

To 250

1975.2
(043) 3^e C.

THÈSE

présentée à

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

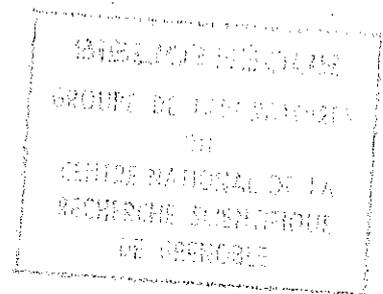
pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

Denys SCHMITT

SUJET



**Propriétés magnétiques, champ cristallin
et structure électronique
de composés terres rares - magnésium TMg**

Soutenue le 7 avril 1975 devant la commission d'Examen

MM. L. NÉEL

Président

P. AVERBUCH

R. MAYNARD

P. MORIN

J. PIERRE

Examineurs



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président
M. Gabriel CAU : Vice-président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLINET Louis	Informatique (IUT D)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique
	CRABBE Pierre	CERMO
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elle	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mme	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

Fait à Saint Martin d'Hères, OCTOBRE 1974

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Magnétisme du C.N.R.S. à Grenoble.

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

Je remercie Monsieur Averbuch, Directeur de Recherches au C.N.R.S., et Monsieur Maynard, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, d'avoir accepté de juger ce travail en faisant partie du jury.

Monsieur Pierre, Chargé de Recherches au C.N.R.S., m'a proposé le sujet de cette étude et en a assumé avec compétence la direction ; je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier particulièrement, pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de cette étude, Monsieur Morin, Assistant de l'Enseignement Supérieur, en ce qui concerne la cristallogénèse et l'interprétation des propriétés magnétiques, et Monsieur Belakhovsky, Ingénieur C.E.A., sans qui les calculs de bandes n'auraient pu aboutir si rapidement.

Monsieur Lemaire, Maître de Recherches au C.N.R.S., a facilité ma venue et mon intégration dans le groupe "Alliages" ; son dynamisme et ses suggestions ont beaucoup aidé à l'aboutissement de ce travail.

Je suis heureux de remercier tous mes camarades du
Laboratoire pour l'accueil qu'il m'ont réservé, et en particulier
Messieurs Aléonard et Lethuillier pour les études faites sur leur
balance de paramagnétisme.

Monsieur Genna a bien voulu se charger de la partie graphique
de ce Mémoire ; Mademoiselle Menéroud a assumé avec rapidité et bien-
veillance la tâche de le dactylographier et Madame Trévisson celle de
l'imprimer ; qu'ils soient assurés de ma reconnaissance pour le soin
et la gentillesse qu'ils y ont apportés.

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

Parmi les composés intermétalliques de terres rares, les composés équiatomiques TM qui cristallisent dans la structure cubique type CsCl constituent l'une des plus grandes familles de composés isomorphes après celle des phases de Laves TM_2 . Ces composés sont formés principalement avec des métaux situés en fin de série de transition (Cu, Zn, Rh, Ag, Cd, Ir, Au, Hg,...)

Dans ces composés équiatomiques, les propriétés magnétiques résultent de l'interaction des seuls ions terres rares en présence d'un champ cristallin cubique. Ils ont fait l'objet d'études diverses, surtout pour analyser les interactions indirectes de type Ruderman-Kittel en fonction du nombre d'électrons de conduction.

Plus récemment, Morin a étudié dans sa thèse le problème du champ cristallin, dans les composés TZn principalement, et a montré que le modèle des charges ponctuelles est en défaut dans ceux-ci.

Pour expliquer la nature des interactions et l'origine du champ cristallin, une étude de la structure électronique est nécessaire. Des calculs de bandes par la méthode des ondes planes augmentées ont été effectués récemment par Belakhovsky et al sur les composés YCu et YZn en particulier.

Bien que n'étant pas un élément de transition, le magnésium se comporte, dans ce type de composés, comme les éléments de la famille II b. En raison du plus grand volume atomique du magnésium, les phases TMg présentent, comme nous le verrons, des paramètres cristallographiques supérieurs à ceux des autres séries. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier les propriétés magnétiques et le champ cristallin dans les composés terres rares-magnésium, isoélectroniques aux terres rares-zinc.

Dans le premier chapitre, nous exposons les méthodes de préparation et la cristallogénèse des composés du magnésium avec le second groupe des terres rares.

Nous étudions ensuite les propriétés paramagnétiques de ces composés, puis leur aimantation dans le domaine ordonné.

Dans le chapitre IV, nous abordons l'étude de la structure antiferromagnétique des composés Dy- et ErMg par diffraction neutronique.

Le chapitre V est consacré à la détermination du champ cristallin.

Nous développons dans le sixième chapitre le calcul de la structure électronique de YMg, en essayant de relier les résultats obtenus aux propriétés magnétiques étudiées.

CHAPITRE I

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Dès 1954, les composés TMg ont fait l'objet d'une étude de Gaume-Mahn⁽¹⁾. Miller et Daane⁽²⁾ ont étudié leurs propriétés cristallographiques. Plus récemment, Buschow⁽³⁾ a étudié les propriétés magnétiques d'un certain nombre de composés de la série.

Les composés équiatomiques de terres rares avec le magnésium cristallisent tous dans la structure cubique type CsCl. Les terres rares utilisées dans notre étude ont une pureté de 99,9 %, les impuretés étant essentiellement d'autres terres rares. La pureté du magnésium employé est de 99,99 %.

1 - CRISTALLOGENESE DES COMPOSES Dy-, Ho- et ErMg

Les diagrammes de phases des composés TMg ne sont pas tous connus avec précision. Cependant, il semble que, comme dans YMg (figure 1)⁽⁴⁾, la fusion ne soit pas congruente, ce qui rend particulièrement difficile l'obtention de monocristaux.

Les deux constituants sont scellés sous atmosphère neutre (argon) dans un creuset de tantale, afin d'éviter les pertes de magnésium par évaporation dues à l'importante pression de vapeur de ce corps (1 atm à 1100°C). Nous n'avons pas noté de réaction entre le tantale et le magnésium. Les composés sont alors fondus plusieurs fois dans un four à induction pour bien homogénéiser le mélange.

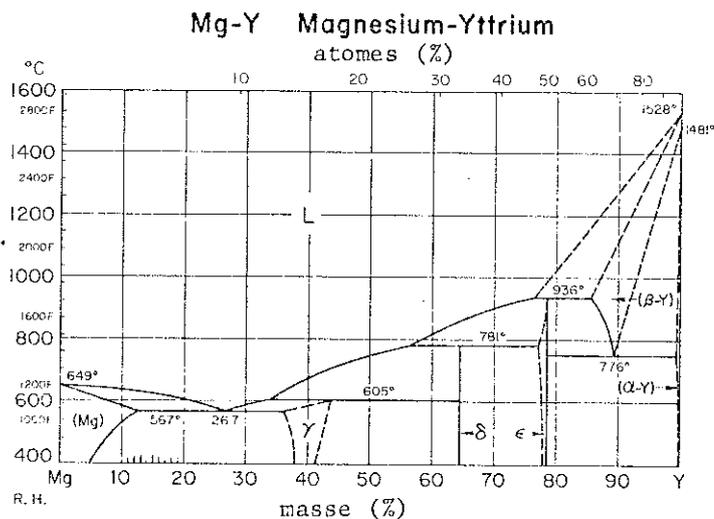


Figure 1 : Diagramme de phase de YMg.

Pour la cristallisation, nous avons utilisé la méthode de Bridgman, dans laquelle la croissance du cristal se fait depuis la phase liquide par refroidissement sous gradient thermique. Dans le dispositif mis au point dans notre laboratoire par R. Perrier de la Bâthie, un four vertical, à résistance de platine, permet d'élever la température de l'alliage jusqu'à la fusion. Le gradient thermique est créé par une chaufferette en molybdène disposée au-dessus de l'échantillon. Celui-ci repose sur un support dont la section contrôle l'évacuation des calories vers le bas. Le déplacement vertical du four principal complète les possibilités de réglage du gradient.

A la sortie du four, les lingots sont dépouillés de leur gaine de tantale par électroérosion. Après polissage, une solution diluée d'acide picrique et d'acide acétique dans de l'alcool permet de visualiser les grains. Il reste alors à isoler des régions monocristallines suffisantes pour y tailler par électroérosion des sphères de 3 à 4 mm de diamètre.

Ce processus a permis l'obtention des composés Er-, Ho- et DyMg, malgré des difficultés croissantes. Pour les composés Tb- et GdMg, la diffusion réduite des deux constituants due à un plus grand rayon métallique de la terre rare n'a pas permis une croissance suffisante des grains.

2 - ALLIAGES POLYCRISTALLINS

Nous avons préparé des alliages polycristallins pour les composés Gd-, Tb-, et YMg. Une préparation stoechiométrique des deux constituants est scellée sous argon dans un creuset de tantale avant d'être fondue par induction, une trempe favorisant la présence de la seule phase CsCl dans les échantillons.

3 - CRISTALLOGRAPHIE

Nous avons étudié la mosaïque des monocristaux aux rayons X. Celle-ci reste inférieure au degré. Elle est liée principalement aux contraintes dues au creuset dont la dilatation thermique est différente de celle de l'alliage. Son incidence sur les propriétés magnétiques reste négligeable.

La pureté des composés polycristallins est contrôlée aux rayons X par des clichés de poudre Debye-Scherrer. Les raies de diffraction sont assez larges : les radiations K_{α_1} et K_{α_2} du chrome ne sont généralement pas résolues, ces alliages s'écrouissant facilement. Tous les composés présentent les raies de surstructure de la phase CsCl.

Nous avons ainsi pu déterminer les paramètres de maille des composés, en accord avec les valeurs données dans la littérature⁽²⁾ ; ils sont reproduits dans le tableau suivant :

T A B L E A U 1

Paramètres de maille des TMg.

	GdMg	TbMg	DyMg	HoMg	ErMg
a (Å)	3,811	3,785	3,768	3,761	3,748

La figure 2 montre la variation des paramètres dans la série TMg ainsi que, à titre de comparaison, dans la série TZn. Parmi les composés de type CsCl formés entre les terres rares et les divers éléments Rh, Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, ce sont ceux avec le magnésium qui présentent les paramètres les plus élevés ; tous les autres métaux sont en effet en fin de série de transition et ont de ce fait un rayon métallique inférieur.

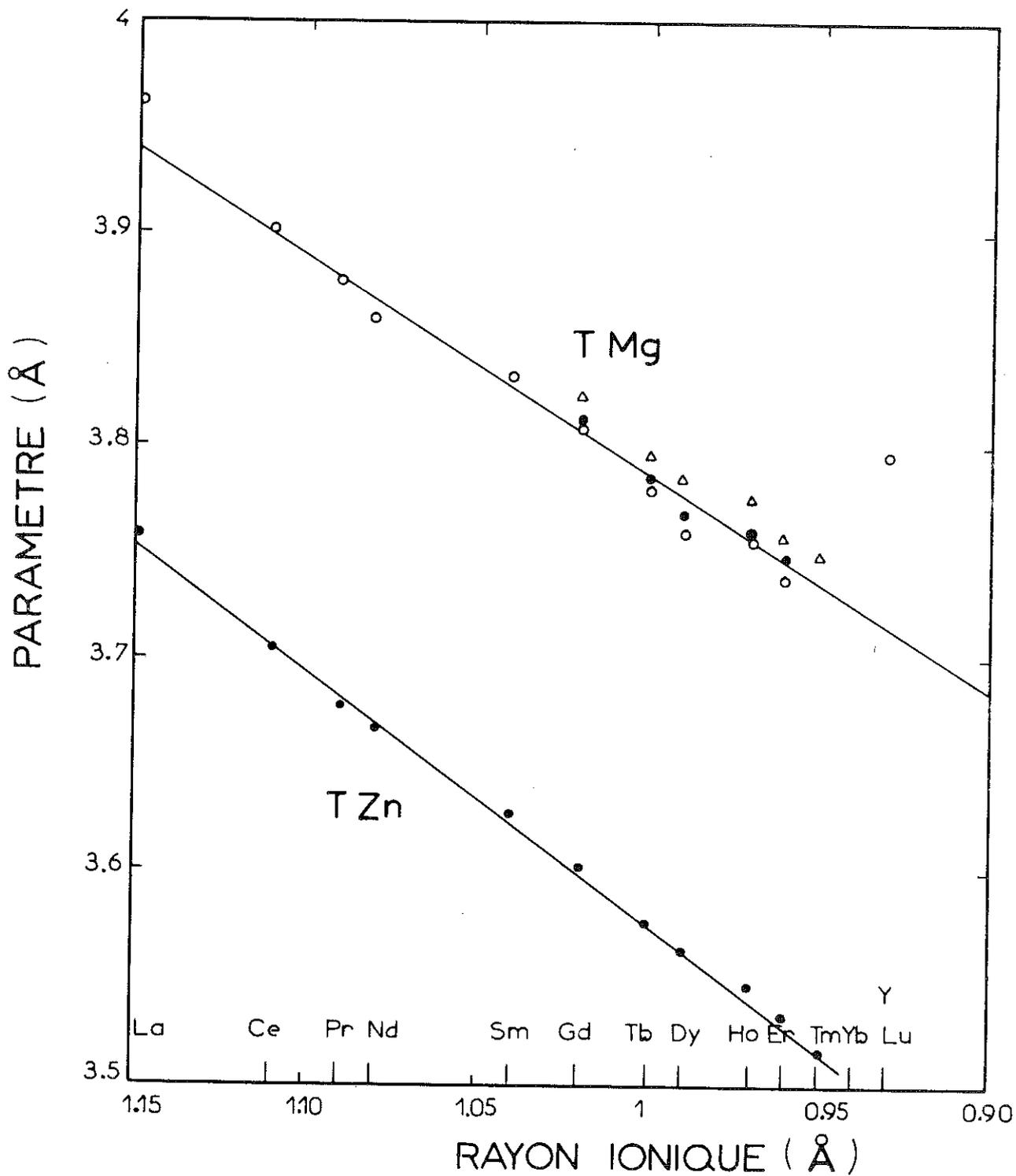


Figure 2 : Variation des paramètres de maille dans les séries TMg et TZn.

● : nos mesures ; ○ : référence (3) ; Δ : référence (2).

C H A P I T R E I I

PROPRIETES PARAMAGNETIQUES DES COMPOSES TMg

1 - APPAREILLAGE

Nous avons utilisé deux balances de translation d'un principe légèrement différent. L'une, construite par Aléonard, permet la mesure des susceptibilités au-dessus de 100 K dans le champ inhomogène d'un électroaimant de 5000 Oe environ, la température étant réglée à l'intérieur d'un serpentin parcouru par des vapeurs d'azote liquide ou par une circulation d'eau thermostatée. L'autre, construite par Rossignol et améliorée par Lethuillier, est une balance asservie permettant la mesure entre 4 et 300 K dans le champ d'une bobine sans fer, variable entre 0 et 2000 Oe, un gradient de champ étant créé par une seconde bobine.

2 - SUSCEPTIBILITE DE PAULI DE YMg

Nous avons mesuré la susceptibilité de Pauli de YMg et, à titre de comparaison, celle de YZn, déjà mesurée par Buschow et al⁽⁵⁾. Afin de limiter la contribution très importante des impuretés magnétiques, nous avons utilisé pour la préparation des échantillons de l'yttrium à 99,99 % de pureté. La susceptibilité est très faible ; la précision des mesures est de l'ordre de quelques pourcents.

La susceptibilité des impuretés très diluées suit une loi de Curie. En traçant le produit χT en fonction de la température (figure 3), on observe une variation pratiquement linéaire :

$$\chi T = \chi_{YM} T + \alpha C$$

la pente correspondant à la susceptibilité du composé YM pur, soit $(1,56 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole pour YMg et $(1,70 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole pour YZn. Cette dernière valeur est supérieure à celle trouvée par Buschow $(1,25 \cdot 10^{-4})$.

La susceptibilité paramagnétique résulte de plusieurs contributions :

- la susceptibilité de Pauli : $\chi_P = \frac{2\mu_B^2 n(E_F)}{1 - Un(E_F)}$, où $n(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi pour une direction de spin et U l'échange interélectronique ;
- le diamagnétisme de Landau : $\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P \left(\frac{m}{m^*}\right)^2$, où m^* est la masse effective moyenne des électrons au niveau de Fermi ;
- le diamagnétisme des ions χ_D ; nous avons estimé cette contribution à partir des données de la littérature ⁽⁶⁾ qui conduit aux valeurs suivantes :

$$\chi_{D,Y^{3+}} = -0,12 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./ion-gramme}$$

$$\chi_{D,Mg^{2+}} = -0,03 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./ion-gramme}$$

$$\chi_{D,Zn^{2+}} = -0,10 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./ion-gramme.}$$

Nous obtenons donc une susceptibilité de la bande de conduction $\chi_C = \chi_P + \chi_L$ de $1,71 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole pour YMg et de $1,92 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole pour YZn. Nous comparerons plus loin (chapitre VI) ces valeurs expérimentales à celles déduites d'un calcul de la structure de bandes par la méthode des ondes planes augmentées.

3 - COMPOSES DU SECOND GROUPE DES TERRES RARES

Les contributions précédentes sont négligeables dans ces composés. Leur susceptibilité suit parfaitement une loi de Curie-Weiss au-dessus de 110 K (figure 4 et 5). Les températures de Curie paramagnétiques θ_p observées figurent dans le tableau 2. Elles décroissent plus vite dans la série que le facteur de de Gennes $(g-1)^2 J(J+1)$ et sont très inférieures à celles des TZn (figure 6).

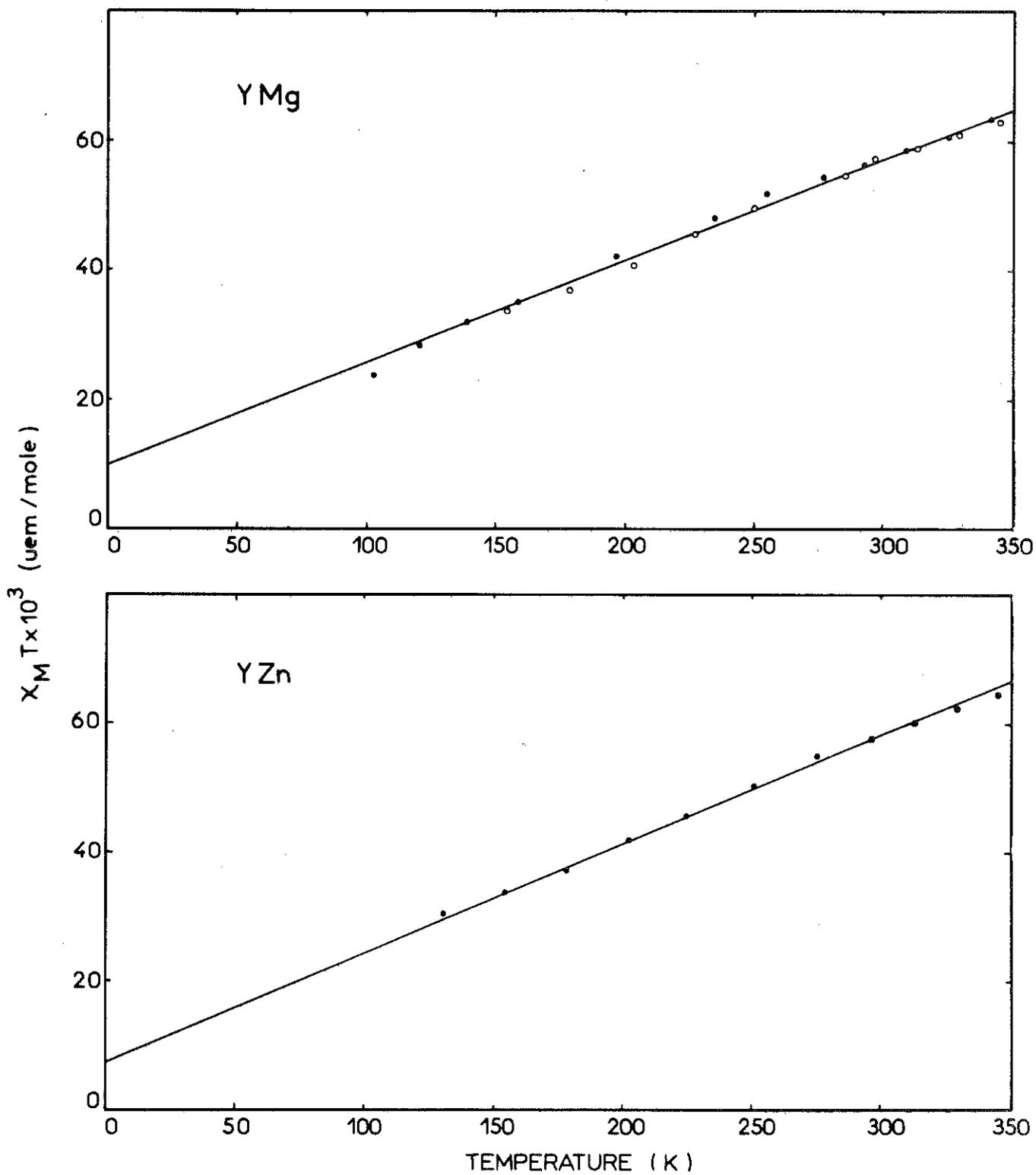


Figure 3 : Produit χT dans Y Mg et Y Zn.

