

T0097  
1972/DS

1977.7  
(043) D.E

# THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade  
de  
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Pierre WOLFERS**

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

## SUJET

**Structures et propriétés magnétiques de  
quelques composés du système  $MX-(UX_2)_n$   
(M = métal 3d , X = S ou Se, n = 1 ou 2 ).  
De l'anisotropie et de la délocalisation  
magnétique de l'uranium**

Soutenue le 23 juin 1977 devant la commission d'Examen

MM. E.F. BERTAUT	Président
Mme G. AUBERT	} Examineurs
MM. M. BACMANN	
D. BLOCH	
D. CRIBIER	
J. PRIGENT	



Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

---

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	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
	BELORIZZY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BGLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BCNNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BCUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	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	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	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 généralé
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KCSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHEKNO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVCL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SCOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

#### PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELOLD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAÏEN Claude	Mathématiques appliquées
	BJAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	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 Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	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.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELCT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYRCT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRACSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O. R. L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)
	NEGRE Robert	Mécanique (IUT I)
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD André	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
MM	ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	SCHAERER René	Cancérologie
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRESSE DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	HODGES Christopher	Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Philippe TRAYNARD  
Vice-Président : M. Pierre-Jean LAURENT

---

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLF-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electrostatique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
PLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROUXEL Roland Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. LANDAU Ioan Automatique

.../...

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

MM. FRUCHART Robert

Directeur de Recherche

ANSARA Ibrahim

Maître de Recherche

CARRE René

Maître de Recherche

DRIOLE Jean

Maître de Recherche

MATHIEU Jean-Claude

Maître de Recherche

MUNIER Jacques

Maître de Recherche

-----

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FAMILLE



Ce travail a été poursuivi à l'Institut Laue-Langevin et au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (C.N.R.S.) sous la responsabilité de Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur du Laboratoire, qui m'a guidé de ses conseils bienveillants et auquel j'adresse le témoignage de ma plus vive reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur qu'ont bien voulu me faire Messieurs G. AUBERT, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, D. BLOCH, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, D. CRIBIER, Directeur de l'Institut Léon Brillouin, et J. PRIGENT, Professeur à l'Université de Rennes, en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens tout particulièrement à remercier Madame M. BACMANN, Messieurs G. FILLION et H. NOEL pour leur contribution aux recherches et leur collaboration efficace et amicale.

J'ai bénéficié d'une bourse de thèse à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, auquel j'exprime toute ma gratitude.

Je remercie tous mes camarades et amis de l'Institut Laue-Langevin, des Laboratoires de Cristallographie et de Magnétisme, de Diffraction Neutronique et de l'équipe ER 155, avec lesquels j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions.

Enfin, Mademoiselle C. BARGE et Madame WERY ont assuré avec beaucoup de soin et de compétence la dactylographie et l'impression de cette thèse, je les en remercie vivement.



S O M M A I R E

---

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	5
Références de l'introduction	6
<u>PARTIE A - LA SERIE MUX<sub>3</sub></u>	9
<u>CHAPITRE I - GENERALITES</u>	11
I. 1. Structures cristallines.	11
I. 2. Méthode macroscopique de Bertaut, les modes magnétiques possibles.	12
<u>CHAPITRE II - STRUCTURE ET PROPRIETES MAGNETIQUES DE CrUS<sub>3</sub></u>	17
II. 1. CrUS <sub>3</sub> - Le modèle de structure magnétique localisé.	17
II. 2. Une solution : la délocalisation du moment magnétique de l'uranium.	23
II. 3. Choix du modèle de délocalisation.	23
II. 4. Structure magnétique de CrUS <sub>3</sub> à 60 K, le modèle délocalisé.	28
II. 5. Structure magnétique à 4,2 K.	28
II. 6. Propriétés magnétiques.	32
6.1. Domaine paramagnétique,	32
6.2. Domaine ordonné,	32
6.3. Interprétation du comportement.	34
II. 7. Interprétation des résultats.	39
<u>CHAPITRE III - LA SERIE MUX<sub>3</sub></u>	43
III. 1. Pureté des composés et stoechiométries.	43
III. 2. Diffraction neutronique sur les composés VUS <sub>3</sub> , VUSe <sub>3</sub> et CrThS <sub>3</sub> .	44
III. 3. CrThS <sub>3</sub> et le magnétisme 6d.	54
III. 4. Propriétés sous champ magnétique.	61

