
d_1	1.325	1.371
d_2	1.049	1.124
d_3	1.813	1.916
d_4	1.912	2.008
d_5	2.294	2.375
d_6	2.649	2.742
d_1'	1.089	1.150
d_2'	1.943	2.028
d_3'	1.744	1.856
d_1''	1.770	1.888
d_2''	2.641	2.768
d_3''	3.386	3.526

b) avec les rayons demi-distance:

rayons ou distances	$a_0 = 7.292$ $x = 0$ (Å)	$a_0 = 7.657$ (+5%) (Å)
R_{B_4}	0.29	0.369
R_{AB_3}	0.355	0.441
$R_{A_2B_2}$	0.384	0.475
$d_{B_4-B_4}^I$	3.158	3.315
d_1	1.166	1.213
d_2	1.231	1.306
d_3	1.905	2.007
d_4	1.925	2.023
d_5	2.020	2.101
d_6	2.333	2.426
d_1'	1.142	1.203
d_2'	1.852	1.939
d_3'	1.940	2.052
d_1''	1.998	2.115
d_2''	2.611	2.739
d_3''	3.158	3.299

CALCUL DES RAYONS D'INSERTION ET DES
DISTANCES SITE - SITE DANS $TbFe_2H_x$

a) Avec les rayons atomiques:

Rayons ou Distances	$a_0 = 7.355$ $x = 0$ (Å)	$a_0 = 7.723$ (+5%) (Å)
r_{B_4}	0.318	0.398
r_{AB_3}	0.324	0.410
$r_{A_2B_2}$	0.307	0.398
$d_{B_4-B_4}^1$	3.185	3.344
d_1	1.353	1.400
d_2	1.038	1.115
d_3	1.819	1.922
d_4	1.929	2.025
d_5	2.344	2.425
d_6	2.706	2.800
d_1'	1.092	1.154
d_2'	1.970	2.056
d_3'	1.738	1.851
d_1''	1.760	1.879
d_2''	2.667	2.796
d_3''	3.441	3.582

b) Avec les rayons demi-distance:

Rayons ou Distances	$a_0 = 7.355$ $x = 0$ (Å)	$a_0 = 7.723$ (+5%) (Å)
r_{B_4}	0.292	0.372
r_{AB_3}	0.358	0.445
$r_{A_2B_2}$	0.388	0.480
$d_{B_4-B_4}^1$	3.185	3.344
d_1	1.176	1.223
d_2	1.242	1.318
d_3	1.921	2.024
d_4	1.942	2.041
d_5	2.037	2.118
d_6	2.352	2.446
d_1'	1.152	1.214
d_2'	1.868	1.955
d_3'	1.957	2.070
d_1''	2.016	2.134
d_2''	2.633	2.763
d_3''	3.185	3.327

DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. Yves BERTHIER , Maître de Recherche

M.

M. Thibaut de SAXCÉ

..... est autorisé

à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR

de Troisième Cycle

....

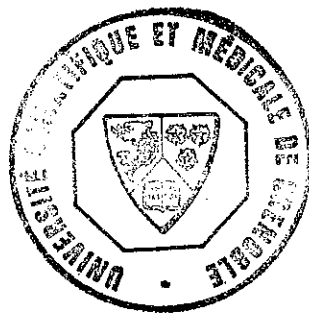
Grenoble, le

10 MAI 1984

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale

M. TANCHE

L. Tanche



AUTEUR : de SAXCE Thibaut

TITRE : "Propriétés structurales et magnétiques des composés intermétalliques terre rare-fer₂ (t.r. = Tb et Er) en présence d'hydrogène absorbé"

THESE : Doctorat de 3e cycle

MOTS CLES : Magnétisme, RMN, Champs Hyperfins, Hydrures, Phases de Laves, Intermétalliques de terre rare.

RESUME :

Les propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques de terre rare-métal de transition sont en général très différentes de celles de leurs hydrures associés. La caractérisation aux rayons X et les mesures thermodynamiques ont permis d'établir en premier lieu la variation du paramètre de maille des composés ErFe_2H_x et TbFe_2H_x en fonction de la concentration d'hydrogène ($0 < x < 3.6$). Un modèle à base d'empilement de sphères atomiques permet alors de prédire sous certaines hypothèses les types d'arrangements des atomes d'hydrogène dans les sites intersititels en fonction de x . Par la RMN de la terre rare à basse température et les mesures d'aimantation, on a pu corrélérer la décroissance du champ moléculaire sur l'ion de terre rare à celle du champ hyperfin transféré provenant des voisins de fer. Dans ErFe_2H_x , le moment de l'erbium reste saturé jusqu'à $x \sim 2.6$ et se bloque partiellement à $x \sim 3.3$; ce dernier fait est corroboré par la diffraction des neutrons et montre que la structure du composé est, à quelques degrés près, toujours ferrimagnétique. L'ensemble des mesures magnétiques sur ErFe_2H_x est cohérent avec l'occupation progressive par l'hydrogène des sites A_2B_2 puis des sites AB_3 déduite du modèle d'empilement de sphères. Les spectres RMN du ^{159}Tb ont montré l'existence de sous-structures hyperfines résolues évoluant en fonction de x et qui nécessitent l'existence d'au moins 5 sites hyperfins distincts caractérisés par une valeur du moment cinétique et du champ hyperfin transféré. Ces différents sites sont associés aux différents environnements possibles de la terre rare et aux différents moments du fer (mis en évidence par la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe) qui apparaissent dans la phase hydrure.

AUTEUR : de SAXCE Thibaut

TITRE : "Propriétés structurales et magnétiques des composés intermétalliques terre rare-fer₂ (t.r. = Tb et Er) en présence d'hydrogène absorbé"

THESE : Doctorat de 3e cycle

MOTS CLES : Magnétisme, RMN, Champs Hyperfins, Hydrures, Phases de Laves, Intermétalliques de terre rare.

RESUME :

Les propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques de terre rare-métal de transition sont en général très différentes de celles de leurs hydrures associés. La caractérisation aux rayons X et les mesures thermodynamiques ont permis d'établir en premier lieu la variation du paramètre de maille des composés ErFe_2H_x et TbFe_2H_x en fonction de la concentration d'hydrogène ($0 < x < 3.6$). Un modèle à base d'empilement de sphères atomiques permet alors de prédire sous certaines hypothèses les types d'arrangements des atomes d'hydrogène dans les sites intersititels en fonction de x . Par la RMN de la terre rare à basse température et les mesures d'aimantation, on a pu corréler la décroissance du champ moléculaire sur l'ion de terre rare à celle du champ hyperfin transféré provenant des voisins de fer. Dans ErFe_2H_x , le moment de l'erbium reste saturé jusqu'à $x \sim 2.6$ et se bloque partiellement à $x \sim 3.3$; ce dernier fait est corroboré par la diffraction des neutrons et montre que la structure du composé est, à quelques degrés près, toujours ferrimagnétique. L'ensemble des mesures magnétiques sur ErFe_2H_x est cohérent avec l'occupation progressive par l'hydrogène des sites A_2B_2 puis des sites AB_3 déduite du modèle d'empilement de sphères. Les spectres RMN du ^{159}Tb ont montré l'existence de sous-structures hyperfines résolues évoluant en fonction de x et qui nécessitent l'existence d'au moins 5 sites hyperfins distincts caractérisés par une valeur du moment cinétique et du champ hyperfin transféré. Ces différents sites sont associés aux différents environnements possibles de la terre rare et aux différents moments du fer (mis en évidence par la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe) qui apparaissent dans la phase hydrure.