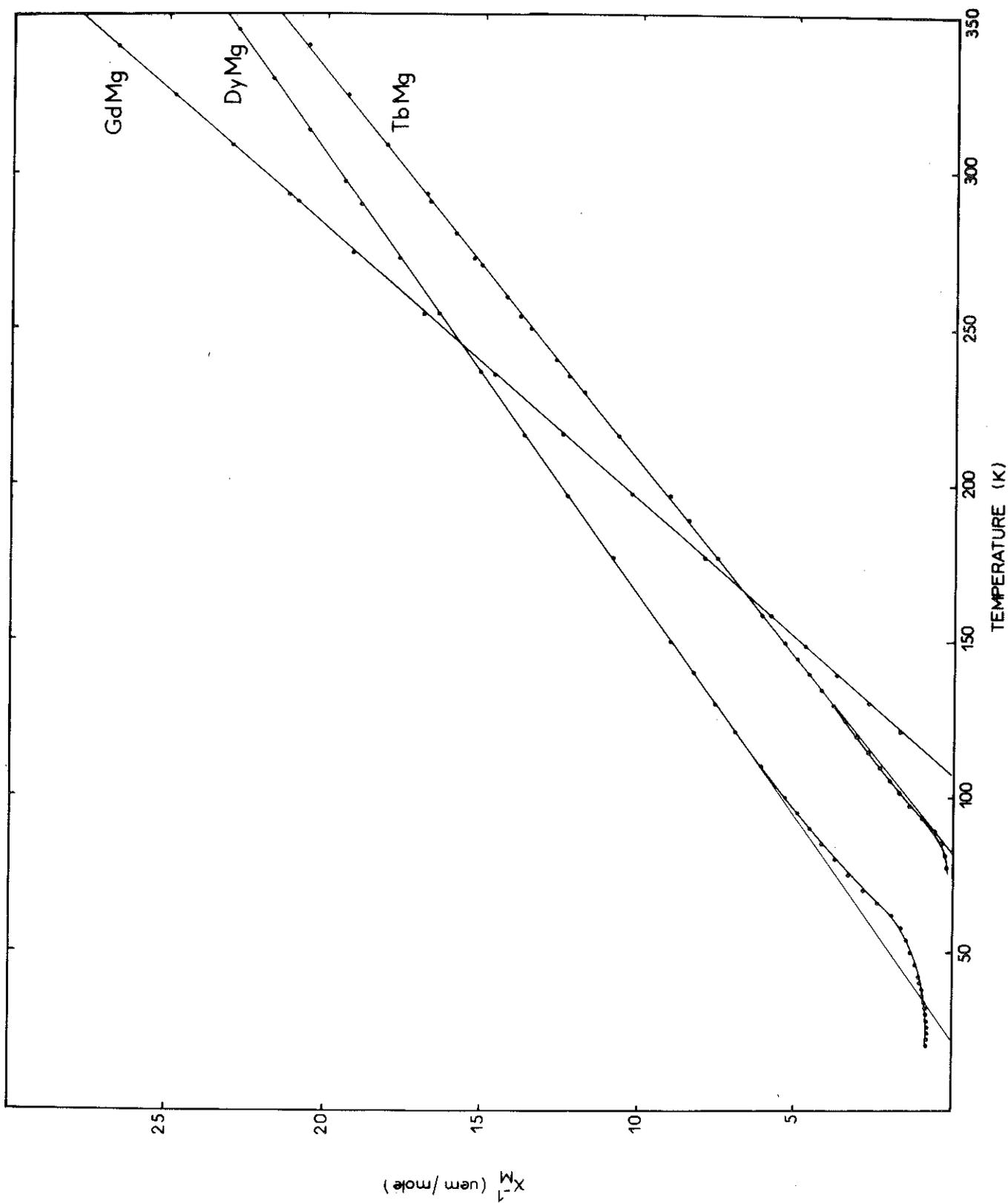


Figure 4 : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température dans Gd-, Tb- et DyMg.

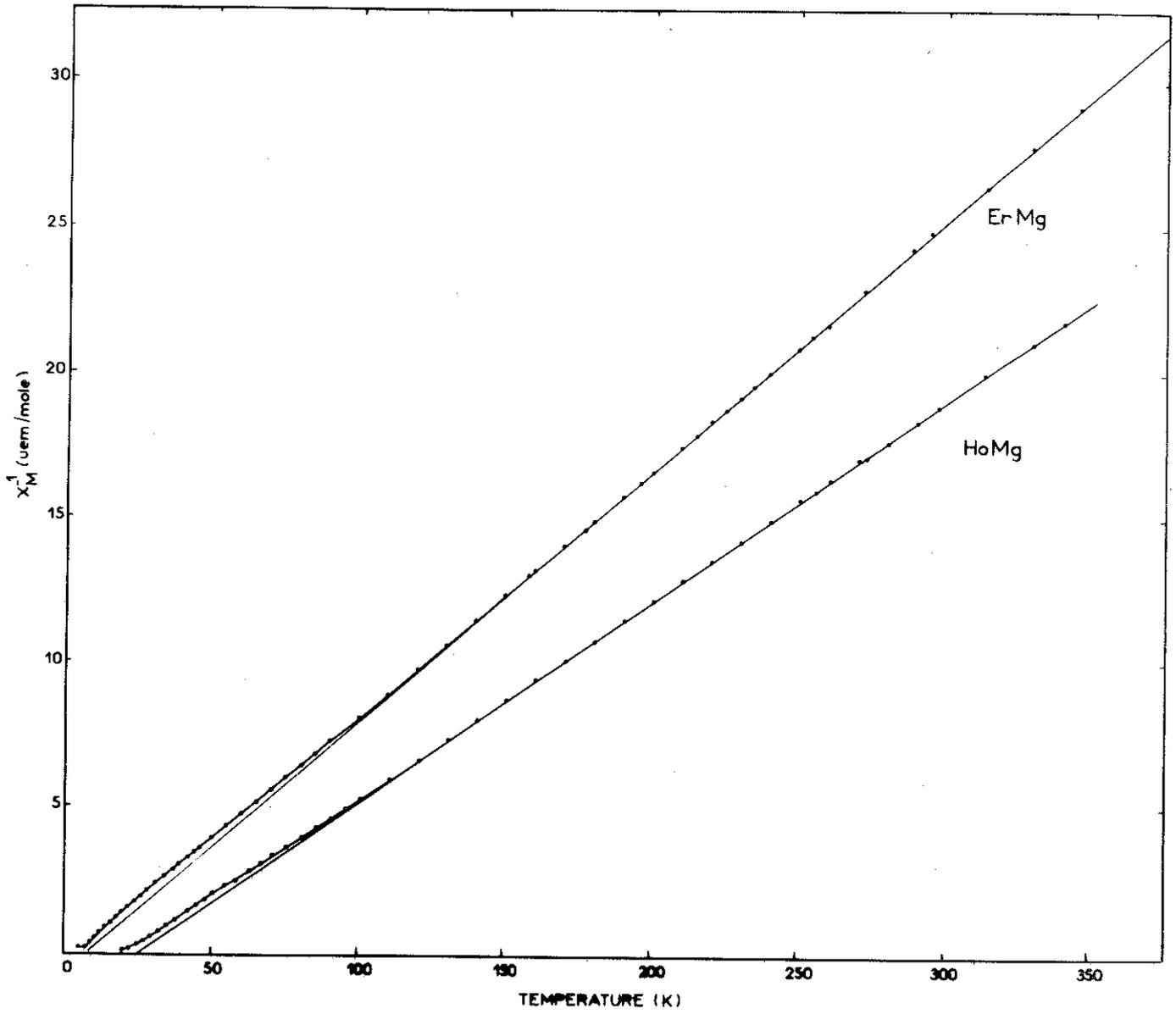


Figure 5 : Inverse de la susceptibilité en fonction de la température dans Ho- et ErMg.

T A B L E A U 2

Température de Curie paramagnétique θ_p , constante de Curie molaire C_M , moment paramagnétique observé μ_p et moment paramagnétique de l'ion libre μ_p^{th} pour la deuxième série des terres rares.

	GdMg	TbMg	DyMg	HoMg	ErMg
θ_p (K)	108	83	25	24	9
C_M (uem/mole)	8,74	12,34	13,90	14,47	11,53
μ_p (μ_B)	8,36	9,94	10,54	10,77	9,60
μ_p^{th} (μ_B)	7,94	9,72	10,65	10,61	9,58

Le moment paramagnétique μ_p est en excellent accord avec le moment théorique $g \sqrt{J(J+1)}$ pour le dysprosium, l'holmium et l'erbium. Il est toutefois nettement supérieur dans le cas du gadolinium (8,36 au lieu de 7,54 μ_B) et du terbium (9,94 au lieu de 9,72 μ_B). L'excès du moment paramagnétique dans ces composés met en évidence une polarisation positive des électrons de conduction qui subsiste dans le domaine paramagnétique. Ce comportement est opposé à celui des composés isomorphes avec le zinc où l'on observe une polarisation négative (7,54 μ_B pour GdZn et 9,38 pour TbZn). Il tend à prouver que la constante de couplage Γ entre la bande de conduction et la couche 4f est positive dans le cas des TMg, contrairement aux TZn.

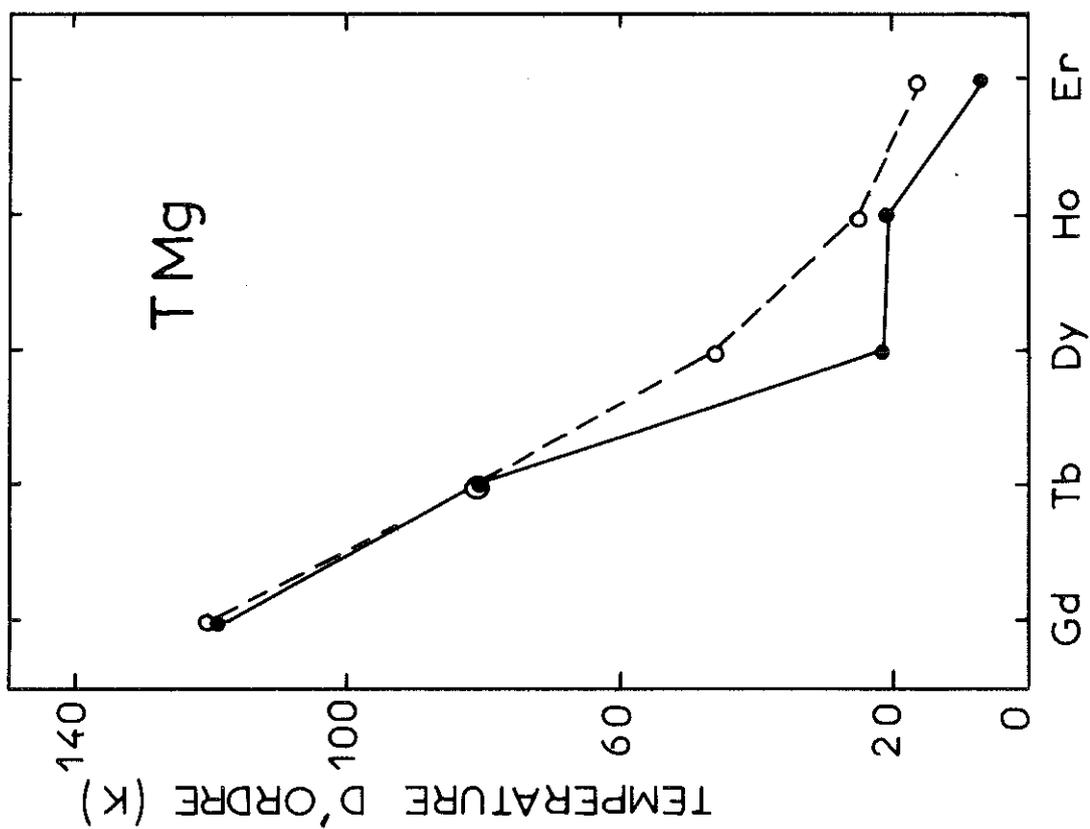
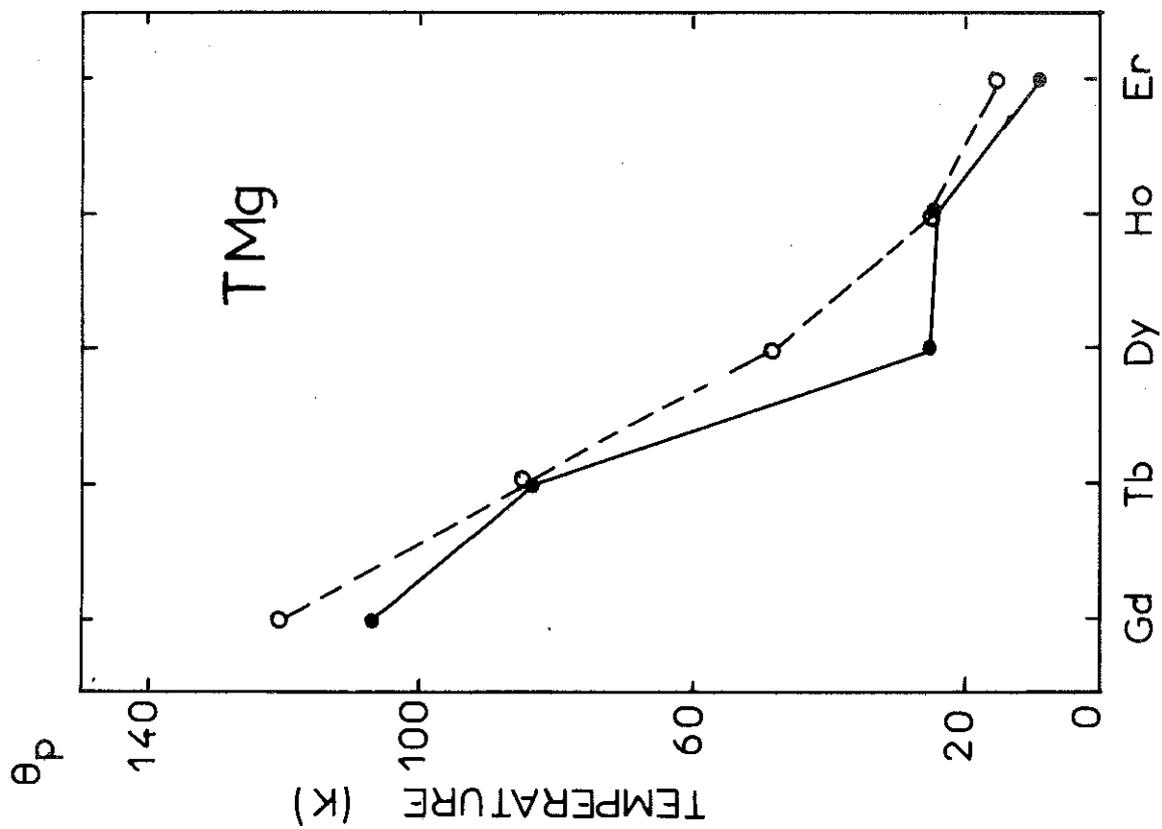


Figure 6 : Températures d'ordre et températures de Curie paramagnétiques dans la deuxième série des terres rares.

● : nos mesures ; ○ : référence (3).

A basse température, on observe de faibles déviations par rapport à la droite de Curie-Weiss dans le cas du dysprosium et de l'erbium. Ces déviations, ainsi que l'écart à la loi de de Gennes, peuvent s'expliquer par l'influence du champ cristallin à des températures faibles par rapport à la séparation des niveaux. Nous comparerons plus loin (chapitre V) ce comportement à celui déduit des modèles de champ cristallin retenus.

CHAPITRE III

ETUDE DANS LE DOMAINE ORDONNE

1 - APPAREILLAGE

Nous avons mesuré l'aimantation dans le domaine ordonné par la méthode d'extraction axiale dans un électroaimant jusqu'à 27 kOe et dans une bobine de Bitter au Service National des Champs Intenses jusqu'à 150 kOe. Les échantillons monocristallins ont la forme de sphères de quelques millimètres de diamètre.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2-1 - GdMg

Nous avons mesuré l'aimantation de plusieurs échantillons prélevés sur le même lingot polycristallin avec des résultats identiques. L'aimantation croît d'abord linéairement avec une pente égale à celle due au champ démagnétisant, puis augmente régulièrement avec le champ appliqué selon une susceptibilité moyenne de $1,35 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{Oe}$ (figure 7). Nous avons ainsi étudié l'aimantation à 4,2 K dans des champs allant jusqu'à 150 kOe au S.N.C.I. : elle croît depuis $4,58 \mu_B$, valeur de l'aimantation spontanée, jusqu'à $6,22 \mu_B$ dans 150 kOe, sans se saturer. Cette valeur de $4,58 \mu_B$ pour l'aimantation spontanée est très inférieure aux $7 \mu_B$ de l'ion Gd^{3+} et inférieure aussi à celle trouvée par Buschow ($5,6 \mu_B$) ; notons que celui-ci ne précise pas dans quel champ sa mesure a été faite.