<u>PARTIE B - LA SERIE MU<sub>2</sub>X<sub>5</sub> - ETUDE DES COMPOSES FeU<sub>2</sub>S<sub>5</sub> et CoU<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u>	69
<u>CHAPITRE IV - STRUCTURE CRISTALLINE DE LA SERIE MU<sub>2</sub>X<sub>5</sub> :</u>	
<u>LE COMPOSE CoU<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u>	71
IV. 1. Structure cristalline des composés de la série MU <sub>2</sub> X <sub>5</sub> .	71
IV. 2. Etude magnétique de CoU <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	73
2.1. Structures magnétiques de CoU <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	73
2.2. Propriétés sous champs magnétiques intenses.	77
<u>CHAPITRE V - LE COMPOSE FeU<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, STRUCTURES ET PROPRIETES</u>	
<u>MAGNETIQUES</u>	85
V. 1. Structure magnétique à 100 K de FeU <sub>2</sub> S <sub>5</sub> .	85
V. 2. Structure magnétique à 12 K.	88
V. 3. Propriétés sous champ magnétique de FeU <sub>2</sub> S <sub>5</sub> .	88
V. 4. Modèle phénoménologique de la transition à 20 K.	93
<u>PARTIE C - SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE ET LES PROPRIETES MAGNETIQUES</u>	
<u>DE L'URANIUM DANS LES CHALCOGENURES MIXTES AVEC UN METAL</u>	
<u>DE TRANSITION 3d</u>	99
<u>CHAPITRE VI - ANISOTROPIE ET CHAMP CRISTALLIN</u>	101
VI. 1. Effet d'une anisotropie infinie sur les mesures d'aimantation faites sur des échantillons pulvérulents.	101
1.1. Cas de la direction facile unique,	102
1.2. Cas des 4 axes [111] du cube comme directions faciles.	102
VI. 2. Evaluation de l'aimantation spontanée dans les monocristaux à partir de mesures sur poudre, comparaison avec les résultats de diffraction neutronique.	103
VI. 3. Origine de l'anisotropie, le champ cristallin de l'atome d'uranium.	105
VI. 4. Les parois étroites.	110

PARTIE C - (Suite)

CHAPITRE VII - DELOCALISATION DES MOMENTS MAGNETIQUES  
ET STRUCTURE ELECTRONIQUE

- VII. 1. Etude comparative des structures magnétiques  
du système  $MX_n(UX_2)_n$  ; les délocalisations 5f et 6d. 117
- VII. 2. La bande 6d et le rééquilibrage des valences métalliques. 121

REFERENCES DES PARTIES A, B et C

123

CONCLUSION

127

Références de la conclusion

130

ANNEXE SUR LES METHODES EXPERIMENTALES EN DIFFRACTION DE NEUTRONS SUR POUDRE

133

1. - L'avènement des multidétecteurs.

133

2. - Défauts propres aux multidétecteurs actuels.

140

3. - Le facteur de Lorentz et l'aberration aux petits angles.

141

4. - Exemple : Etude de la réaction chimique  $2H-TaS_2 + ND_3 \rightarrow 2H-TaS_2ND_3$

145

Références de la partie expérimentale

146



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

---

Les métaux actinides et leurs composés présentent une grande variété de propriétés inhabituelles, et encore mal expliquées à ce jour. Aussi n'est-il pas surprenant qu'ils soient devenus un sujet d'un grand intérêt pour le théoricien.

Du point de vue des propriétés magnétiques, un des sujets les plus discutés ces dernières années est l'évolution de la délocalisation des électrons 5f tenus pour seuls responsables du magnétisme de ces éléments. La raison invoquée de cette délocalisation particulièrement importante est que l'écrantage de la charge du noyau est plus important dans le cas des actinides, du fait du caractère relativiste prononcé des électrons du coeur. Cette délocalisation a été l'objet d'études expérimentales, basées soit sur l'évolution de l'encombrement stérique de l'atome d'actinide pour de nombreux composés {1} (une contraction analogue à celle des terres rares n'a lieu que pour les éléments au-delà du plutonium), soit sur l'étude de la densité de moment magnétique par diffraction neutronique. Cette dernière approche, qui utilise la technique des neutrons polarisés sur monocristal, a été menée à bien par Wedgwood sur le composé US {2}. Ce dernier composé, de même que ses homologues de formule  $A_nX$ , est du type structural NaCl, dans lequel l'environnement de l'actinide a la pleine symétrie du cube. On peut prédire que, dans une telle symétrie, une délocalisation importante n'a que très peu de chance d'être observée. En effet, étant donné le nombre important de directions équivalentes, l'écart à une répartition sphérique de la densité électronique 5f ne peut être notable, tandis qu'un environnement de symétrie uniaxiale peut "ovaliser" très sensiblement la répartition spatiale des électrons 5f (l'extension obtenue selon un axe pouvant être accompagnée d'une contraction dans le plan perpendiculaire).

Une autre propriété remarquable de maints composés d'actinide est l'anisotropie magnétocristalline extrêmement élevée qu'ils présentent. Dans ce contexte aussi, la présence de plusieurs directions de facile aimantation complique singulièrement l'interprétation des mesures magnétostatiques.