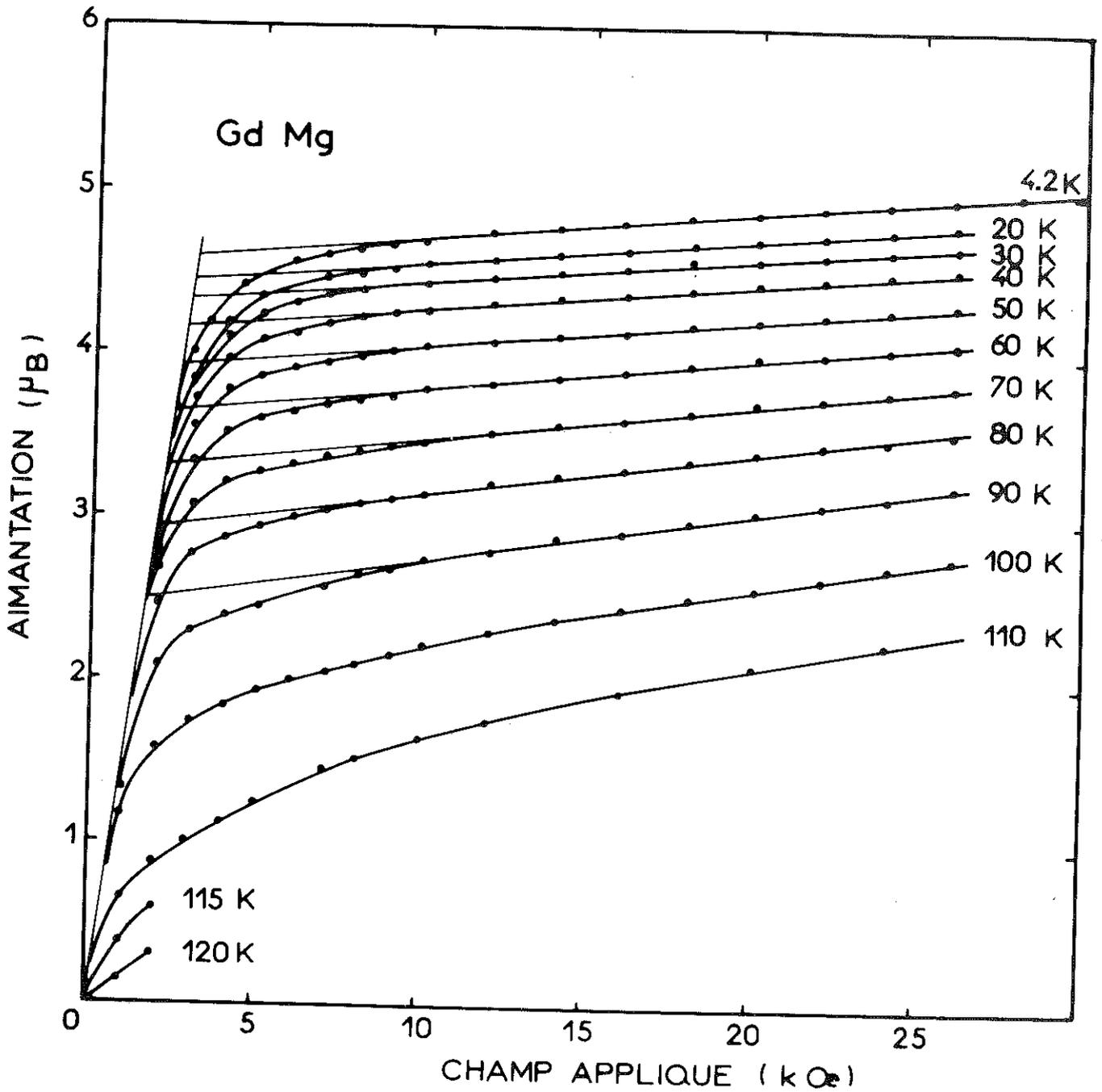


Figure 7 : Courbes d'aimantation dans le composé GdMg.

La variation thermique de l'aimantation spontanée est plus rapide que celle de la fonction de Brillouin $B_{7/2}$ relative à l'ion Gd^{3+} et normée à 4,2 K sur la valeur expérimentale (figure 8). Elle ne suit pas non plus une dépendance thermique en $T^{3/2}$, attendue dans un modèle d'ondes de spin pour un simple ferromagnétique, où la loi de dispersion des magnons varie initialement comme le carré du vecteur d'onde. Cette loi est en particulier observée dans le composé GdZn jusqu'à 220 K. Dans GdMg, la variation thermique semble être quadratique jusqu'à 90 K (figure 8).

La température de Curie ferromagnétique est de 119 K, valeur voisine de celle trouvée par Buschow (120 K). Elle diffère nettement de la température de Curie paramagnétique (107,6 K). Etant donné la faible aimantation observée, il est probable que GdMg n'a pas une structure simplement ferromagnétique, mais qu'elle soit du type non colinéaire ou antiphase comme nous le verrons pour Dy- et ErMg, un champ de 150 kOe ne suffisant pas à la détruire et à aligner le moment, mais entraînant une importante susceptibilité.

2-2 - TbMg

Le composé étudié présente à 4,2 K un comportement analogue à celui de GdMg (figure 9). Toutefois, on observe une légère hystérésis, l'amplitude du champ coercitif étant environ de 800 Oe. L'aimantation spontanée est plus difficile à déterminer que dans GdMg, en raison de l'anisotropie magnétocristalline. Elle est de l'ordre de $5,7 \mu_B$.

Nous présentons, dans l'encart de la figure 9, le comportement thermique dans un champ de 95 Oe. Lorsqu'il s'agit de la courbe de première aimantation (courbe 1), la susceptibilité initiale croît au fur et à mesure que diminue l'hystérésis, passe par un maximum large correspondant à la pente de champ démagnétisant, avant de décroître brusquement au voisinage du point d'ordre ($T_c = 81$ K). Lorsque l'échantillon a été préalablement saturé, l'aimantation initiale (courbe 2) décroît et rejoint la courbe 1 au point d'ordre.

Il est possible que, comme dans GdMg, la faible aimantation spontanée soit due à une structure non simplement ferromagnétique. La réorientation des moments en champ fort expliquerait l'hystérésis rencontrée au-dessus de 60 kOe.

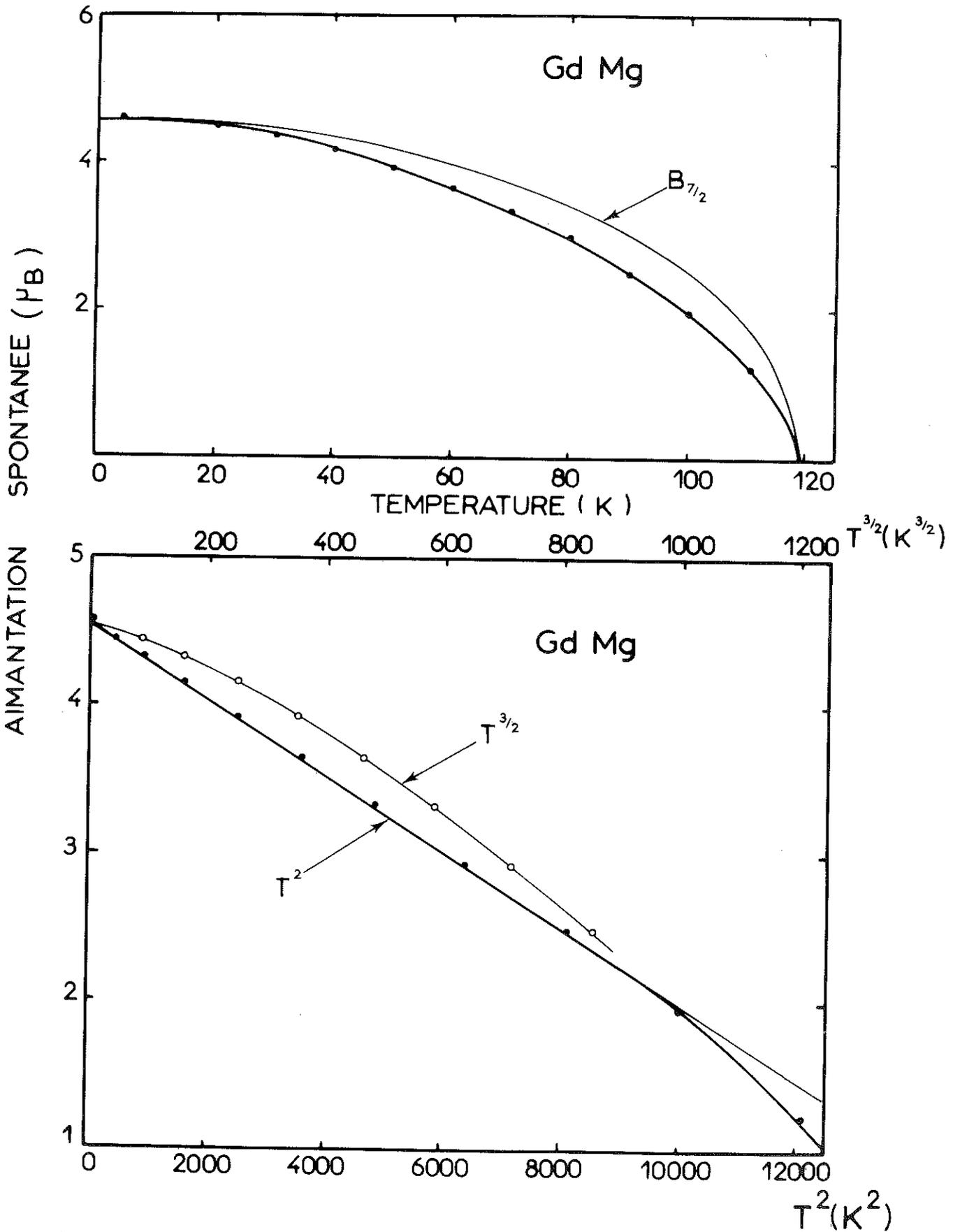


Figure 8 : Variation thermique de l'aimantation spontanée dans GdMg.

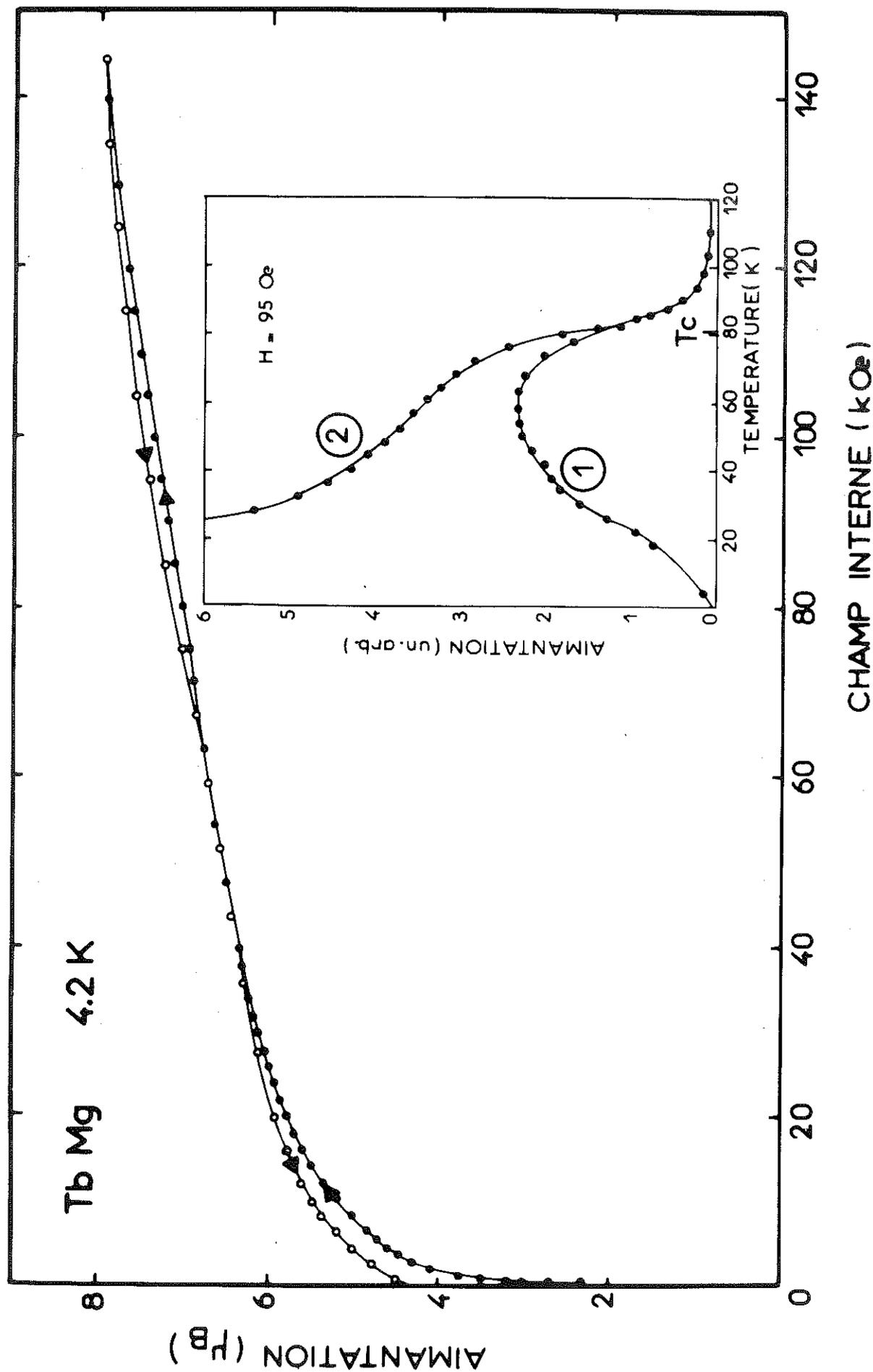


Figure 9 : Courbe d'aimantation du composé TbMg.

Dans l'encart, comportement thermique en champ faible, avant (courbe 1) et après (courbe 2) saturation.

2-3 - DyMg

Nous avons mesuré l'aimantation d'un monocristal sphérique selon les trois axes principaux entre 4,2 et 25 K.

A 4,2 K, les courbes de première aimantation présentent un caractère métamagnétique (figure 10a) avec un champ seuil d'environ 6 kOe. Nous observons, selon les trois axes, une forte hystérésis avec un champ coercitif de 4 kOe (figure 11). Celle-ci décroît rapidement en fonction de la température, pour s'annuler au-dessus de 15 K (figure 10b). La susceptibilité initiale de la courbe de première aimantation, mesurée dans 310 Oe (encart de la figure 10, courbe 1), présente un maximum vers 22 K, tout en demeurant nettement inférieure à la pente de champ démagnétisant. L'aimantation dans 310 Oe après saturation (courbe 2) rejoint la précédente au maximum de celle-ci. Nous déterminerons plus loin la structure magnétique par diffraction neutronique (chapitre IV). Celle-ci est antiferromagnétique, le maximum de susceptibilité initiale définit donc vraisemblablement la température de Néel ($T_N = 22$ K).

En champ faible, l'aimantation est maximale selon l'axe ternaire et minimale selon l'axe quaternaire. Cette tendance s'inverse vers 80 kOe, l'aimantation selon $|100|$ croissant beaucoup plus rapidement que selon les autres axes. Ce comportement peut s'expliquer par le métamagnétisme du composé. En champ fort, où l'alignement des moments est réalisé, on mesure bien l'anisotropie de l'aimantation, celle-ci croissant avec le champ en raison de la purification de la fonction d'onde du niveau fondamental, et d'une manière différente selon les axes, comme nous le verrons dans le chapitre V. Par contre, en champ faible, il peut s'agir de l'anisotropie de la susceptibilité antiferromagnétique, beaucoup plus difficile à analyser.

2-4 - HoMg

Nous avons mesuré l'aimantation d'une bille monocristalline selon les trois axes principaux entre 4,2 et 20 K. La température d'ordre est de 21 K. Les courbes présentent l'allure d'un comportement ferromagnétique, mais on peut difficilement définir avec précision une aimantation spontanée (de l'ordre de $4 \mu_B$), l'aimantation variant rapidement en fonction du champ.

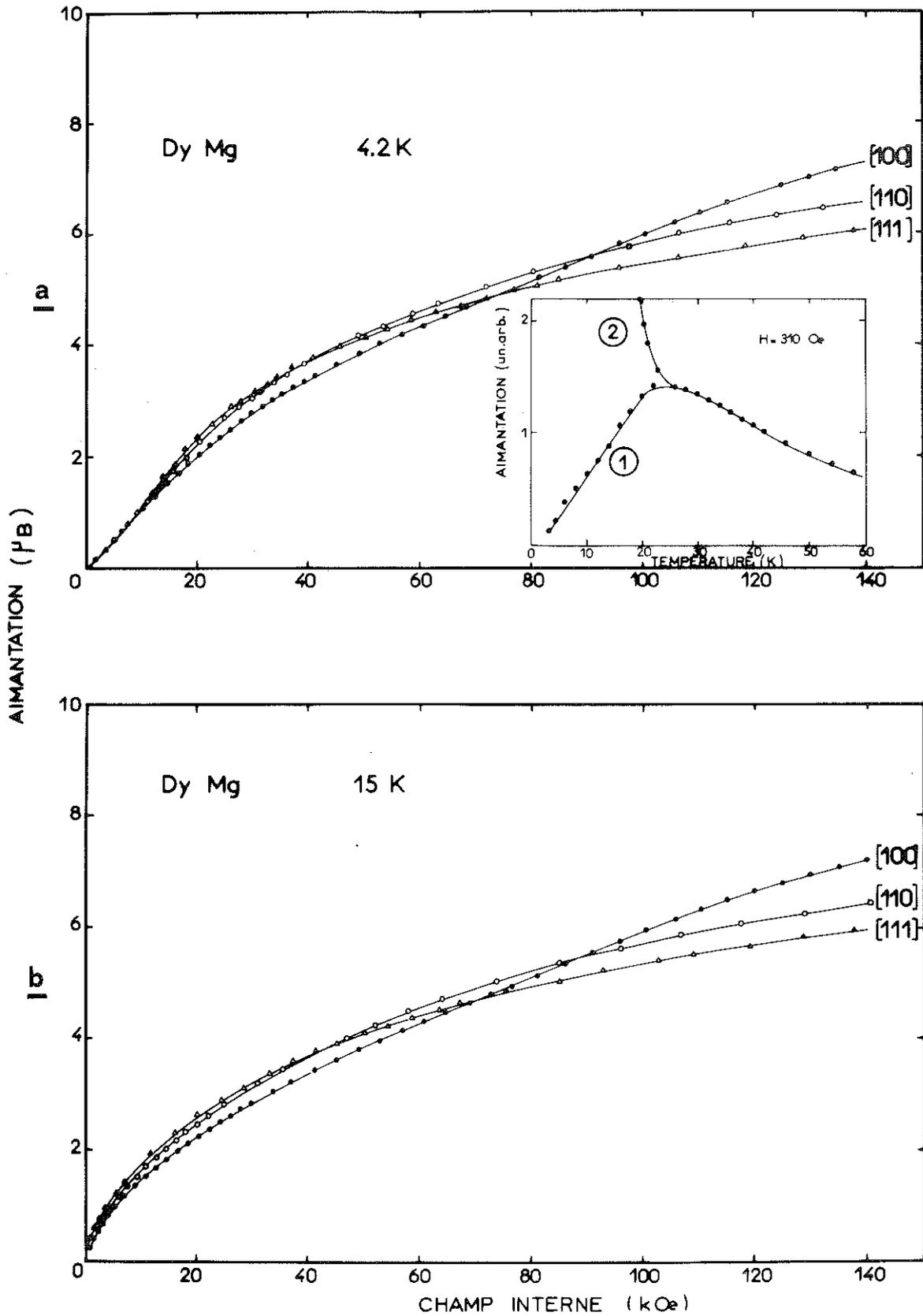


Figure 10 : Courbes d'aimantation d'un monocristal de DyMg à 4,2 K (a) et 15 K (b).

Dans l'encart, variation thermique de l'aimantation avant (courbe 1) et après (courbe 2) saturation.