C'est pour ces différentes raisons que nous avons été amenés à porter notre intérêt sur une nouvelle famille de composés, présentant entre eux de grandes analogies structurales, et synthétisés pour la première fois par H. Noël {3} . Ce sont les composés du système MX,  $(UX_2)_n$  où M est un métal de transition 3d, X un chalcogène et avec n égal à 1 ou 2. Ici, l'Uranium est situé au centre d'un prisme droit à base triangulaire et possède une symétrie relativement basse (m).

L'étude de la délocalisation et de l'anisotropie de ces composés (qui se présentent sous forme pulvérulente ou sous forme de monocristaux très petits) n'a pu être menée à bien qu'en disposant d'instruments tout à fait remarquables : l'instrument D1B (multidécteur) de l'Institut Max Von Laue - Paul Langevin, et de champs magnétiques statiques (bobines de Bitter) parmi les plus intenses d'Europe (jusqu'à 15 Teslas) au Service National des Champs Intenses .

La plus inattendue des conséquences de ce travail aura été d'attirer l'attention sur le rôle des électrons 6d, qui, comme nous allons le voir, peut être important dans le magnétisme des composés d'Uranium, et, plus généralement, d'actinides.

{1} DAMIEN D., Thèse Doctorat es-sciences, Université de Clermont-Ferrand II (1976)

{2} WEDGWOOD F.A., J. Phys. C Solid St. Phys. 5, 2427 (1972)

{3} NOEL H., PADIOU J., et PRIGENT J., C.R. Hebd. Scéan. Acad. Sci. C 280, 123 (1975)





PARTIE A

LA SERIE  $MUX_3$

Etude des composés  $CrUs_3$ ,  $VUs_3$ ,  $CrUSe_3$  et  $VUSe_3$

$CrUs_3$ ,  $VUs_3$ ,  $CrUSe_3$  et  $VUSe_3$  appartiennent à une famille de composés isotypes dont la structure cristalline est très proche de celle de la cémentite  $Fe_3C$  {1,2,3}. Les structures magnétiques ont été déterminées par diffraction de neutrons. Les atomes de métal de transition 3d et d'uranium sont tous deux porteurs de moments magnétiques et une forte délocalisation uniaxiale du moment de l'uranium est mise en évidence. Les comportements magnétiques sous champs des quatre composés sont similaires. Ils sont caractérisés par une forte anisotropie magnétocristalline qui peut être associée au type de structures trouvées.



GENERALITESI. 1. STRUCTURES CRISTALLINES

$\text{CrUs}_3$  est le seul composé de cette famille dont nous ayons des monocristaux. Aussi la structure cristalline de ces composés a-t-elle été déterminée pour  $\text{CrUs}_3$  aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles NONIUS à Rennes par H. NOEL [4]. Pour les autres composés, nous avons vérifié que les paramètres atomiques obtenus pour  $\text{CrUs}_3$  étaient en bon accord avec les quelques intensités mesurables par la technique des poudres aux neutrons dans l'état paramagnétique (le nombre d'intensités observées n'est pas assez important pour raffiner de quelque manière que ce soit les différents paramètres de position des atomes, seuls les facteurs d'échelles et de température isotropes ont pu être estimés).

Ces composés cristallisent dans le système orthorhombique, groupe Pnam ( $D_{2h}^{16}$ ), avec les paramètres de maille regroupés dans le tableau I et quatre unités moléculaires  $\text{MUX}_3$  par maille [5].

TABLEAU I

Mailles cristallines des composés du type "cémentite"

Maille en Ångstrom

Composés	a	b	c
$\text{VUs}_3$	6,974	6,124	9,001
$\text{CrUs}_3$	7,163	6,095	8,851
$\text{CoUs}_3$	6,990	5,914	8,625
$\text{VUSe}_3$	7,278	6,380	9,405
$\text{CrUSe}_3$	7,484	6,382	9,274
$\text{CoUSe}_3$	7,338	6,229	9,063

La répartition des atomes de la maille est rappelée dans le tableau II.

TABLEAU II  
Paramètres de positions atomiques de CrUS<sub>3</sub>

ATOME	Site	X	Y	Z	symétrie
Cr	4a	0	0	0	$\bar{1}$
U	4c	0,3829	0,0518	1/4	m
S <sub>I</sub>	4c	0,0422	0,8594	1/4	m
S <sub>II</sub>	8d	0,3285	0,8320	0,5590	1

L'arrangement uranium-soufre US<sub>3</sub> a la structure de la cémentite Fe<sub>3</sub>C où l'uranium occupe le site du carbone et le soufre celui du fer. Les atomes d'uranium ont six atomes de soufre pour premiers voisins formant un prisme droit à base triangulaire ; ces prismes s'organisent en chaînes qui se développent selon la direction a. Les atomes de chrome sont sur un site octaédrique, non occupé dans la cémentite (Fig. 1). Les octaèdres contenant les atomes de chrome sont joints par leurs sommets et forment des nappes centrées aux cotes  $z = 0$  et  $z = 1/2$ . Ces nappes d'octaèdres sont séparées les unes des autres par des nappes de prismes. Ces dernières sont constituées des chaînes de prismes déjà décrites, faites alternativement de prismes droits contenant les atomes d'uranium et de prismes obliques vides. La figure 2 montre cet assemblage.

#### I. 2. METHODE MACROSCOPIQUE DE BERTAUT {6}, LES MODES MAGNETIQUES POSSIBLES

En partant des éléments générateurs  $2_{1x}$ ,  $2_{1y}$  et  $\bar{1}$  pour un vecteur de propagation nul  $\vec{k} = 0$ , en appliquant la méthode d'Olbrychski, on obtient les huit représentations irréductibles du groupe d'espace Pnam ; elles sont de dimension 1, ce qui traduit le fait que le groupe ponctuel mmm est abélien. L'application de l'opérateur de projection sur les fonctions de point  $\vec{M}_M$  (moment de l'atome de transition 3d) et  $\vec{M}_U$  (moment de l'atome d'uranium) fournit directement les vecteurs de base de chaque représentation. ./.

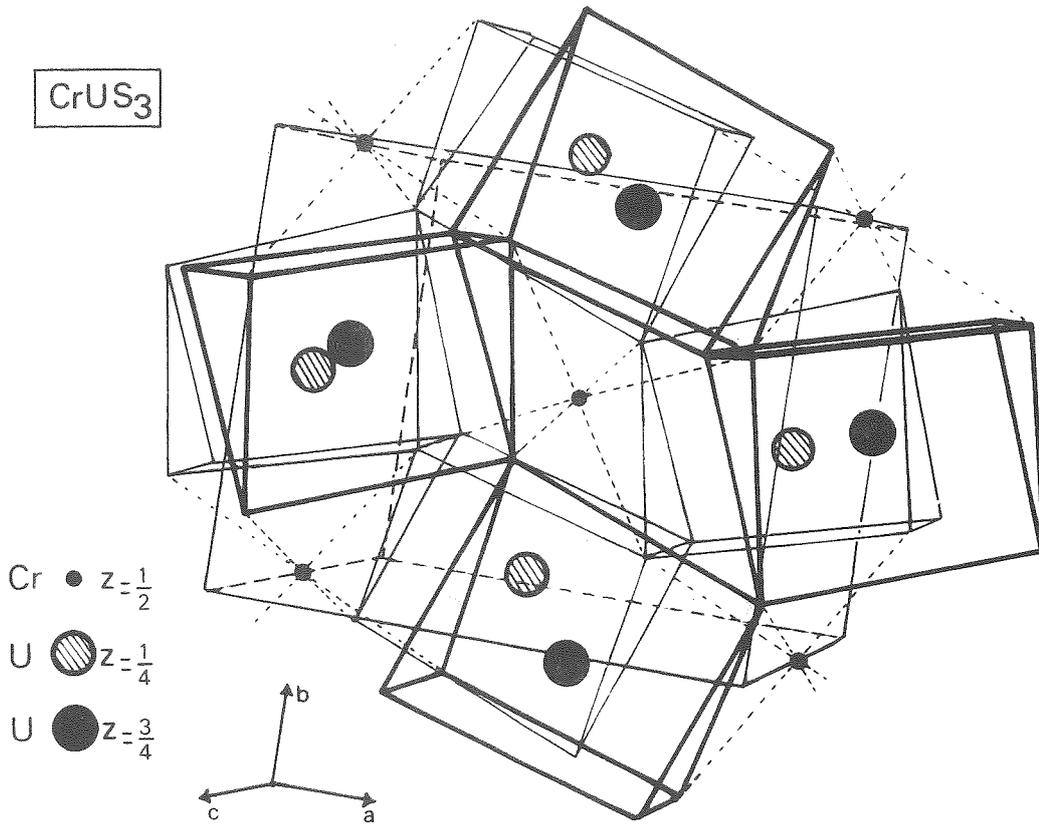
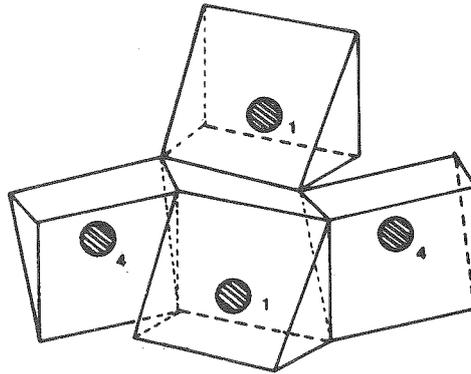


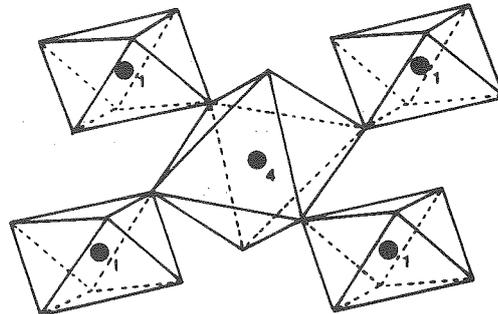
Figure 1.-

Vue en perspective de la structure cristalline de CrUS<sub>3</sub> montrant les nappes de prismes d'atomes de soufre.