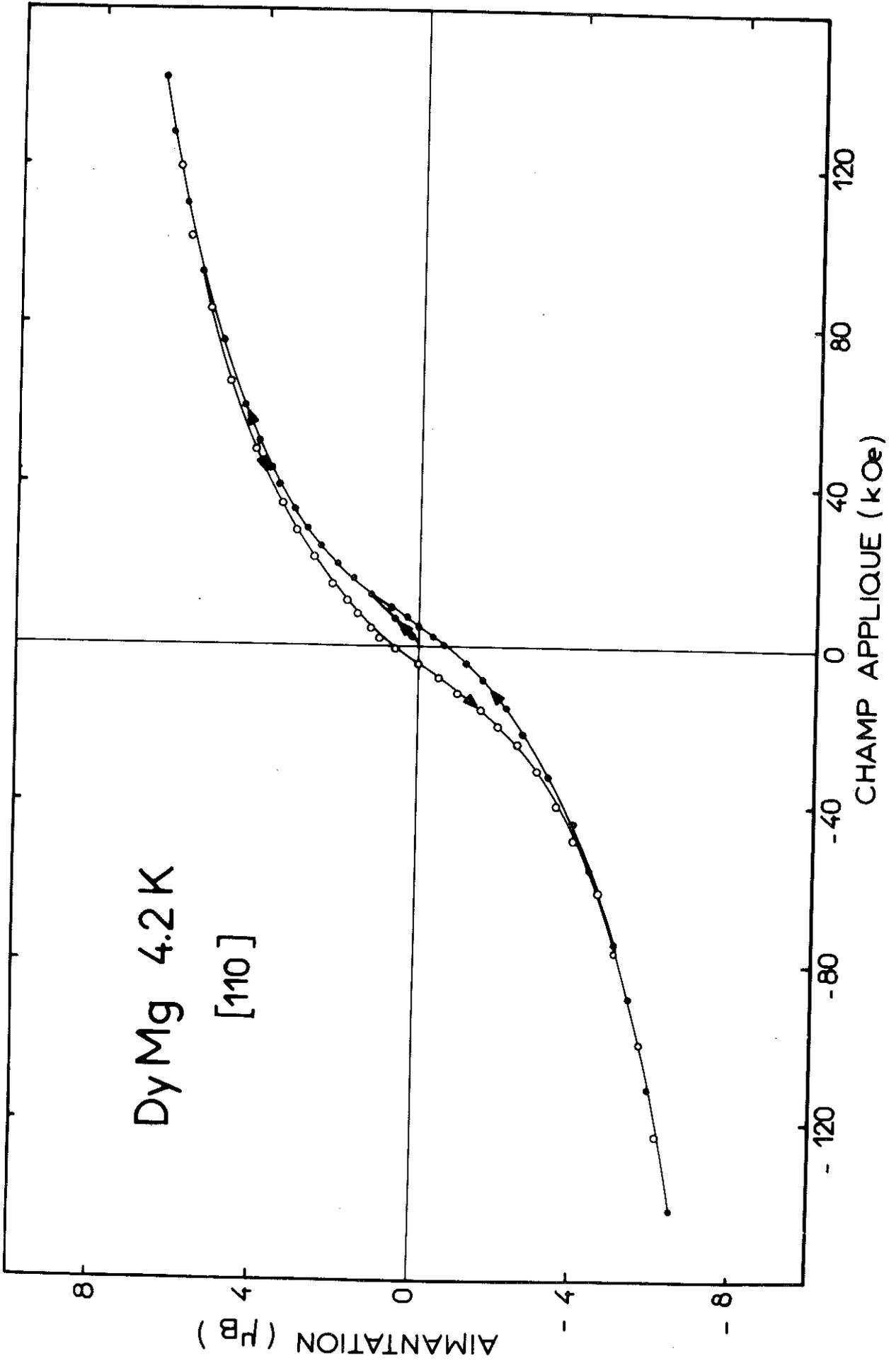


Figure 11 : Cycle d'hystérésis dans le composé DyMg (axe $[110]$).

En champ faible, à 4,2 K, les aimantations selon les axes ternaires et binaires sont très proches avec un léger excès selon l'axe ternaire, l'axe quaternaire étant nettement défavorisé (figure 12a). A plus haute température, l'axe $|111|$ reste direction préférentielle, tandis que l'aimantation selon $|110|$ se rapproche de celle de l'axe $|100|$, pour lui devenir même inférieure vers 18 K (figure 12b).

En champ fort, il apparaît une anisotropie de l'aimantation en faveur de l'axe binaire. A 4,2 K, les moments valent respectivement 8,90, 8,45 et 7,90 μ_B selon $|110|$, $|111|$ et $|100|$ dans 140 kOe. Ce comportement est analogue à celui du composé HoZn, au-dessus de 23 K : l'axe ternaire est axe de facile aimantation, mais on observe en champ fort une anisotropie de l'aimantation en faveur de l'axe binaire. Le champ d'échange est cependant ici beaucoup plus faible ainsi que, par conséquent, l'aimantation spontanée.

2-5 - ErMg

Nous avons recherché le point d'ordre de ce composé en mesurant l'aimantation obtenue dans un champ fixe en fonction de la température (encart de la figure 13). Quand T décroît, l'aimantation augmente, la courbe présentant un point d'inflexion vers 8 K. Nous observons un maximum vers 5,5 K, température en-dessous de laquelle l'aimantation décroît fortement. Ce comportement n'est pas caractéristique d'un ferromagnétique, mais rappelle plutôt celui d'un composé antiferromagnétique.

Nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ selon les trois axes principaux d'un monocristal, à 1,5 et 4,2 K. A 4,2 K, les axes de facile et de difficile aimantation sont respectivement les axes $|111|$ et $|100|$, l'aimantation variant rapidement en fonction du champ et atteignant respectivement 7,72, 7,04 et 6,76 μ_B selon $|111|$, $|110|$ et $|100|$, à 140 kOe (figure 13). Il est difficile de déterminer une aimantation spontanée. A 1,5 K, il apparaît un léger comportement métamagnétique accompagné d'une faible hystérésis, le champ seuil étant de l'ordre de 100 Oe.

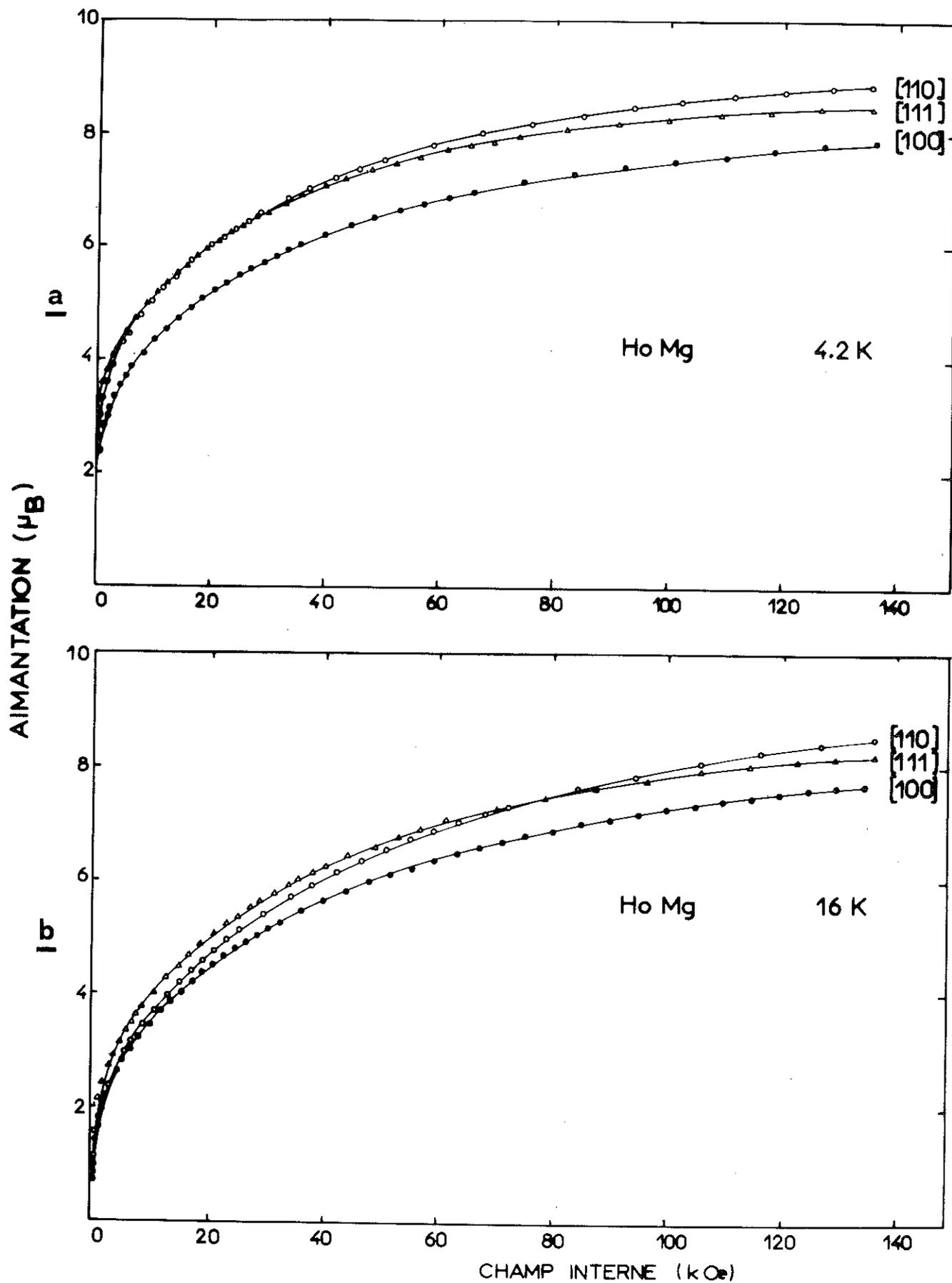


Figure 12 : Courbes d'aimantation d'un monocristal de HoMg à 4,2 K (a) et 16 K (b).

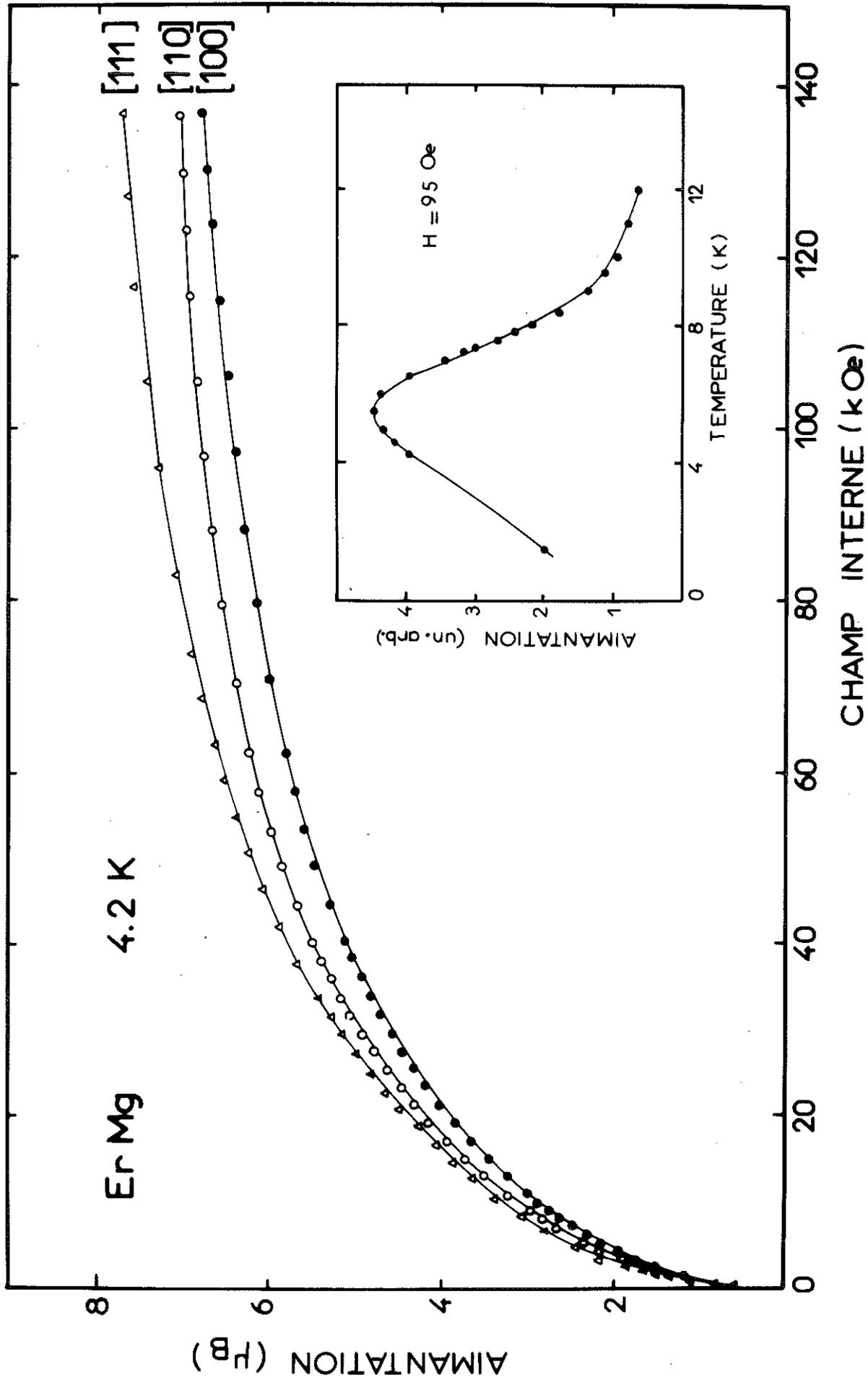


Figure 13 : Courbes d'aimantation d'un monocristal de ErMg à 4,2 K. Dans l'encart, variation thermique de l'aimantation.

Le comportement, tant de l'aimantation sous champ que de sa valeur initiale, ainsi que les résultats de diffraction neutronique abordés plus loin (chapitre IV), laissent supposer que la structure a tendance à évoluer de l'antiferromagnétisme vers le ferromagnétisme entre 5 et 8 K, les énergies correspondantes étant très voisines, puis devient paramagnétique au-delà de 8 K.

CHAPITRE IV

EXPERIENCES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Nous avons étudié la structure magnétique des composés DyMg et ErMg par diffraction neutronique, sur poudre. Les expériences ont été effectuées au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

1 - RAPPELS THEORIQUES

La diffraction des neutrons non polarisés par un composé magnétique donne lieu à une diffraction nucléaire et une diffraction magnétique dont les intensités sont additives :

$$I = I_n + I_m.$$

L'intensité nucléaire s'exprime par :

$$I_n = K j \left| F_n \right|^2,$$

où K est un facteur comprenant les facteurs de Lorentz et d'absorption, j la multiplicité du plan réflecteur considéré et F_n le facteur de structure, défini par :

$$F_n = \sum_i b_i e^{2i\pi \bar{H} \cdot \bar{r}_i}$$

b_i est la longueur de Fermi de l'ion situé en \bar{r}_i et \bar{H} le vecteur de diffusion du plan (h, k, l).

L'intensité magnétique a la même forme :

$$I_m = K j \left| \bar{F}_m \right|^2$$

mais le facteur de structure \bar{F}_m est vectoriel :

$$\bar{F}_m = \frac{e^2 \gamma}{2mc^2} \sum_i \mu_i f_i(\bar{H}) \bar{q}_i(\bar{H}) e^{2i\pi \bar{H} \cdot \bar{r}_i}$$

μ_i est le moment (en μ_B) de l'ion magnétique situé en \bar{r}_i ;

f_i est le facteur de forme ;

\bar{q}_i est le vecteur défini par $\bar{q}_i = \hat{H} (\hat{H} \cdot \hat{\mu}_i) - \hat{\mu}_i$

où \hat{H} et $\hat{\mu}_i$ sont les vecteurs unitaires respectivement parallèles à \bar{H} et $\bar{\mu}_i$.

Pour une structure colinéaire, les vecteurs $\bar{\mu}_i$ sont tous parallèles ou antiparallèles, et en moyennant \bar{q}_i pour les différentes directions équivalentes (h, k, l), on obtient ;

$$|\bar{F}_m|^2 = (0,27 \cdot 10^{-12})^2 \langle q^2 \rangle \left| \sum_i \mu_i f_i(\bar{H}) e^{2i\pi \bar{H} \cdot \bar{r}_i} \right|^2$$

la sommation devant être effectuée pour les ions magnétiques d'une maille ; $\langle q^2 \rangle$ a été calculé par Shirane⁽⁷⁾ pour les structure uniaxes.

En raison de la périodicité magnétique de vecteur d'onde $\bar{\tau}$, les moments peuvent être représentés par une série de Fourier :

$$\bar{\mu}_{n,i} = \sum_p \bar{\mu}_i(p) e^{2i\pi p \bar{\tau} \cdot (\bar{R}_n + \bar{r}_i)}$$

où \bar{R}_n est la position du n^{ième} noeud du réseau direct.

L'intensité magnétique va donc être proportionnelle à :

$$I_m \propto \left| \sum_{i,p} \mu_i(p) f_i(\bar{H}) e^{2i\pi (p\bar{\tau} + \bar{H}) \cdot \bar{r}_i} \sum_n \frac{1}{N} e^{2i\pi (p\bar{\tau} + \bar{H}) \cdot \bar{R}_n} \right|^2$$

En raison de la dernière sommation sur les N mailles du cristal, l'intensité diffractée est nulle en dehors des vecteurs de diffusion \bar{H} définis par :

$$\bar{H} = \bar{K} - p\bar{\tau}$$

où \bar{K} est un vecteur du réseau réciproque. Cela définit ainsi des points autour de chaque noeud du réseau réciproque.

Dans le cas d'une structure antiferromagnétique, $\bar{\tau}$ est commensurable avec le réseau réciproque. Il est incommensurable dans le cas d'une structure ferromagnétique modulée en amplitude. Dans le cas d'une structure antiferromagnétique modulée, il faut introduire deux vecteurs de propagation, \bar{Q} , caractéristique de l'antiferromagnétisme, et $\bar{\tau}$, caractéristique de la modulation ; les intensités apparaissent alors pour les vecteurs de diffusion :

$$\bar{H} = \bar{K} + \bar{Q} - p\bar{\tau}.$$

Si la modulation est sinusoïdale, seul le premier harmonique $p = \pm 1$ est présent ; dans le cas contraire, des harmoniques supérieurs apparaissent (figure 14).

2 - ETUDE DE DyMg

Le dysprosium absorbant fortement les neutrons thermiques, nous avons dilué le composé réduit en poudre dans de l'aluminium, car nous ne disposions que d'un porte-échantillon cylindrique. Nous avons enregistré deux spectres, l'un à 77 K et l'autre à 4,2 K (figure 15).

Les intensités mesurées à 77 K (tableau 3) s'expliquent par la diffraction nucléaire cohérente dans une maille cubique de paramètre $a = 3,757 \text{ \AA}$. Les raies de surstructure ($h + k + l$ impair) sont d'intensité notable du fait de la grande différence entre les longueurs de Fermi du dysprosium ($b_{\text{Dy}} = 1,69 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) et du magnésium ($b_{\text{Mg}} = 0,53 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$).

Le diagramme à 4,2 K restitue le spectre nucléaire auquel s'ajoutent des raies magnétiques qui s'indexent sous la forme $(h, k, \frac{l}{2})$ dans la maille chimique. La structure antiferromagnétique est alors décrite par le vecteur de propagation $\bar{Q} = (0, 0, \frac{1}{2})$.

Dans l'hypothèse la plus simple d'une structure colinéaire, cela correspond à une maille magnétique quadratique $(a, a, 2a)$.