MUX<sub>3</sub>



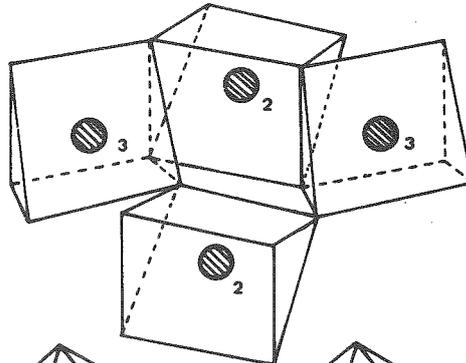
$$z = \frac{1}{4}$$



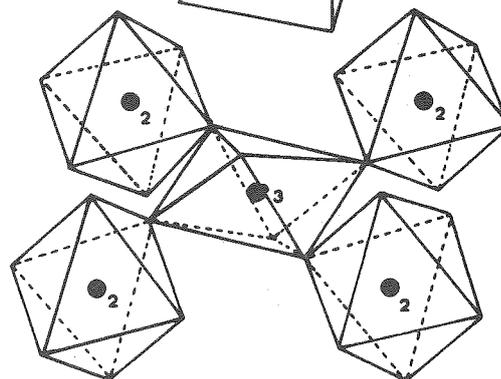
$$z = 0$$

● U

● M



$$z = -\frac{1}{4}$$



$$z = -\frac{1}{2}$$

Figure 2.-

Vue en "éclaté" de la structure MUX<sub>3</sub> montrant la succession des nappes de prismes et d'octaèdres.

En prenant les notations :

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

$$\vec{C} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 - \vec{M}_3 - \vec{M}_4 \quad \text{et} \quad \vec{A} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 - \vec{M}_3 + \vec{M}_4 ;$$

et en adoptant la numérotation des sites atomiques de chaque position telle qu'elle est précisée dans le tableau III, on obtient les modes compatibles selon les trois axes cristallins pour chacune des huit représentations (tableau Iv).

TABLEAU III

Numérotation adoptée pour les atomes U et M

Numéros	U			M		
	x	y	z	x	y	z
1	x	y	1/4	0	0	0
2	-x	-y	3/4	0	0	1/2
3	1/2-x	1/2+y	3/4	1/2	1/2	1/2
4	1/2+x	1/2-y	1/4	1/2	1/2	0

TABLEAU IV

Représentations irréductibles et vecteurs de base relatifs aux positions 4a et 4c

Représentation de Pnam	Eléments générateurs			Vecteurs de bases					
	$2_1x$	$2_1y$	$\bar{1}$	Site 4a (M)			Site 4c (U)		
				X	Y	Z	X	Y	Z
$\Gamma_1^+$	1	1	1	G <sub>x</sub>	A <sub>y</sub>	C <sub>z</sub>	-	-	C <sub>z</sub>
$\Gamma_2^+$	1	-1	1	F <sub>x</sub>	C <sub>y</sub>	A <sub>z</sub>	F <sub>x</sub>	C <sub>y</sub>	-
$\Gamma_3^+$	-1	1	1	C <sub>x</sub>	F <sub>y</sub>	G <sub>z</sub>	C <sub>x</sub>	F <sub>y</sub>	-
$\Gamma_4^+$	-1	-1	1	A <sub>x</sub>	G <sub>y</sub>	F <sub>z</sub>	-	-	F <sub>z</sub>
$\Gamma_1^-$	1	1	-1	-	-	-	A <sub>x</sub>	G <sub>y</sub>	-
$\Gamma_2^-$	1	-1	-1	-	-	-	-	-	G <sub>z</sub>
$\Gamma_3^-$	-1	1	-1	-	-	-	-	-	A <sub>z</sub>
$\Gamma_4^-$	-1	-1	-1	-	-	-	G <sub>x</sub>	A <sub>y</sub>	-

Chaque ligne de ce tableau indique les modes magnétiques pouvant coexister sans altérer la symétrie Pnam.



STRUCTURES ET PROPRIETES MAGNETIQUES DE CrUS<sub>3</sub> {7}

II. 1. CrUS<sub>3</sub> - LE MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE LOCALISE

Des mesures préliminaires d'aimantation faites par H. NOEL ont montré l'existence d'une température de Curie aux environs de 100 K. Un grand nombre de diffractogrammes neutroniques faits à différentes températures entre 300 K et 4,2 K confirme l'existence d'un point d'ordre unique entre 105 et 120 K. Des diagrammes à haute résolution, aux températures de 120, 60 et 4,2 K (figure 3), ont été réalisés à l'aide du multicompteur D1B de l'Institut Laue-Langevin {8}. Leur examen nous a permis d'évaluer les intensités magnétiques avec une très bonne précision.

Leurs valeurs obtenues par la méthode des trapèzes, corrigées du facteur de Lorentz et normalisées à l'échelle des carrés des facteurs de structure, sont reportées dans le tableau V. L'atome d'uranium a été affecté du facteur de forme expérimental déterminé par Wedgwood lors de l'étude de US {9} et l'atome de chrome, de celui calculé par Freeman et Watson pour Cr<sup>2+</sup> {10}. Parmi les huit représentations irréductibles de P<sub>nm</sub> (tableau IV), seules  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_2^+$  et  $\Gamma_3^+$  autorisent le ferromagnétisme observé, aussi les cinq autres représentations sont-elles à exclure. La première réflexion magnétique observée est la raie (010), son facteur de structure est :

$$\vec{F}(010) = \vec{C}_{xz}(\text{Cr}) + 0,949 \cdot \vec{C}_{xz}(\text{U})$$

Parmi les trois représentations retenues, seule  $\Gamma_3^+$  permet d'observer cette réflexion avec un mode  $C_x$  ( $C_z$  est associé à la  $\Gamma_1^+$  déjà rejetée). Cette représentation  $\Gamma_3^+$  est associée aux couplages de modes  $C_x$  (++--),  $F_y$  (++++),  $G_z$  (+--+), pour l'atome de chrome et  $C_x$  et  $F_y$  seulement pour l'atome d'uranium. Le groupe de Shubnikov (groupe de symétrie magnétique) est alors Pn'am'.

./.