Les intensités normées par référence aux raies nucléaires sont portées dans le tableau 3. Excepté pour les deux premières raies, leur valeur est entachée d'une erreur très importante ; elle est probablement sous-estimée. Le rapport des intensités, calculé théori-

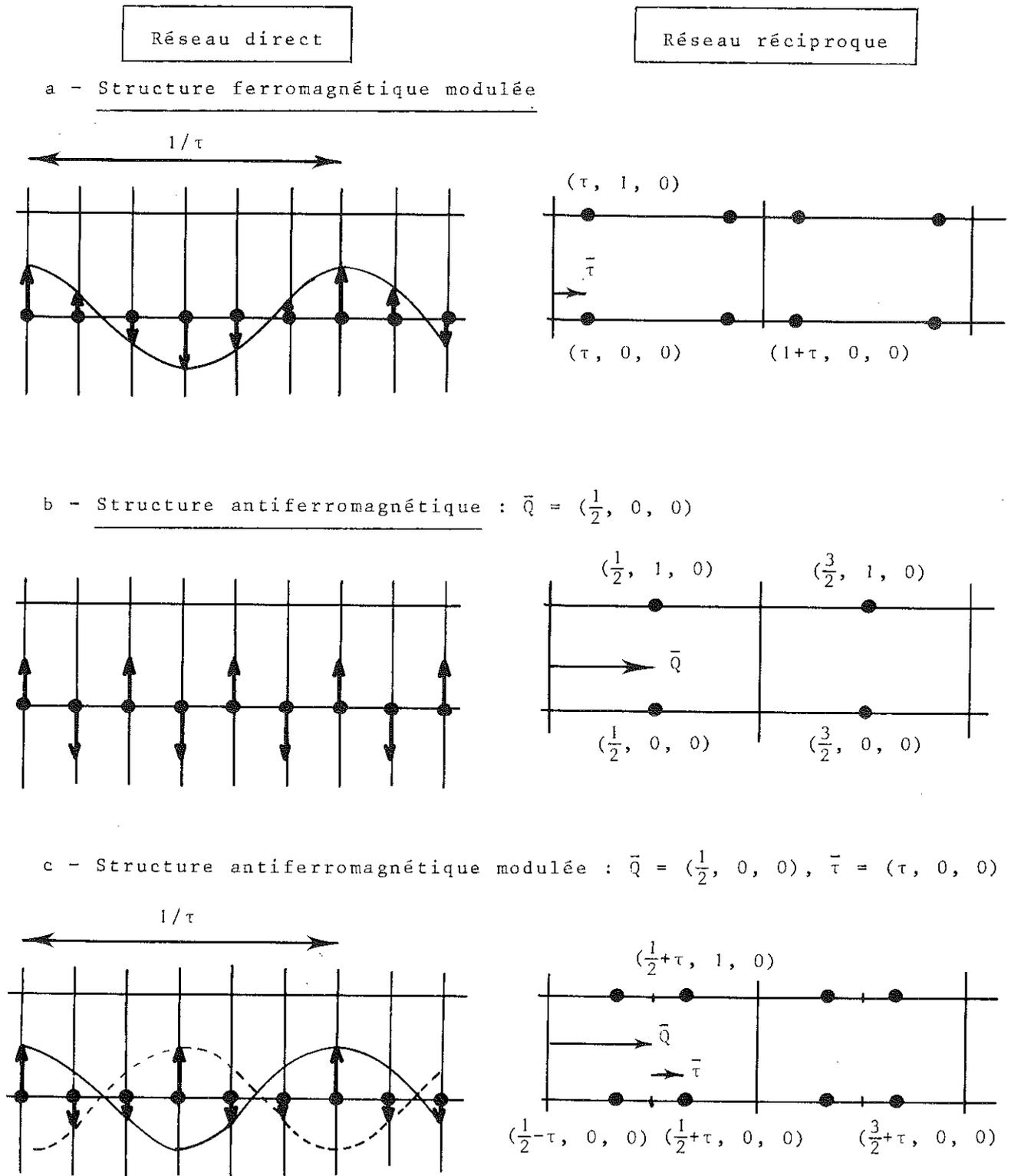


Figure 14 : Vecteurs de diffusion des structures ferromagnétique modulée, antiferromagnétique et antiferromagnétique modulée.

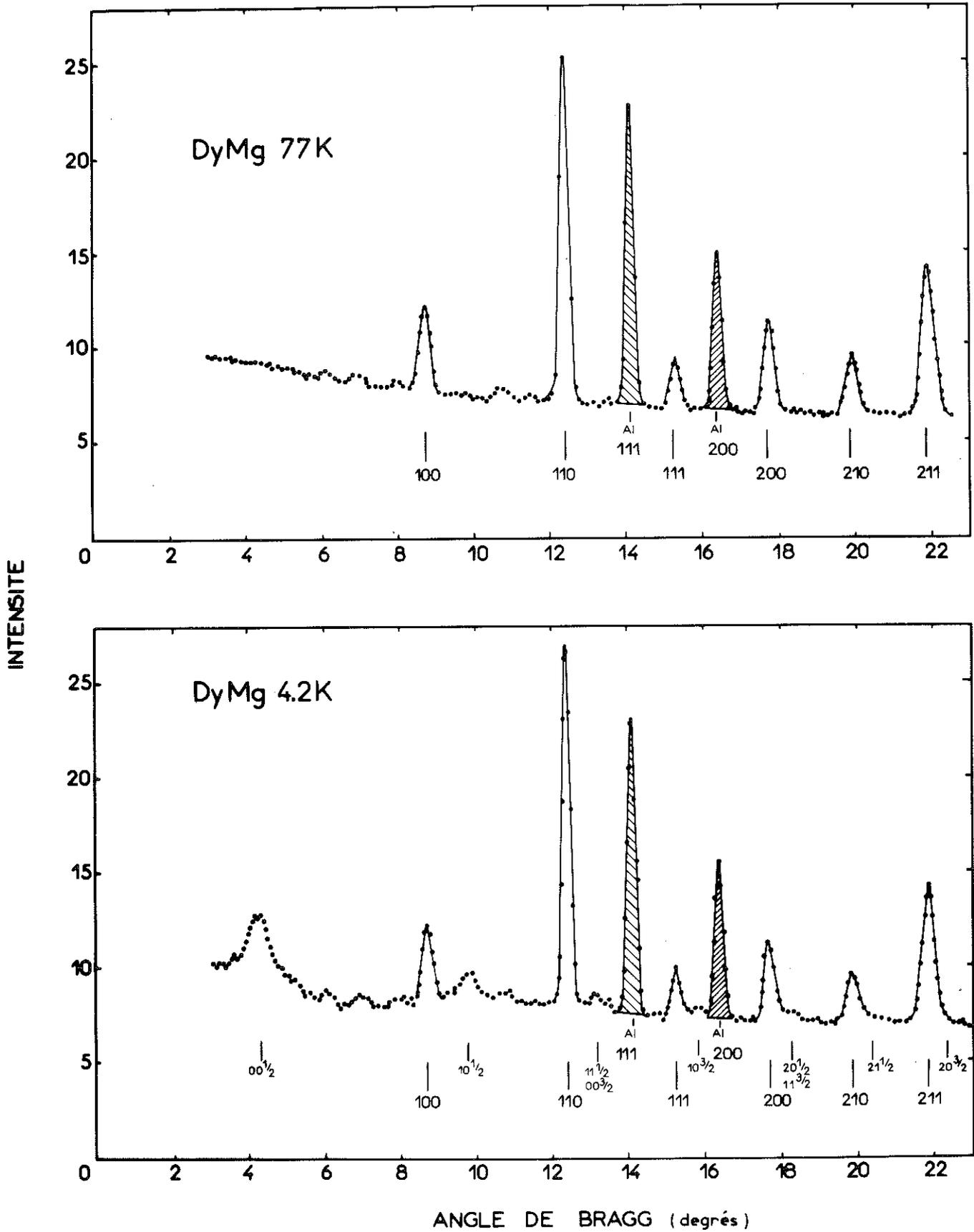


Figure 15 : Diagrammes de diffraction neutronique de DyMg.

T A B L E A U 3

Intensités nucléaires et magnétiques calculées et observées pour le composé DyMg.

DyMg T = 77 K

h k l	θ (degré)	$I_{cal.}$ (barn)	$I_{obs.}$ (barn)
1 0 0	8,73	8,08	8,32
1 1 0	12,41	59,16	58,22
1 1 1	15,26	10,77	12,04
2 0 0	17,70	29,58	34,08
2 1 0	19,87	32,30	27,75
2 1 1	21,86	118,32	98,30

DyMg T = 4,2 K

h k l	θ (degré)	$I_{cal.}$ (barn)	$I_{obs.}$ (barn)	
1 0 0	8,73	8,08	8,10	
1 1 0	12,41	59,16	58,31	
1 1 1	15,26	10,77	11,25	
2 0 0	17,70	29,58	29,91	
2 1 0	19,87	32,30	27,25	
2 1 1	21,86	118,32	96,34	
h k l	θ (degré)	$f^2 \sum_j \langle q_j^2 \rangle^*$ (barn)	$I_{cal.}^{**}$ (barn)	$I_{obs.}$ (barn)
0 0 1/2	4,36	1,92	3,46	3,6 ± 0,7
1 0 1/2	9,78	4,06	7,31	6,2 ± 1
1 1 1/2	13,18	4,05	7,30	4,5 ± 2
0 0 3/2	15,90	4,26	7,66	4,3 ± 2
2 0 1/2	18,26	5,67	10,2	5,3 ± 3

* valeurs calculées en supposant le moment $\bar{\mu}$ perpendiculaire à l'axe \bar{c} de la maille et le facteur de forme f d'après la référence (8).

** valeurs calculées pour un moment de $5 \mu_B$.

quement à partir de la multiplicité, et du facteur de Shirane $\langle q^2 \rangle$ doit permettre de définir l'angle entre le moment et l'axe \bar{c} de la maille magnétique. A partir des deux premières raies, on peut déduire que le moment est perpendiculaire à l'axe \bar{c} . Sa valeur peut alors être calculée en tenant compte du facteur de forme de l'ion dysprosium⁽⁸⁾. En prenant la structure antiferromagnétique colinéaire décrite ci-dessus, elle serait de l'ordre de $5 \mu_B$, soit une valeur très inférieure à celle de l'ion libre, mais compatible avec les mesures magnétiques.

Toutefois, les deux premières raies magnétiques ont une largeur notablement supérieure à celle des raies nucléaires, et semblent même se diviser en plusieurs composantes. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que l'amplitude du moment magnétique, ou au moins de certaines de ses composantes, est modulée avec un vecteur de propagation $\bar{\tau}$.

Nous avons cherché à décomposer la première raie magnétique en deux composantes de vecteur de propagation $(0, 0, \frac{1}{2} \pm \tau)$. Le module du vecteur $\bar{\tau}$ obtenu est de l'ordre de 0,02, ce qui correspond à une modulation sur 50 distances interatomiques. L'intensité de chaque raie magnétique doit alors être réduite par rapport à celle d'une structure antiferromagnétique simple ; dans le cas d'une modulation sinusoïdale, la réduction est de 50 %.

Elliott⁽⁹⁾ et Kaplan⁽¹⁰⁾ ont envisagé la stabilité des structures modulées à basse température. Dans l'hypothèse où la valeur du moment de l'ion à 0 K est indépendante du champ magnétique agissant sur celui-ci, ils ont montré que, pour des raisons d'entropie, ces structures deviennent instables à 0 K. Gignoux et Gomez⁽¹¹⁾, en étudiant le même problème pour des ions soumis au champ cristallin, ont montré que la structure modulée pouvait rester stable dans le cas d'ions non de Kramers présentant un niveau fondamental singulet, mais devait nécessairement évoluer vers une structure antiphase, à moments égaux, dans le cas d'ions de Kramers, comme le dysprosium dans le cas qui nous préoccupe.

Dans le cas d'une structure antiphase, il devrait apparaître des harmoniques supérieurs, soit des composantes de la forme $(0, 0, \frac{1}{2} \pm 3\tau)$ pour la première raie. Il semblerait que de tels satel-

lites apparaissent au pied de celle-ci, mais l'imprécision du diagramme nous empêche de conclure ; il serait souhaitable de reprendre cette expérience avec une résolution et un temps de comptage supérieurs.

Il serait également intéressant de mesurer les paramètres hyperfins du dysprosium dans le composé, la contribution des couches 4f au champ hyperfin renseignant sur l'état fondamental de l'ion.

3 - ETUDE DE ErMg

Nous avons enregistré trois spectres de diffraction neutronique, à 77, 4,2 et 1,5 K (figure 16). A 77 K, le diagramme s'interprète par la diffraction nucléaire cohérente dans une maille cubique de paramètre $a = 3,733 \text{ \AA}$, mises à part deux raies parasites vers $\theta = 10,45^\circ$ et $\theta = 11,90^\circ$ correspondant à des impuretés. A 4,2 K, l'intensité des raies nucléaires augmente légèrement, ce qui est l'indice d'une composante ferromagnétique, et il apparaît de nouvelles raies qui correspondent à des périodes incommensurables avec le réseau. A 1,5 K, l'intensité de ces raies augmente tandis que la contribution magnétique aux raies nucléaires disparaît.

En raison de la complexité du diagramme, de la largeur des raies magnétiques et de leur faible intensité, il ne nous a pas été possible de déterminer la structure magnétique. A 1,5 K, le composé est antiferromagnétique avec une périodicité des moments non commensurable avec le réseau. L'énergie de cette structure et celle de l'état ferromagnétique étant proches comme le montre le faible champ seuil du métamagnétisme observé, il peut s'établir une compétition entre ces deux structures qui fait apparaître une composante ferromagnétique au voisinage du point d'ordre.

Des structures antiferromagnétiques modulées ont déjà été rencontrées dans les composés HoAg et ErAg par Nereson et al⁽¹²⁾. Il s'agit alors de la modulation d'une structure de vecteur de propagation $\vec{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, la longueur d'onde correspondante étant supérieure à 15 distances interatomiques. Dans le cas de ErAg, cette structure évolue vers la structure antiferromagnétique simple en-dessous de 9,5 K.

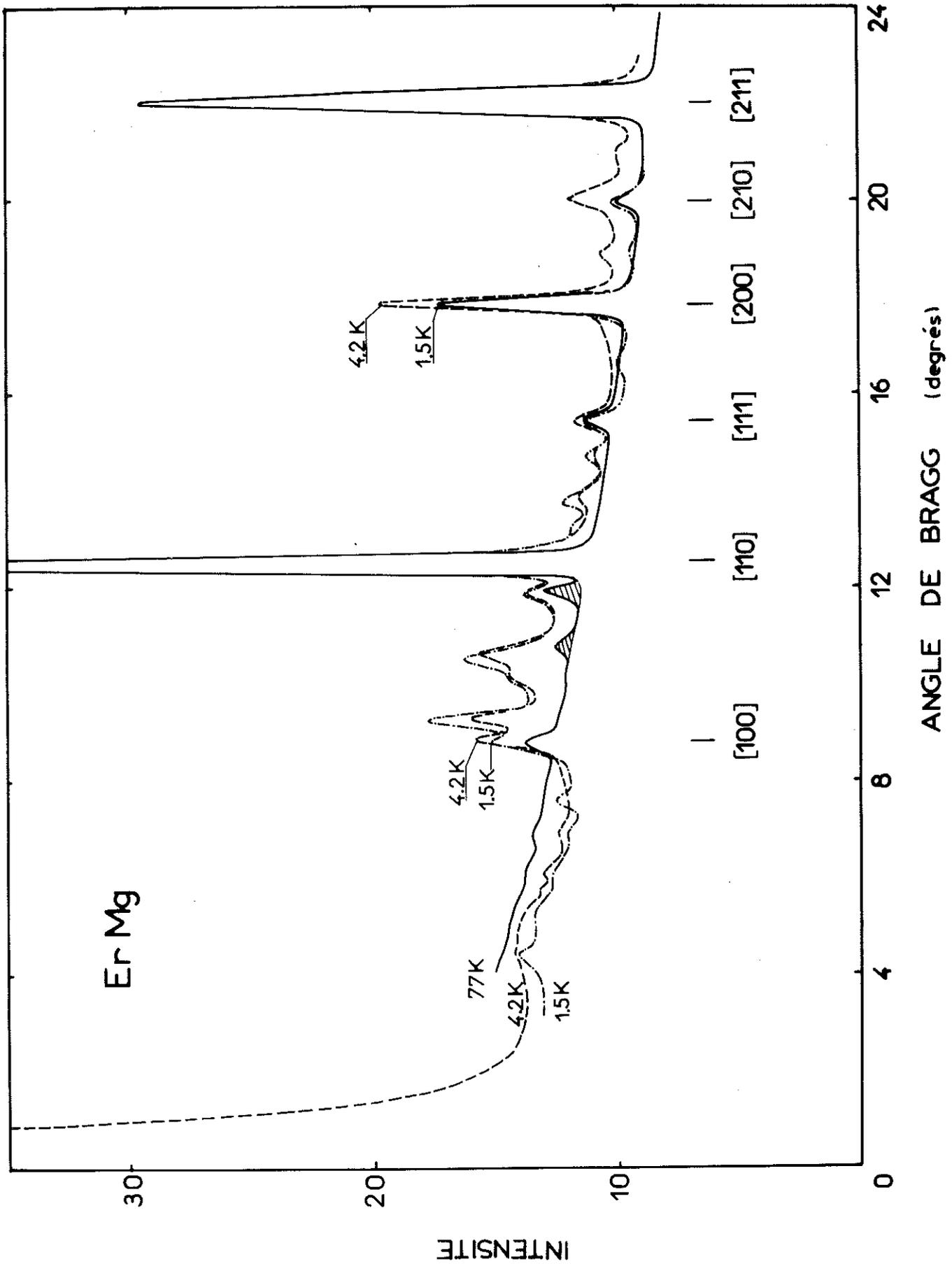


Figure 16 : Diagramme de diffraction neutronique de ErMg.



CONCLUSION DES CHAPITRES III ET IV

(ETAT ORDONNE)

Nous avons montré que pour les composés Gd-, Dy- et ErMg, les structures ordonnées ne sont pas des structures simples. Il est possible qu'il en soit de même pour Tb- et HoMg, qui présentent cependant une forte composante ferromagnétique. Nous essayerons de le vérifier ultérieurement par diffraction neutronique.

Les températures de Curie paramagnétiques et les températures d'ordre sont présentées dans le tableau 4 et la figure 6. Elles sont notablement plus basses que celles rencontrées dans les composés isoélectroniques TZn. Nous pouvons chercher à corrélérer les températures d'ordre des composés avec le gadolinium (où il n'y a pas d'effet du champ cristallin) avec les densités d'états au niveau de Fermi, ou plutôt avec les susceptibilités de Pauli χ_p obtenues dans les composés avec l'yttrium. Les températures d'ordre varient sensiblement comme χ_p pour les séries TRh, TAg, TCu et TZn. Celles des TMg sont nettement inférieures à celles attendues, compte tenu de la susceptibilité assez voisine de celle des TZn.

Le modèle de Ruderman-Kittel permet, dans l'hypothèse des électrons libres, de calculer la stabilité des différentes structures en fonction du nombre d'électrons de conduction. Dans un tel modèle, la température d'ordre s'exprime par l'expression (13,14) :

$$\Theta = - \frac{3\pi}{4} \frac{Z^2 \Gamma^2}{k_B E_F} (g-1)^2 J(J+1) \sum_i F(2k_F \cdot \bar{R}_i) e^{i \bar{Q} \cdot \bar{R}_i}$$

où Z est le nombre d'électrons de conduction par ion magnétique, Γ la constante de couplage 4f-bande de conduction, E_F l'énergie de Fermi, \bar{Q} le vecteur de propagation de la structure magnétique et $F(x)$ la fonction oscillante de Ruderman-Kittel :

T A B L E A U 4

	GdMg	TbMg	DyMg	HoMg	ErMg
a (Å)	3,811	3,785	3,768	3,761	3,748
T_c (K)	119	81		21	
T_N (K)			22		~7
Θ_p (K)	108	83	25	24	9
C_M (uem/mole)	8,74	12,34	13,90	14,47	11,53
$\mu_f^{th} = gJ$ (μ_B)	7	9	10	10	9
μ_o (μ_B)	4,54	5,7		~4	
$\mu_p^{th} = g\sqrt{J(J+1)}$ (μ_B)	7,94	9,72	10,65	10,61	9,58
μ_p (μ_B)	8,36	9,94	10,54	10,77	9,60

- a : paramètre de la maille
 T_c : température de Curie
 T_N : température de Néel
 Θ_p : température de Curie paramagnétique
 C_M : constante de Curie molaire
 μ_f^{th} : moment magnétique de l'ion libre
 μ_o : aimantation spontanée observée
 μ_p^{th} : moment paramagnétique de l'ion libre
 μ_p : moment paramagnétique observé.

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} .$$

Ce modèle explique qualitativement le remplacement de la structure antiferromagnétique $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ pour les composés TCu et TAg par la structure ferromagnétique des composés TZn, lorsque le nombre d'électrons de conduction varie de 4 à 5, malgré de nombreux points de désaccord avec l'expérience. L'énergie de l'état le plus stable, représentée par la "fonction de configuration" $\sum_i F(2k_F R_i) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i}$, prend une valeur minimale lorsque la structure est remplacée par une autre. Il est possible que les TMg se trouvent dans une telle situation intermédiaire où la structure ferromagnétique se trouve en compétition avec une structure antiferromagnétique du type $(q, 0, 0)$ expliquant ainsi la complexité des structures magnétiques et la faiblesse des températures d'ordre.



C H A P I T R E V

ETUDE DU CHAMP CRISTALLIN DANS LES TMg

Les propriétés magnétiques des composés TMg résultent de l'action simultanée des interactions d'échange et du champ cristallin. L'étude de ce dernier consiste à analyser l'effet de l'environnement d'un ion terre rare sur la couche 4f.

La couche 4f étant profonde dans l'ion et écrantée en partie par les couches 5s² et 5p⁶, le champ cristallin n'est qu'une perturbation du couplage $\bar{L} \bar{S}$. Ce dernier définit des multiplets caractérisés par les nombres quantiques L, S, J, M_J, et dont la distance en énergie est supérieure à 2000 K (sauf pour le samarium). Leur décomposition par le champ cristallin est de l'ordre de 300 K. Les dégénérescences restantes seront levées par le champ d'échange ou le champ extérieur (effet Zeeman).

1 - FORMALISME

Le potentiel cristallin $V_c(\bar{r})$ peut se développer en harmoniques sphériques au voisinage d'un ion magnétique pris comme origine :

$$V_c(\bar{r}) = \sum_{l,m} A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \varphi),$$

les coefficients A_l^m dépendant de l'environnement.

L'hamiltonien de champ cristallin \mathcal{H}_c (interaction coulombienne) s'écrit donc :

$$\mathcal{H}_c = \sum_i \int \psi^*(\bar{r}_i) V_c(\bar{r}_i) \psi(\bar{r}_i) d^3\bar{r}_i = \sum_{l,m} A_l^m \sum_i \int \psi^*(\bar{r}_i) r_i^l Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) \psi(\bar{r}_i) d^3\bar{r}_i$$

où $\psi(\bar{r}_i)$ est la fonction d'onde du i^{ème} électron 4f de l'ion, situé en \bar{r}_i .

Stevens⁽¹⁵⁾ a proposé une méthode élégante pour simplifier cet hamiltonien, en remarquant qu'il ne dépend, pour un ion donné, que de J et M_J . Il introduit donc des équivalents opératoriels $O_1^m(J^2, J_z)$ agissant sur les fonctions propres $|J, M_J\rangle$. \mathcal{H}_c s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_c = \sum_{1,m} A_1^m \langle r^1 \rangle \theta_1 O_1^m = \sum_{1,m} B_1^m O_1^m,$$

où $\langle r^1 \rangle$ est la valeur moyenne de r^1 , compte tenu de la fonction d'onde radiale de la couche 4f, et les θ_1 des coefficients caractéristiques de chaque ion terre rare. Les éléments de matrice de O_1^m entre les états $|J, M_J\rangle$ ont été tabulés par Hutchings⁽¹⁶⁾.

Des considérations de symétrie permettent de simplifier encore considérablement cette expression. Ainsi, dans la symétrie cubique, seuls les termes $l = 4$ et $l = 6$ subsistent :

$$\mathcal{H}_c = B_4^0(O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21 O_6^4) = B_4 O_4 + B_6 O_6$$

l'axe de quantification étant un axe quaternaire.

Lea, Leask et Wolf⁽¹⁷⁾ ont étudié la levée de dégénérescence du multiplet fondamental pour les différents ions terres rares en fonction des termes d'ordre 4 et 6. Ils définissent les paramètres W (facteur d'échelle) et x (compris entre -1 et +1) par :

$$Wx = B_4 F_4$$

$$W(1 - |x|) = B_6 F_6,$$

où F_4 et F_6 sont des facteurs communs à tous les éléments de matrice d'ordre 4 et 6 respectivement. L'hamiltonien s'écrit ainsi :

$$\mathcal{H}_c = Wx \frac{O_4}{F_4} + W(1 - |x|) \frac{O_6}{F_6}.$$

Ces auteurs ont calculé les valeurs et vecteurs propres pour tout l'intervalle de x . Les figures 17 et 18 représentent la décomposition du multiplet fondamental pour $J = 8$ (Ho^{3+}) et $J = \frac{15}{2}$ (Dy^{3+} et Er^{3+}).

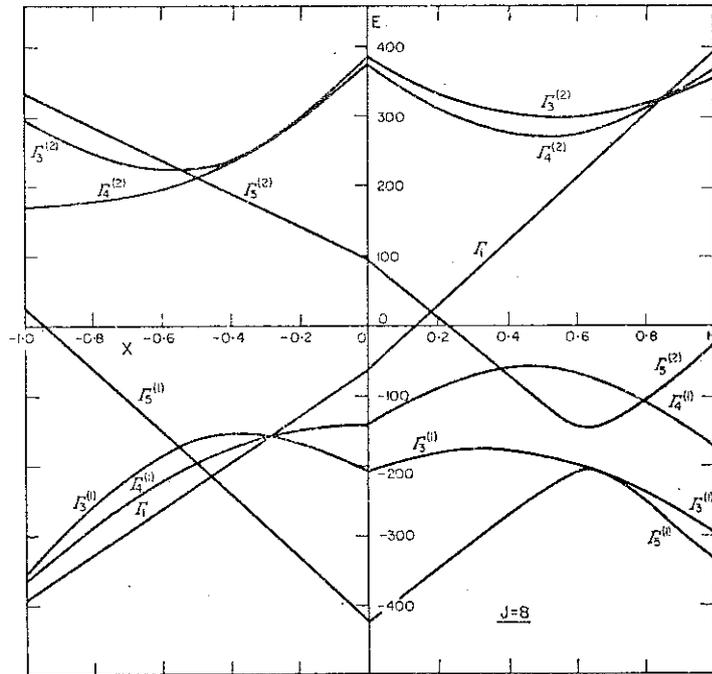


Figure 17 : Décomposition du multiplet fondamental pour $J = 8$
(modèle de Lea, Leask et Wolf).

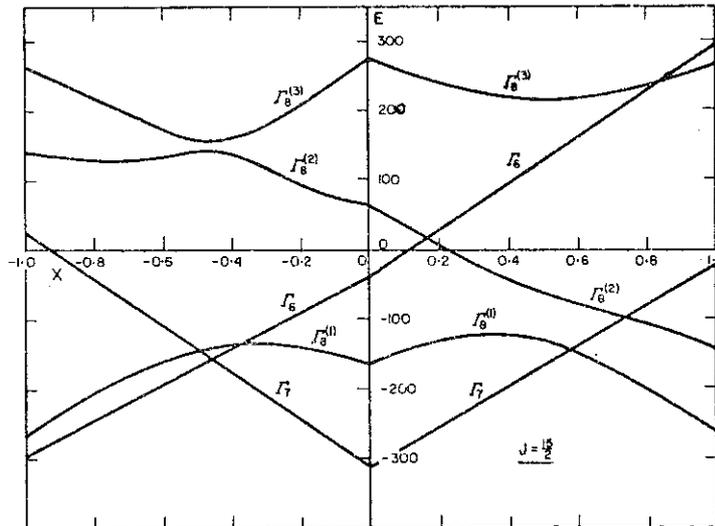


Figure 18 : Décomposition du multiplet fondamental pour $J = 15/2$
(modèle de Lea, Leask et Wolf).

2 - EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Sous l'effet d'un champ magnétique \bar{H} , provenant du champ d'échange $\bar{H}_{\text{éch}}$ et du champ interne \bar{H}_i , l'hamiltonien devient :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c - \mu_B (g \bar{H}_i + (g-1) \bar{H}_{\text{éch}}) \cdot \bar{J}$$

Les niveaux d'énergie et les moments correspondants varient suivant les valeurs des paramètres W et x et l'axe cristallographique considéré. Ce phénomène est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline, qui présente deux aspects : une anisotropie de l'énergie ΔE_a , définie en champ interne nul, et une anisotropie de l'aimantation ΔM .

Dans un ferromagnétique à champ d'échange assez élevé, on peut définir l'aimantation spontanée M_f selon l'axe facile, en champ interne nul ; par application du champ, l'aimantation croît par suite de la purification de la fonction d'onde du niveau fondamental (figure 19).

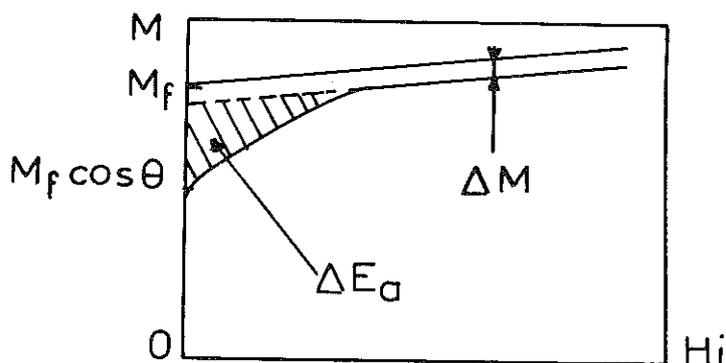


Figure 19 : Variation de l'aimantation en fonction du champ interne pour un ferromagnétique.

Selon un axe difficile, l'aimantation M_d prend initialement la valeur $M_f \cos \theta$, projection de l'aimantation spontanée sur cet axe (règle des phases, L. Néel). Par application d'un champ, l'aimantation tourne et augmente simultanément en module. Au-delà d'un champ suffisant pour aligner le moment, l'aimantation M_d croît seulement par purification des niveaux.

Dans un composé comme ErZn, il est possible de déterminer séparément l'anisotropie de l'énergie ΔE_a et l'aimantation ΔM . Dans les composés Dy-, Ho-, et ErMg, nous pouvons supposer que le champ maximum appliqué suffit à briser la structure antiferromagnétique initiale (pour Dy- et ErMg) et à aligner les moments. L'anisotropie dans ce champ est alors accessible. Par contre, en champ faible, nous ne pouvons définir ni l'anisotropie de l'énergie, ni l'aimantation spontanée.

3 - EVALUATION DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN

Nous avons mené l'analyse de la manière suivante : les niveaux de champ cristallin et les moments correspondants sont obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien, le champ d'échange étant évalué à partir de la température d'ordre. Nous avons ainsi calculé l'aimantation selon les trois axes principaux (figures 20 et 21) pour des valeurs de J, W, x et $\frac{g \mu_B H}{k_B}$ données dans le tableau suivant :

	J	W (K)	x	$\frac{g \mu_B H}{k_B}$ (K)
Figure 20	8	$\pm 0,6$	$-1 \leq x \leq +1$	14,5
Figure 21	$\frac{15}{2}$	$\pm 0,6$	$-1 \leq x \leq +1$	11,5

La valeur choisie pour W correspond à une amplitude raisonnable du champ cristallin dans ce type de composé ; celle de $\frac{g \mu_B H}{k_B}$ correspond à l'ordre de grandeur des champs maxima obtenus dans nos expériences ($H_i \approx 140$ kOe), le champ d'échange étant dans ces conditions faible devant le champ interne.

Nous devons donc comparer les aimantations observées expérimentalement en champ fort selon les trois axes avec les valeurs théoriques de $g J_z$. Ces comparaisons sont qualitatives et permettent seulement de localiser la valeur de x.

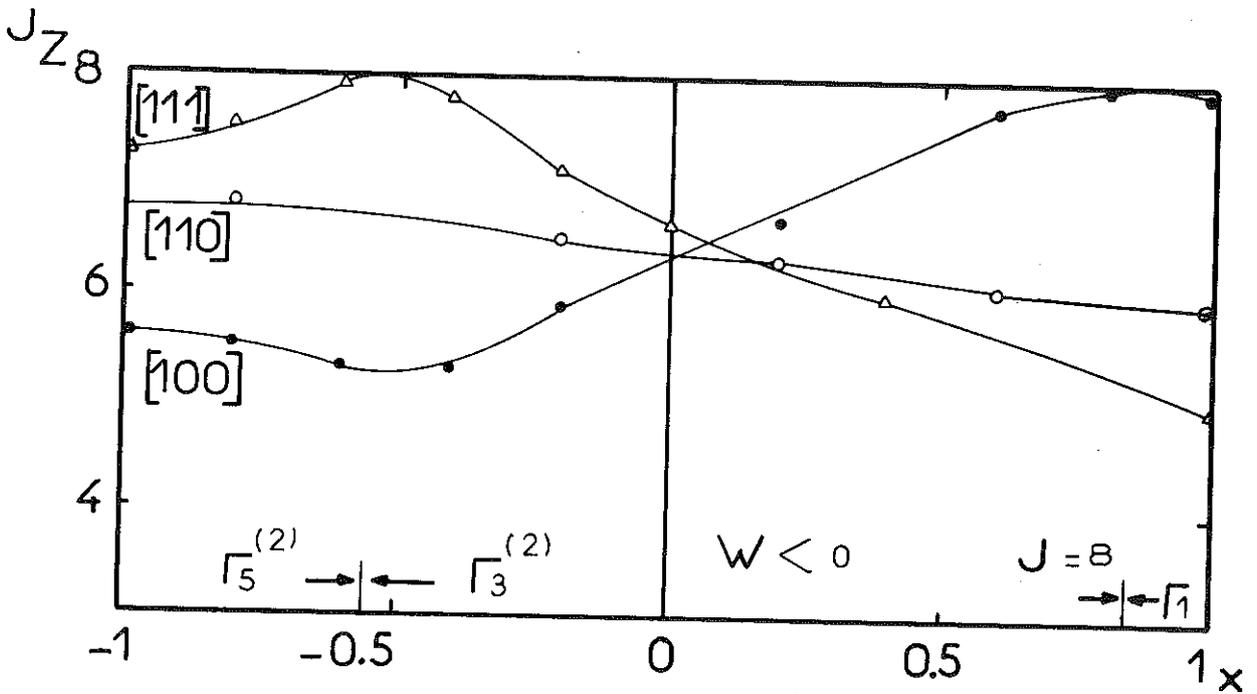
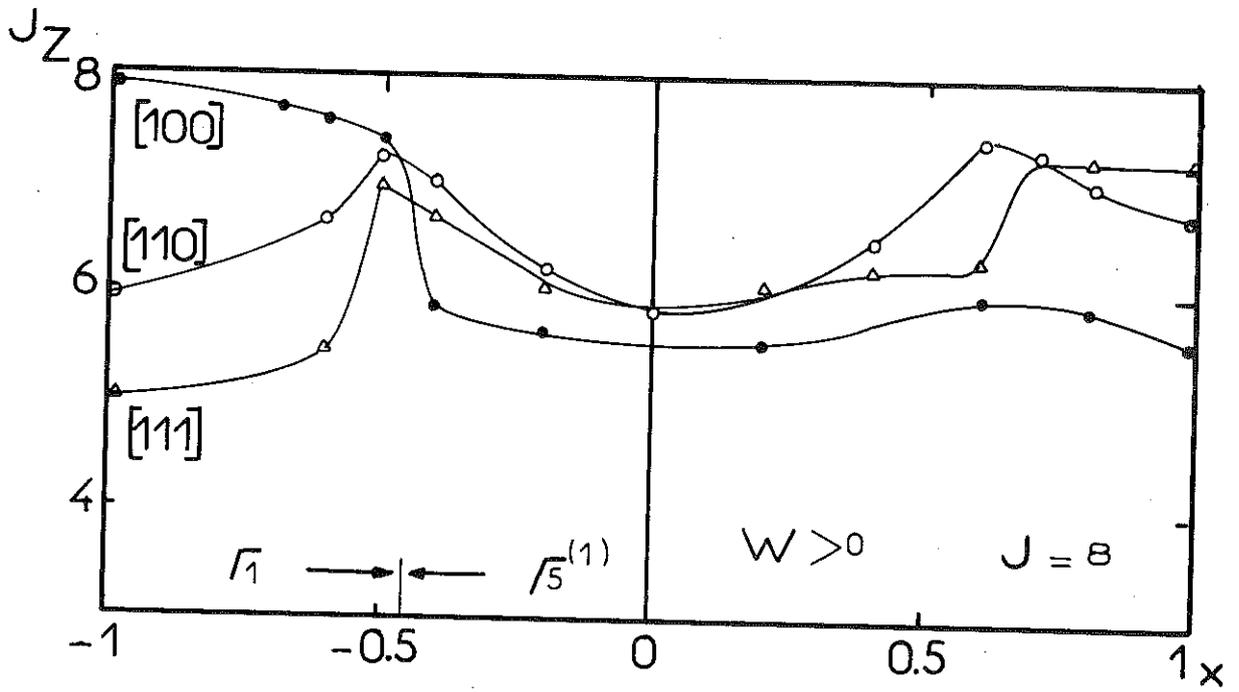


Figure 20 : Aimantation selon les trois axes principaux en fonction du paramètre x pour $J = 8$.

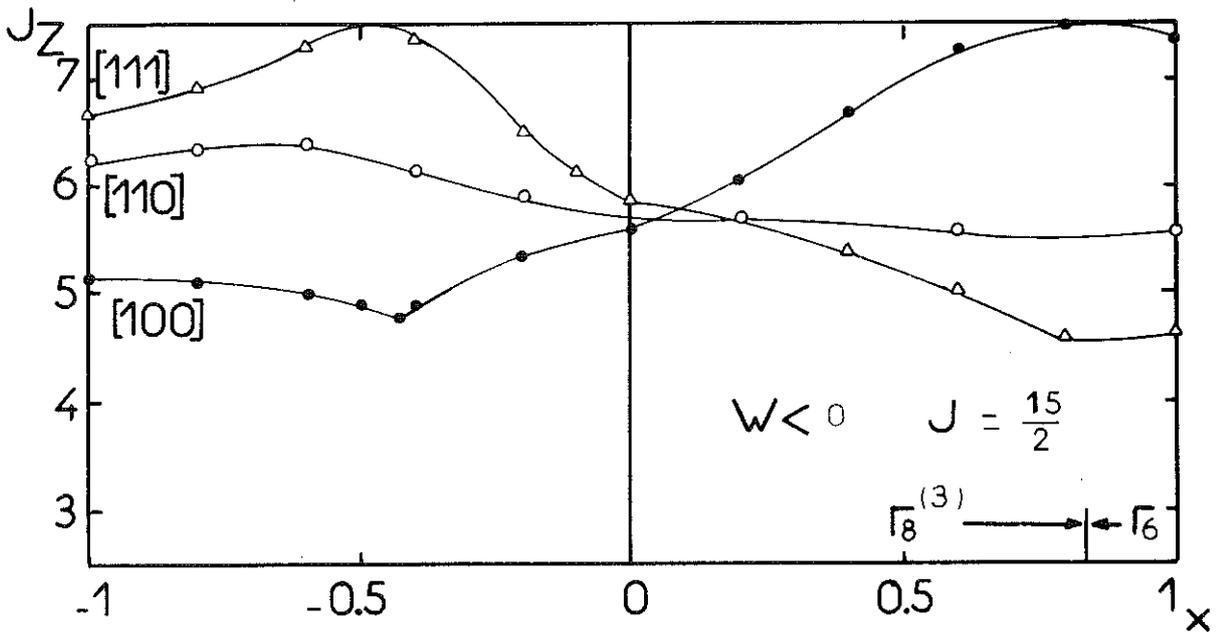
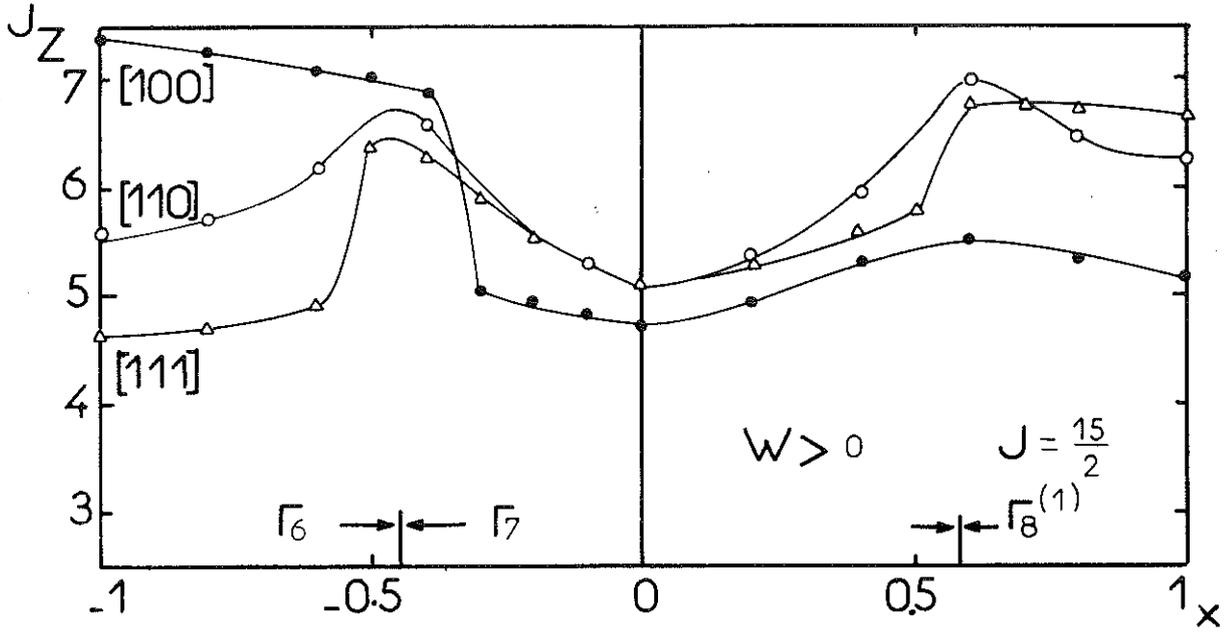


Figure 21 : Aimantation selon les trois axes principaux en fonction du paramètre x pour $J = \frac{15}{2}$.