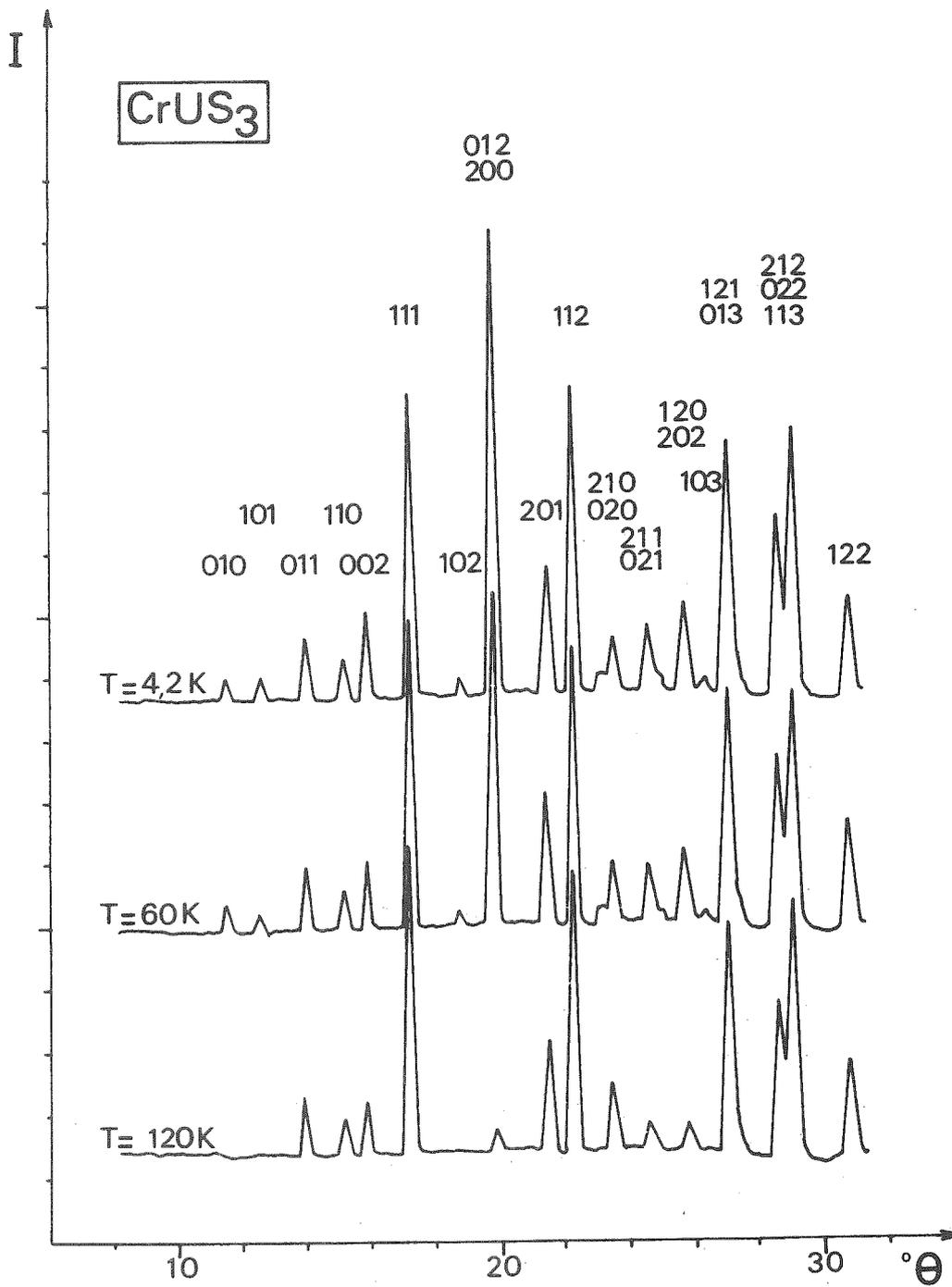


Figure 3.-

Diagrammes de diffraction neutronique de CrUS<sub>3</sub> à T = 4,2 K ,  
60 K et 120 K.

TABLEAU V

CrUS<sub>3</sub> - Intensité mesurée à T = 120, 60 et 4,2 K

h k l	120 K	60 K	4,2 K
0 1 0	-	0,79	0,49
1 0 1	-	0,86	1,02
0 1 1	3,55	3,87	3,81
1 1 0	2,19	2,91	3,05
0 0 2	4,87	5,94	7,48
1 1 1	31,66	31,08	31,32
1 0 2	-	1,48	1,76
0 1 2	2,94	41,09	58,74
2 0 0	17,72	22,21	22,50
2 0 1	17,72	22,21	22,50
1 1 2	48,73	49,31	50,36
2 1 0	12,15	16,72	18,49
0 2 0	12,15	16,72	18,49
2 1 1	7,77	12,52	16,54
0 2 1	7,77	12,52	16,54
1 2 0	3,63	23,41	28,43
2 0 2	3,63	23,41	28,43
1 0 3	-	0,84	2,00
1 2 1	72,27	77,64	80,59
0 1 3	72,27	77,64	80,59
2 1 2	140,83	145,99	152,64
0 2 2	140,83	145,99	152,64
1 1 3	43,06	49,59	46,21
1 2 2	43,06	49,59	46,21

Ces considérations et un affinement de structure magnétique (méthode du Gradient-Simplex [11]) conduisent à un modèle où l'atome de chrome aligne son moment selon l'axe Ox (mode Cx seul), l'atome d'uranium ayant alors un arrangement du type CxFy (figure 4). Ce modèle décrit dans le tableau VI reflète bien l'aspect général du diagramme de diffraction à 60 K, mais l'accord n'est pas satisfaisant pour les réflexions (101), (201) et (103) (tableau VII). Ceci se traduit par un résidu pondéré R = 31% calculé à partir de la formule :

$$R = \frac{\sum_i P_i (I_{obs,i} - I_{cal,i})}{\sum_i P_i I_{obs,i}} \quad \text{avec } P_i = cte/\sigma_i^2$$

où  $\sigma_i$  est l'écart quadratique moyen de la raie i.

TABLEAU VI

CrUs<sub>3</sub> - Caractéristiques du modèle localisé à 60K

Site	composantes en $\mu_B$ selon X    selon Y		Module en $\mu_B$	Angle ( $\vec{a}, \vec{M}$ )	Résultante ferromagnétique en $\mu_B$
Cr	-2,08		2,08	180°	-
U	1,41	0,68	1,57	25°9	0,68