Le cas de ErMg est le plus simple. La seule zone où l'anisotropie de l'aimantation prend une valeur compatible avec les résultats expérimentaux se trouve dans l'intervalle $-0,17 \leq x \leq -0,07$ et pour W négatif. Par exemple, pour $x = -0,1$, nous trouvons une valeur de $g J_z$ de 7,32, 6,90 et 6,60 μ_B selon les axes $|111|$, $|110|$ et $|100|$, les valeurs expérimentales étant de 7,74, 7,04 et 6,78 μ_B . Ceci conduit donc à diminuer l'amplitude du schéma de champ cristallin. Avec $W = -0,45$ K, nous obtenons les valeurs 7,60, 7,07 et 6,78 μ_B , en bon accord avec l'expérience.

Dans le cas de DyMg, l'aimantation plus forte selon l'axe quaternaire conduit à sélectionner deux régions :

- $W < 0$ $0,25 \leq x \leq 0,40$
- $W > 0$ $-0,53 \leq x \leq -0,40$.

Cette dernière correspond au changement de niveau fondamental $\Gamma_6 - \Gamma_7$ et à une aimantation très forte selon les trois axes qui n'est pas observée. Dans le premier intervalle, les aimantations théoriques sont encore supérieures à celles observées expérimentalement (7,26, 6,54 et 6,04 μ_B selon les axes $|100|$, $|110|$ et $|111|$). On peut essayer de diminuer l'aimantation calculée en augmentant l'amplitude du champ cristallin : avec $W = -0,8$ K et $x = 0,30$ (soit un schéma total de 360 K), nous obtenons 8,19, 7,40 et 7,20 μ_B . Il faudrait des valeurs de W beaucoup plus élevées, ce qui ne semble pas très réaliste, pour obtenir l'accord avec l'expérience.

Il semble donc que le champ maximum appliqué ne suffise pas à aligner complètement les moments, comme le montre également l'aimantation très rapidement croissante selon l'axe $|100|$.

Pour l'holmium, l'axe binaire ne prend une aimantation supérieure aux autres que pour $W > 0$. L'anisotropie de l'aimantation observée conduit à sélectionner deux régions :

- $0,35 \leq x \leq 0,45$
- $-0,42 \leq x \leq -0,30$.

Nous devons diminuer l'amplitude du champ cristallin pour obtenir un accord qualitatif avec les aimantations expérimentales (respectivement 8,90, 8,46 et 7,88 μ_B selon $|110|$, $|111|$ et $|100|$). On peut dégager deux solutions également satisfaisantes qui sont représentées dans le tableau suivant :

W (K)	x	$g J_z$ (μ_B)		
		110	111	100
0,38	0,40	8,76	8,07	7,64
0,38	-0,35	8,90	8,42	7,50

Les valeurs les plus probables des paramètres de champ cristallin pour les trois composés sont réunies dans le tableau 5. Les facteurs d'échelle W sont déterminés avec une très faible précision. La faible valeur de x dans le cas de l'erbium conduit à une erreur très importante sur le terme d'ordre 4. Si l'on recherche une cohérence de signe pour les paramètres A_4 et A_6 dans la série, ce qui est logique, car l'environnement de la terre rare varie peu, on est conduit à choisir pour l'holmium la seconde solution. Le paramètre d'ordre 4, $A_4 \langle r^4 \rangle$, serait donc positif, et celui d'ordre 6, $A_6 \langle r^6 \rangle$, négatif, pour les trois composés.

T A B L E A U 5

Valeurs estimées des paramètres de champ cristallin pour les composés Dy-, Ho- et ErMg.

	W (K)	x	$A_4 \langle r^4 \rangle$ (K)	$A_6 \langle r^6 \rangle$ (K)
DyMg	$-0,6 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,08$	$50 \bar{+} 15$	-30 ± 12
HoMg	$0,38 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$	$-80 \bar{+} 20$	$-12 \bar{+} 2$
	$0,40 \pm 0,15$	$-0,35 \bar{+} 0,06$	70 ± 35	$-14 \bar{+} 4$
ErMg	$-0,45 \pm 0,05$	$-0,12 \pm 0,05$	$20 \bar{+} 10$	-14 ± 2

4 - DISCUSSION

Il est traditionnel de comparer les paramètres de champ cristallin à ceux calculés dans un modèle de charges ponctuelles. Si cette approche est correcte dans le cas des isolants ou dans celui des composés de terres rares à structure NaCl (TS, TSe, TP,...)⁽³⁴⁾ dans lesquels la densité électronique de la bande de conduction reste faible, il n'en est pas de même dans les composés intermétalliques où la présence des électrons de conduction modifie sensiblement la situation.

Dans nos composés, un tel modèle conduit à des valeurs beaucoup trop faibles des paramètres de champ cristallin. Par exemple, en prenant pour charges effectives des sphères atomiques celles déduites du calcul de bandes APW présenté au chapitre VI, ($Z_T^{eff.} \approx 2,84$ et $Z_{Mg}^{eff.} \approx 1,96$), la contribution des sphères voisines aux paramètres (dans le cas de l'erbium) est seulement :

$$A_4 \langle r^4 \rangle = 6,42 \text{ K}$$

$$A_6 \langle r^6 \rangle = -1,02 \text{ K,}$$

en adoptant pour $\langle r^4 \rangle$ et $\langle r^6 \rangle$ les valeurs théoriques calculées par Freeman et al⁽¹⁸⁾. Le champ électrique au niveau de la couche 4f est donc essentiellement dû à la distribution non sphérique des électrons de conduction sur l'ion terre rare. Cette situation est analogue à celle rencontrée dans les composés isomorphes TCu, TAg, TZn par Morin et al⁽¹⁹⁾ et TRh par Chamard-Bois⁽²⁰⁾.

Dans nos composés, le terme d'ordre 6 a le même signe et le même ordre de grandeur que dans les séries précédentes, mais le terme d'ordre 4 change de signe (tableau 6).

Notons qu'en passant des métaux monovalents au zinc, le terme d'ordre 4 diminue fortement (en module), reflétant l'accroissement de valence ; le changement de signe dans le cas du magnésium est bien en accord avec cette tendance. Il est cependant encore difficile d'expliquer la différence de signe entre deux composés isoélectroniques (zinc et magnésium).

T A B L E A U 6

Paramètres de champ cristallin dans quelques composés avec l'erbium

	$A_4 \langle r^4 \rangle$ (K)	$A_6 \langle r^6 \rangle$ (K)
ErRh	-122,9	-18,8
ErAg	- 81,7	-10,3
ErCu	- 84	-15,1
ErZn	- 36	-17,8
ErMg	20 ± 10	-14 ± 2

Des évaluations théoriques du champ cristallin ont été entreprises dans divers systèmes à base de terres rares à partir de calculs de bandes (Das et Ray⁽²¹⁾, Dixon et al⁽²²⁾). Pour un environnement cubique, le caractère d des électrons de conduction est à l'origine d'un terme coulombien d'ordre 4, le caractère f de la bande pouvant donner une contribution aux termes d'ordre 4 et 6.

Ray⁽²³⁾ a évalué récemment l'anisotropie de l'échange dans le composé DyZn à partir du même formalisme, et a montré que ce terme provient principalement du couplage anisotrope avec les électrons d.

Les paramètres que nous déterminons expérimentalement résultent donc d'une interaction anisotrope entre l'ion et son environnement électronique, qui comprend des termes coulombiens et des termes d'échange. Dans nos composés, le calcul de bandes mené sur YMg nous montre que les électrons de conduction ont surtout un caractère d de type e_g ; leur répartition spatiale dans la direction des axes quaternaires donne une contribution coulombienne positive au terme $A_4 \langle r^4 \rangle$, ce qui est en accord avec le signe observé. Il semble que dans les TZn, le terme d'échange soit plus important et de signe opposé au terme coulombien.

L'importance des termes d'ordre 6 ne peut pas s'expliquer par une contribution coulombienne en raison du caractère f très faible de la bande, mais provient certainement de l'échange anisotrope $4f$ - bande de conduction.

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS YMG PAR LA METHODE A.P.W.

La compréhension des interactions indirectes par les électrons de conduction et de l'origine du champ cristallin nécessite une étude plus approfondie de la structure électronique des composés TMg. Nous avons donc entrepris le calcul de celle-ci dans le composé YMG par la méthode A.P.W. (Ondes Planes Augmentées). Cette méthode, proposée par Slater⁽²⁴⁾, a été employée récemment par Belakhovsky et al⁽²⁵⁾ pour étudier les composés YCu et YZn en particulier.

1 - METHODE A.P.W.^(26,31)

Il s'agit de calculer les états propres d'un système de N électrons dans un solide. Ce problème à N corps étant insoluble, on peut le remplacer par celui d'un seul électron se déplaçant dans un potentiel périodique, moyennant certaines approximations.

On néglige d'abord l'interaction électrons-phonons (approximation de Born-Oppenheimer) en considérant un réseau nucléaire rigide.

Les approximations propres à la méthode A.P.W. sont de deux sortes : potentiel du type "muffin-tin", et choix particulier d'une base de fonctions d'onde.

Choix d'un potentiel

A l'intérieur de sphères centrées sur chaque noyau, le potentiel est la somme de plusieurs termes :

- le potentiel coulombien de l'atome considéré formé du potentiel central du noyau $\frac{Z}{r}$ auquel s'ajoute la contribution électronique $V_{\text{é1}}(r)$ solution de l'équation de Poisson $\Delta V_{\text{é1}}(r) = 4\pi \rho_0(r)$, où $\rho_0(r)$ est la densité électronique de l'atome ;
- la contribution coulombienne sphérique des atomes voisins ;
- le terme d'échange de Slater ; il ne dépend que de la position r par l'intermédiaire de la densité de charge $\rho(r)$ en incluant également la contribution sphérique des voisins :

$$V_{\text{éch}}(r) = - 6 \alpha \left(\frac{3 \rho(r)}{8\pi} \right)^{1/3}$$

le coefficient α peut varier de 1 (échange de Slater complet) à $2/3$ selon certains auteurs (32).

Dans ce modèle, la corrélation entre électrons est négligée. De même, toutes les contributions non sphériques sont négligées, ce qui est justifié dans le cas d'un cristal à haute symétrie comme dans la phase CsCl.

A l'extérieur des sphères, le potentiel est choisi constant.

Les rayons des sphères A.P.W. sont déterminés selon les critères suivants : si on considère un cristal à deux atomes différents par maille (phase CsCl dans le cas présent), le rapport des rayons A.P.W. est pris égal au rapport des rayons métalliques des deux éléments ; les sphères sont choisies aussi jointives que possible, compte tenu de la structure du cristal, de façon à minimiser l'espace entre elles, et également la discontinuité de potentiel entre leur surface.

Choix d'une base de fonctions d'onde

On choisit comme base de fonctions d'onde des fonctions adaptées au potentiel, à savoir les ondes planes à l'extérieur des sphères et des fonctions d'ondes atomiques à l'intérieur.

Dans la région I, où le potentiel est constant, la fonction d'onde A.P.W. aura la forme suivante, satisfaisant au théorème de Bloch :

$$\Psi_I(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_i c_i e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}} = \sum_i c_i \chi_i(\vec{r})$$

où \vec{K}_i est un vecteur du réseau réciproque.

Dans la $v^{\text{ème}}$ sphère (région II), la fonction d'onde A.P.W. sera une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\Psi_v(\vec{r}) = \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^{+l} A_l^m Y_l^m(\hat{\rho}) R_l(\rho)$$

où $\rho = r - r_v$ est la coordonnée relative au noyau du $v^{\text{ème}}$ ion ; L est limité en général à 10 ou 12 ; $R_l(\rho)$ vérifie l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V_v(\rho) \right] R_l(\rho) = E' R_l(\rho)$$

où $V_v(\rho)$ est le potentiel dans la $v^{\text{ème}}$ sphère, décrit plus haut.

La condition de continuité de la fonction d'onde sur la surface de la $v^{\text{ème}}$ sphère lie les coefficients A_l^m et c_i et conduit à l'expression suivante pour $\Psi_v(\vec{r})$:

$$\Psi_v(\vec{r}) = 4\pi e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_v} \sum_i c_i e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}_v} \sum_{l,m} (i)^l j_l(k_i S_v) Y_l^{m*}(\hat{k}_i) Y_l^m(\hat{\rho}) \frac{R_l(\rho)}{R_l(S_v)}$$

soit $\Psi_v(\vec{r}) = \sum_i c_i \chi_i(\vec{r})$
II

où $\vec{k}_i = \vec{k} + \vec{K}_i$ et où S_v est le rayon de la $v^{\text{ème}}$ sphère.

Le calcul des coefficients c_i et de l'énergie propre E va être effectué par une méthode variationnelle. Cependant, la dérivée de la fonction d'onde restant discontinue sur les sphères, cela fait apparaître un terme supplémentaire dans l'expression de E :

$$E \int_{I+II} \Psi^* \Psi \, d\Omega = \int_{I+II} \Psi^* H \Psi \, d\Omega - \frac{1}{2} \int_{\Sigma} (\Psi_I^* + \Psi_{II}^*) \left(\frac{\partial \Psi_I}{\partial \rho} - \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial \rho} \right) dS$$

où I et II représentent respectivement les régions hors sphères et dans les sphères et Σ la surface des sphères. En remplaçant Ψ par l'expression $\sum_i c_i \chi_i$, on obtient un système linéaire pour les c_i :

$$\sum_j \left[H_{ij} + S_{ij} - E \Delta_{ij} \right] c_j = 0$$

avec

$$H_{ij} = \int_{I+II} \chi_i^* H \chi_j \, d\Omega$$

$$S_{ij} = - \frac{1}{2} \int_{\Sigma} (\chi_i^* + \chi_i^*) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \chi_j - \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_j \right) dS$$

$$\Delta_{ij} = \int_{I+II} \chi_i^* \chi_j \, d\Omega$$

Les solutions sont obtenues en annulant le déterminant séculaire A.P.W. :

$$\text{Det}(H + S - E \Delta) = 0.$$

Les éléments de matrice du déterminant peuvent être simplifiés en tenant compte de l'arbitraire portant sur E' dans l'équation de Schrödinger radiale, où les conditions aux limites ne sont pas précisées : on prend pour valeur de E' la solution E qui annule le déterminant. En contrepartie, tous les éléments de matrice dépendent de la valeur propre, ce qui impose de calculer le déterminant en fonction de l'énergie.

L'intérêt de la méthode A.P.W. est de fournir non seulement les valeurs propres de l'énergie $E_n(\bar{k})$ pour les vecteurs d'onde \bar{k} de la 1^{ère} zone de Brillouin, mais aussi les fonctions propres associées $\Psi_n(\bar{k}, \bar{r})$. Ceci permet d'une part d'évaluer différentes grandeurs observables (densité de charges, caractère orbital des électrons de conduction dans les sphères,....), et d'autre part de recalculer le potentiel électronique, ce qui rend possible des calculs self-consistants.

Une extension de cette méthode tient compte de la théorie des groupes. Il s'agit de la méthode symétrisée S.A.P.W., qui permet d'obtenir pour chaque point \bar{k} possédant une certaine symétrie, la valeur propre et le vecteur propre correspondant à une représentation irréductible donnée⁽²⁷⁾.

2 - PROGRAMMES DE CALCUL

Afin de déterminer la structure électronique du composé YMg à structure de type CsCl, nous avons utilisé un programme A.P.W. dérivé de Loucks⁽²⁶⁾ ainsi qu'un programme symétrisé self-consistant S.A.P.W. dû à Perrot⁽³³⁾.

2-1 - Programme A.P.W.

Il est séparé en plusieurs programmes.

Le programme I part de fonctions d'onde radiales atomiques, et fournit, après résolution de l'équation de Poisson, la densité et le potentiel atomiques. Nous avons utilisé les données atomiques de Hermann et Skillman⁽²⁸⁾.

Le programme II forme le potentiel "muffin-tin" à partir des résultats du programme précédent et des données concernant les sphères A.P.W. Le paramètre de la maille cubique de YMg a été pris égal à 3,806 Å ; nous avons choisi comme rayons A.P.W. respectivement 1,545 et 1,743 Å pour le magnésium et l'yttrium, ce qui donne un rapport R_{Mg}^{APW}/R_Y^{APW} de 0,886 très voisin du rapport des rayons métalliques (0,887). Par ailleurs, les sphères APW de l'yttrium et du magnésium sont presque jointives, la somme des rayons APW valant 3,288 Å et la distance entre noyaux 3,296 Å ; elles occupent ainsi 68 % du volume de la maille primitive.

Le programme III résoud l'équation de Schrödinger radiale pour des valeurs de l allant de 1 à 12 et pour un certain nombre de valeurs d'énergie. Il fournit les dérivées logarithmiques $R_l'(S_\nu)/R_l(S_\nu)$ intervenant dans le calcul des éléments de matrice du déterminant A.P.W. sous la forme d'un développement polynomial en fonction de l'énergie E .

Le programme IV calcule les valeurs propres d'énergie par annulation du déterminant A.P.W. pour un certain nombre de vecteurs \bar{k} de la zone de Brillouin (1000 vecteurs ramenés à 56 par raison de symétrie). Dans le développement de la fonction d'onde en ondes planes, nous avons utilisé 33 vecteurs du réseau réciproque (ce qui donne un déterminant A.P.W. d'ordre 33) et testé la convergence en certains points de symétrie avec un plus grand nombre de vecteurs.

Le dernier programme calcule la densité d'états $n_{\uparrow\downarrow}(E)$ pour les deux directions de spin, et l'énergie de Fermi E_F .

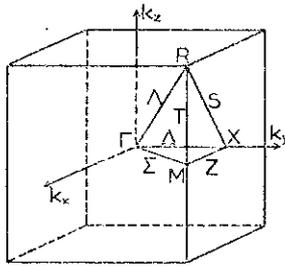
2-2 - Programme symétrisé self-consistant S.A.P.W.

Dans ce programme, nous sommes partis de paramètres légèrement différents des précédents. Nous avons choisi comme rayons A.P.W. respectivement 1,516 et 1,780 Å pour le magnésium et l'yttrium. Ces valeurs donnent ici une faible discontinuité de potentiel entre les deux sphères (de l'ordre de 3 mRy) et une densité de charges extérieures aux sphères minimale.

Nous avons obtenu les énergies et les fonctions propres correspondant aux différentes représentations irréductibles pour 64 vecteurs \bar{k} de la 1^{ère} zone de Brillouin (ramenés à 10 par raison de symétrie). A partir des fonctions propres le programme recalcule un nouveau potentiel "muffin-tin", ce qui permet d'effectuer une deuxième itération, et ainsi de suite. Nous avons effectué 5 itérations, en prenant pour la dernière 512 points dans la 1^{ère} zone de Brillouin (ramenés à 35 par symétrie), afin d'améliorer la précision sur la densité d'états. Pour accélérer la convergence, le potentiel utilisé pour la (n+1)^{ème} itération est formé de 70 % du potentiel d'entrée de la n^{ème} itération et de 30 % du potentiel calculé par celle-ci.

3 - RESULTATS

Nous avons reporté sur la figure 22 les courbes de dispersion $E_n(\bar{k})$ selon les principales directions de symétrie de la zone de Brillouin reproduite ci-après :



Première zone de Brillouin du réseau cubique.

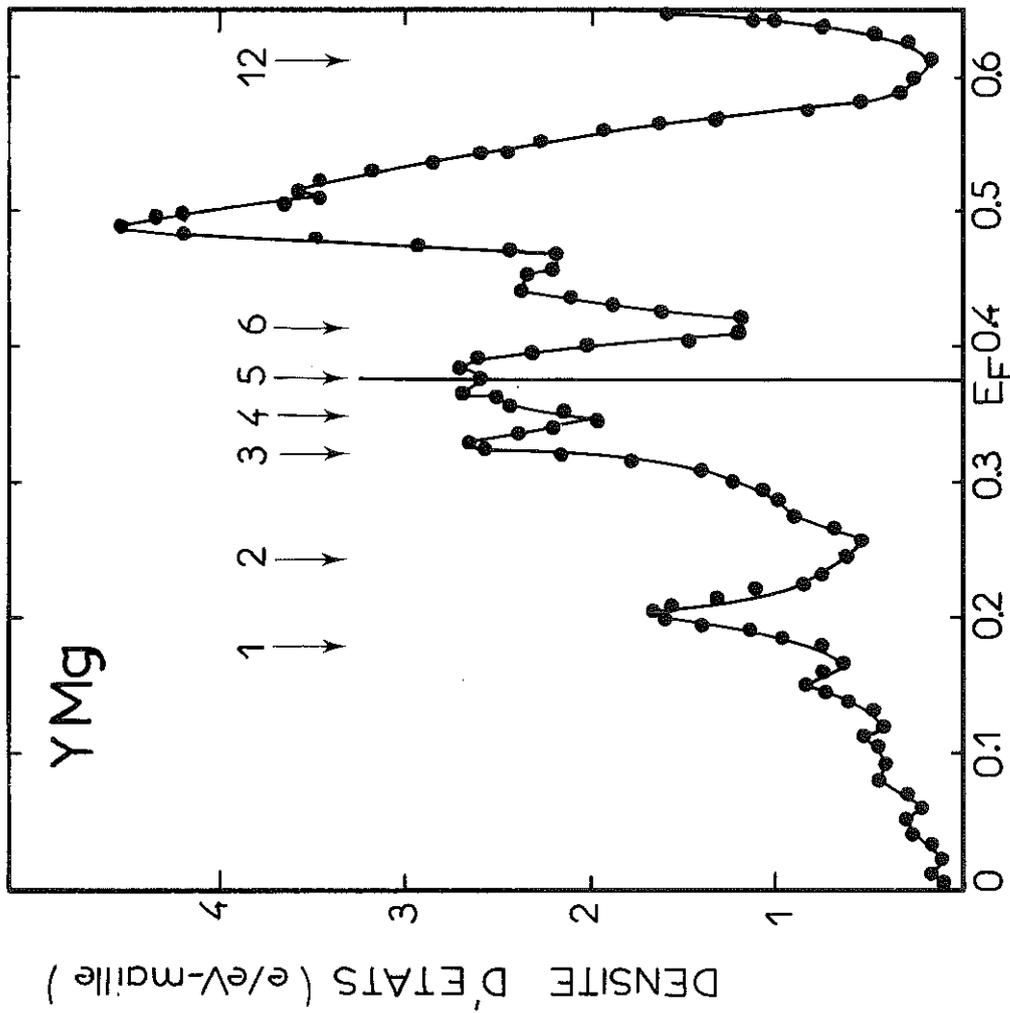
La figure (a) montre les résultats du calcul A.P.W., la figure (b) ceux du calcul S.A.P.W. Les courbes sont très voisines l'une de l'autre, sauf au voisinage du point M_5 , qui se trouve non loin de l'énergie de Fermi. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus sur YZn par Belakhovsky et al⁽²⁵⁾ ou plus récemment par Hasegawa et Kübler⁽²⁹⁾, sauf justement au niveau des points M_1 et M_5 .

Les figures 23 (a) et (b) représentent les densités d'états $n_{\uparrow\downarrow}(E)$ pour les deux directions de spin déduites des calculs A.P.W. et S.A.P.W. respectivement. On observe tout d'abord une bande parabolique (2 électrons de caractère s dominant) avec un maximum de densité d'états correspondant aux points X_1 , X_4 , et M_3 , puis une bande doublement dégénérée en Γ_{12} avec une assez forte densité d'états, correspondant à 4 électrons à caractère principal d de type e_g et dans laquelle se situe l'énergie de Fermi. Après un minimum de densité pour un nombre total d'électrons égal à 6, on trouve une bande triplement dégénérée en $\Gamma_{25'}$, où les électrons ont surtout un caractère t_{2g} (6 électrons).

Les deux calculs diffèrent légèrement quant à la densité d'états au niveau de la bande e_g . La valeur de l'énergie de Fermi, rapportée au bas de la bande, est de 0,376 Ry et 0,392 Ry pour les courbes (a) et (b), tandis que les densités d'états au niveau de Fermi $n_{\uparrow\downarrow}(E_F)$ valent respectivement 2,70 et 2,78 électrons par électron-volt et par maille.

Nous avons reporté dans le tableau 7 l'évolution au cours des itérations des énergies propres de certains points de haute symétrie. On voit ainsi que la convergence est très bonne. Nous avons partiellement étudié l'influence sur la convergence du nombre de points pris en compte dans la zone de Brillouin et du nombre de vec-

a



b

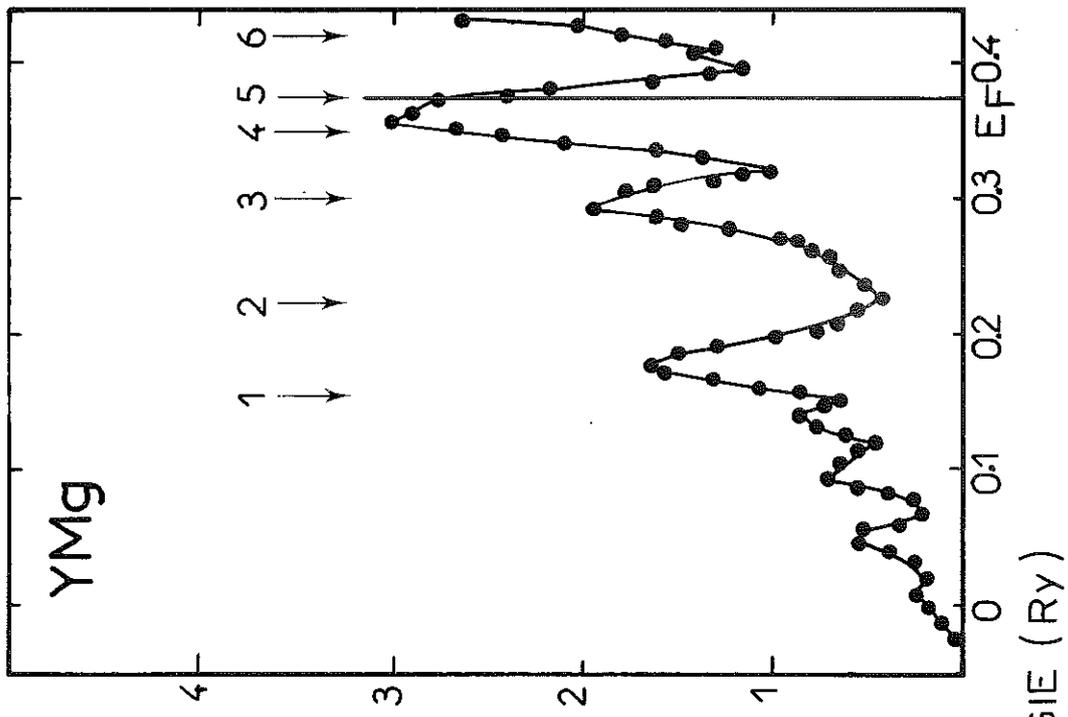


Figure 23 : Densité d'états $n_{\uparrow}(E)$ (a) et $n_{\downarrow}(E)$ (b) déduits des calculs A.P.W. (a) et S.A.P.W. (b).

teurs du réseau réciproque intervenant dans le développement en ondes planes. Il semble que les modifications correspondantes soient assez faibles et de l'ordre de quelques millirydbergs.

T A B L E A U 7

Energies propres de quelques points de la zone de Brillouin pour les différentes itérations.

Itérations		1	2	3	4	5
Energies propres (mRy)	F ₁	-23,7	-21,8	-20,8	-20	-19,3
	F ₁₂	319	333,3	336,2	337,8	338,8
	X ₄ '	165,3	164,7	164,9	165,2	165,6
	X ₁	167,4	173,4	175,3	176,6	177,5
	X ₂	360	376,5	379,7	381,5	382,5
	M ₃	173,7	177,8	178,9	179,7	180,3
	M ₁	325,4	338,4	341,4	343,1	344,3
	M ₅ '	370,1	372,3	373,2	373,9	374,4
	R ₂₅ '	261,5	270,3	272,2	273,3	274,1

Nous avons également obtenu les caractères des électrons de conduction dans les sphères A.P.W., et nous les avons comparés à ceux calculés pour le composé YZn par Belakhovsky⁽³⁰⁾ (tableau 8). On notera le fort caractère d de la bande de conduction dans la sphère de l'yttrium.

T A B L E A U 8

Caractères des électrons de conduction dans les sphères A.P.W. pour les composés YMg et YZn

Composé	YMg		YZn	
	Y	Mg	Y	Zn
Sphères A.P.W.				
caractère s	0,408	0,713	0,339	0,559
des p	0,356	0,524	0,317	0,301
électrons d	1,435	0,064	1,303	0,038
f	0,019	0,005	0,020	0,010
total dans les sphères	2,218	1,306	1,979	0,908
Total extérieur	1,476		2,113	
Energie de Fermi (Ry)	0,392		0,470	
$n_{\uparrow\downarrow}(E_F)$ (e/eV-maille)	2,70		2,35 (25)	2,0 (29)

Comparaison avec les grandeurs expérimentales

a - Susceptibilité de Pauli

La densité d'états au niveau de Fermi pour une direction de spin $n_{\uparrow}(E_F)$ est liée à la susceptibilité de Pauli χ_P par la relation :

$$\chi_P = \frac{2 \mu_B^2 n_{\uparrow}(E_F)}{1 - U n_{\uparrow}(E_F)}$$

où U est l'échange interélectronique. En négligeant ce dernier et en prenant pour $n_{\uparrow}(E_F)$ la valeur calculée ici, soit 1,35 e/eV-maille,

nous obtenons pour χ_p : $0,86 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole, valeur notablement inférieure à celle déduite de l'expérience ($1,71 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole). Le diamagnétisme de Landau étant une correction faible, nous en déduisons donc que l'échange interélectronique renforce sensiblement la susceptibilité de Pauli. Il en est de même pour le composé YZn : χ_p calculé sans échange ($0,75 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole) est nettement inférieur à notre valeur expérimentale ($1,92 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole). Des mesures de la contribution électronique à la chaleur spécifique permettraient de conclure de manière certaine.

b - Charges effectives et champ cristallin

Nous avons évalué les charges effectives Z^{eff} dans les sphères A.P.W. :

$$Z^{eff} = Z - n + \Omega d_{ext}$$

où Z est la charge du noyau, n le nombre d'électrons à l'intérieur de la sphère de volume Ω , et d_{ext} la densité moyenne d'électrons à l'extérieur des sphères. Nous avons vu au chapitre V que ces charges (respectivement 2,84 et 1,96 pour l'yttrium et le magnésium) donnaient une faible contribution au champ cristallin et que la répartition des électrons $d(e_g)$ le long des axes quaternaires - fonctions d'onde du type $(3z^2 - r^2)f(r)$ et $(x^2 - y^2)f(r)$ - conduisait à un paramètre de champ cristallin A_4 positif en accord avec l'expérience.

c - Surface de Fermi

La proximité du point M_5 , par rapport à l'énergie de Fermi entraîne une grande incertitude sur la surface de Fermi. Des mesures par effet de Haas-van Alphen, dans la mesure où il serait possible d'obtenir des cristaux de qualité suffisante, permettrait sans doute de lever cette incertitude. Nous avons tenté sans succès au cours de la première année de notre travail, d'étudier de cette manière les composés isomorphes YCu et YZn.

CONCLUSION

Les composés équiatomiques terres rares-magnésium étant isomorphes et isoélectroniques des composés terres rares-zinc, nous étions en droit d'attendre des propriétés assez voisines. L'étude des propriétés magnétiques des composés TMg avec les terres rares de la deuxième série, et de la structure ordonnée de Dy- et ErMg nous a montré que leur comportement était singulièrement plus complexe.

Les températures d'ordre sont notablement plus faibles que dans la série TZn et même que celles des TAg et TCu.

L'ordre magnétique semble résulter d'une compétition entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme, donnant naissance à des structures modulées ou antiphases.

La forte anisotropie de l'aimantation observée en champ fort nous a permis d'obtenir des informations, encore imprécises, sur les paramètres de champ cristallin dans les composés avec Dy, Ho et Er. Le terme d'ordre 4 est positif, contrairement aux données antérieures sur les séries avec rhodium, cuivre, argent et zinc, le terme d'ordre 6 gardant le même signe (négatif).

Des études sont en cours pour préciser par effet Mössbauer l'état fondamental de l'ion Dy, et par spectroscopie neutronique les différences d'énergie entre les niveaux de champ cristallin.

La structure électronique de YMg, que nous avons déterminée par la méthode des ondes planes augmentées, est analogue à celle des TZn, et montre la présence d'une bande \underline{d} de type e_g près du niveau de Fermi. La valeur théorique de $n_{\uparrow}(E_F)$, inférieure à celle déduite de la susceptibilité de Pauli, laisse supposer un échange interélectronique assez fort.

Nous envisageons de poursuivre l'étude des propriétés magnétiques des composés de la première série, celle des structures ordonnées de TbMg et HoMg par diffraction neutronique. Enfin, il serait souhaitable de confronter les résultats de calcul de bandes avec des expériences du type de Haas-van Alphen, si celles-ci s'avéraient possibles malgré la difficulté de préparation des monocristaux.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - F. GAUME-MAHN
Bull. Soc. Chim. France, 569 (1964).
- 2 - A.E. MILLER et A.H. DAANE
Trans. AIME, 230, 568 (1964).
- 3 - K.H.J. BUSCHOW
J. Less Comm. Metals, 33, 239 (1973).
- 4 - J.F. SMITH, D.M. BAILEY, D.B. NOVOTNY et J.E. DAVISON
Acta Met., 13, 889 (1965).
- 5 - K.H.J. BUSCHOW, A. OPPELT et E. DORMANN
Phys. Stat. Sol., 50, 647 (1972).
- 6 - P.W. SELWOOD
Magnetochemistry, p. 78, Interscience (1964).
- 7 - G. SHIRANE
Acta Cryst., 12, 282 (1959).
- 8 - N. NERESON, C. OLSEN et G. ARNOLD
J. Appl. Phys., 37, 4575 (1966).
- 9 - R.J. ELLIOTT
Phys. Rev., 124, 348 (1961).
- 10 - T.A. KAPLAN
Phys. Rev., 124, 329 (1961).
- 11 - D. GIGNOUX et J.C. GOMEZ-SAL
Phys. Lett., 50 A, 63 (1974).
- 12 - N. NERESON
J. Appl. Phys., 44, 4727 (1973).

- 13 - P.G. DE GENNES
C. R. Acad. Sc. Paris, 247, 1836 (1958).
- 14 - D.C. MATTIS
Theory of Magnetism, Harper and Row, p. 276.
- 15 - K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc., A65, 209 (1952).
- 16 - M.T. HUTCHINGS
Sol. St. Phys., 16, 227 (1964).
- 17 - K.R. LEA, M.J.M. LEASK et W.P. WOLF
Phys. Chem. Sol., 23, 1381 (1962).
- 18 - A.J. FREEMAN et R.E. WATSON
Magnetism, Rado et Suhl, Vol. IIa, p. 292, Academic Press (1965).
- 19 - P. MORIN, J. PIERRE, J. ROSSAT-MIGNOD, K. KNORR et W. DREXEL
Phys. Rev., 9, 4932 (1974).
- 20 - R. CHAMARD-BOIS
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, A.O. C.N.R.S. 9748 (1974).
- 21 - K.C. DAS et D.K. RAY
Sol. Stat. Commun., 8, 2025 (1970).
- 22 - J.M. DIXON et R. DUPREE
J. Phys. F., 1, 539 (1971).
- 23 - D.K. RAY
Sol. Stat. Commun., 15, 1471 (1974).
- 24 - J.C. SLATER
Phys. Rev., 51, 846 (1937).
- 25 - M. BELAKHOVSKY, J. PIERRE et D.K. RAY
Phys. Rev., B6, 939 (1972).
- 26 - T.L. LOUCKS
Augmented Plane Wave Method, Benjamin, Amsterdam (1967).
- 27 - V. HOFFSTEIN et O. MOLLER
Computer Phys. Commun., 2, 17 et 26 (1971).

- 28 - F. HERMANN et S. SKILLMAN
Atomic Structure Calculations, Prentice Hall (1963).
- 29 - A. HASEGAWA et J. KÜBLER
Z. Physik, 269, 31 (1974).
- 30 - M. BELAKHOVSKY
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, A.O. C.N.R.S. 8705 (1973).
- 31 - J.O. DIMMOCK
Sol. Stat. Phys., 26, 103 (1971), Academic Press, Londres.
- 32 - W. KOHN et L.J. SHAM
Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- 33 - F. PERROT
Thèse (C.E.A., Limeil).
- 34 - R.J. BIRGENEAU, E. BUCHER, J.P. MAÏTA, L. PASSELL, K.C. TUBERFIELD
Phys. Rev., 8, 5345 (1973).

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS</u>	3
1 - Cristallogénèse des composés Dy-, Ho- et ErMg	3
2 - Alliages polycristallins	5
3 - Cristallographie	5
<u>CHAPITRE II : PROPRIÉTÉS PARAMAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS TMg</u>	7
1 - Appareillage	7
2 - Susceptibilité de Pauli de YMg	7
3 - Composés du second groupe des terres rares	8
<u>CHAPITRE III : ÉTUDE DANS LE DOMAINE ORDONNÉ</u>	15
1 - Appareillage	15
2 - Résultats expérimentaux	15
2-1 - GdMg	15
2-2 - TbMg	17
2-3 - DyMg	20
2-4 - HoMg	20
2-5 - ErMg	23

	Pages
<u>CHAPITRE IV : EXPÉRIENCES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE</u>	27
1 - Rappels théoriques	27
2 - Etude de DyMg	29
3 - Etude de ErMg	34
<u>CONCLUSION DES CHAPITRES III ET IV : (ÉTAT ORDONNÉ)</u>	37
<u>CHAPITRE V : ÉTUDE DU CHAMP CRISTALLIN DANS LES TMg</u>	41
1 - Formalisme	41
2 - Effet d'un champ magnétique	44
3 - Evaluation des paramètres de champ cristallin	45
4 - Discussion	50
<u>CHAPITRE VI : ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DANS YMg</u> <u>PAR LA MÉTHODE A.P.W.</u>	53
1 - Méthode A.P.W.	53
2 - Programmes de calcul	57
2-1 - Programme A.P.W.	57
2-2 - Programme symétrisé self-consistant S.A.P.W.	58
3 - Résultats	58
<u>CONCLUSION</u>	65
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	67