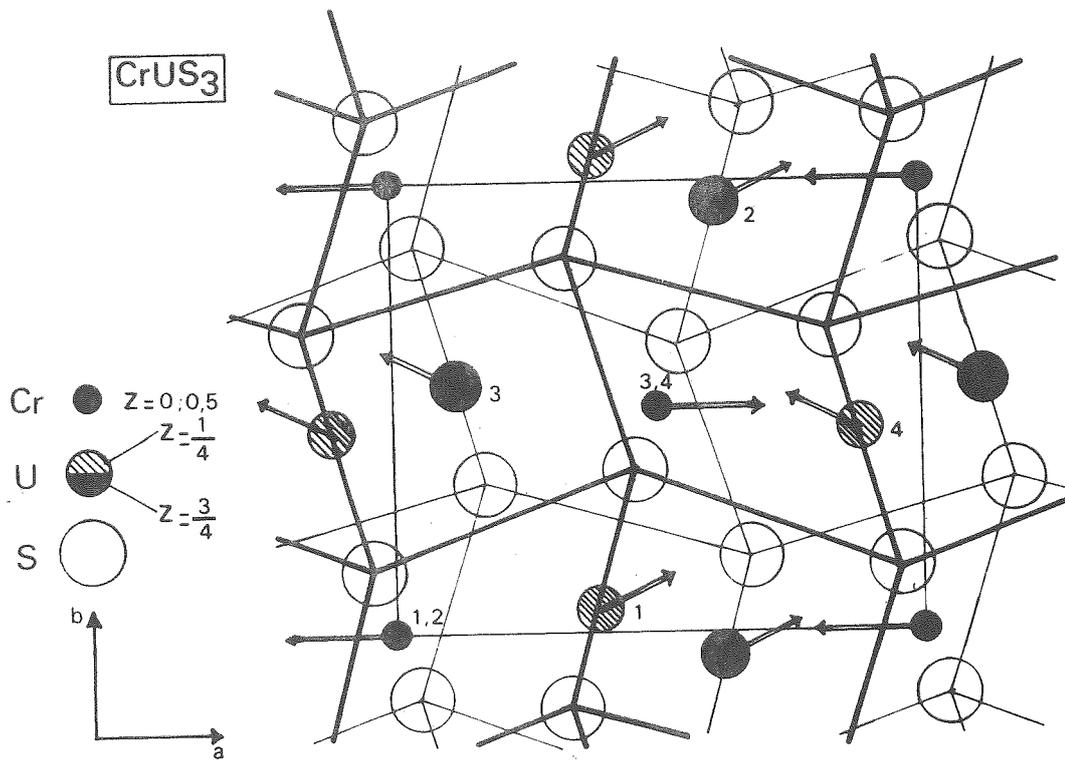


Figure 4.-

Structure magnétique de CrUS<sub>3</sub> à 60 K ; le modèle localisé.

TABLEAU VII

CrUS<sub>3</sub> - Intensités observées et calculées (modèle localisé)  
à 60K

h k l	I <sub>obs</sub>	I <sub>cal.</sub>	$\sigma$	Poids (*)
0 1 0	0,80	0,91	0,09	10
1 0 1	0,86	1,50	0,11	10
0 1 1	0,31	0,06	0,74	0,93
1 1 0	0,29	0,03	0,37	0,81
0 0 2	1,07	0,92	0,84	0,72
1 1 1	0,93 <sup>**</sup>	2,26	1,86	0,15
1 0 2	1,48	1,71	0,23	10
0 1 2 )	38,14	36,40	1,63	0,19
2 0 0 )				
2 0 1	4,49	1,63	2,18	0,107
1 1 2	1,49 <sup>**</sup>	1,19	2,97	0,057
2 1 0 )	4,57	3,39	3,08	0,053
0 2 0 )				
2 1 1 )	4,75	6,40	2,67	0,071
0 2 1 )				
1 2 0 )	19,79	15,40	2,13	0,111
2 0 2 )				
1 0 3	0,84	2,37	0,65	1,208
1 2 1 )	5,37	4,13	5,29	0,018
0 1 3 )				
2 1 2 )	5,16	9,99	8,03	0,008
0 2 2 )				
1 1 3 )				
1 2 2	6,53	3,53	4,59	0,024

(\*) La pondération est telle que  $P = c/\sigma^2$  (où  $\sigma$  est l'écart quadratique moyen) avec  $c : 0,5058$  avec  $P = 10$  comme maximum si  $c/\sigma^2 > 10$ .

(\*\*) Intensités mesurées nulles ramenées à la valeur  $\sigma/2$

./.

Il s'est avéré impossible d'améliorer l'accord par affinement de simples arrangements de moments magnétiques centrés sur les positions atomiques, que ce soit celles des deux métaux magnétiques (Cr et U) ou sur les sites des atomes de soufre. En règle générale, les premières réflexions (010), (101), (011) et (110) semblent être observées trop faibles par rapport à la très grande raie magnétique (012) pour tous les modèles que nous avons envisagés jusqu'ici.

## II. 2. UNE SOLUTION : LA DELOCALISATION DU MOMENT MAGNETIQUE DE L'URANIUM

---

Pour mieux comprendre le mauvais accord du modèle ci-dessus décrit (modèle localisé à 60K), nous avons construit la fonction de Patterson à partir des réflexions (010), (101), (011), (110), (002), (111), (102), (012), (201) et (112) ; le partage du paquet (012) + (200) étant possible et la raie (200) étant pratiquement nulle (pour la partie magnétique), nous l'avons négligée. La section à la cote  $z = 1/4$  de la fonction de Patterson (figure 5) présente les maximums correspondant aux corrélations chrome-uranium ; ceux-ci sont allongés selon une direction proche de  $\vec{a}$ . Cela peut être interprété comme la conséquence d'une délocalisation selon les axes des prismes de coordination dans lesquels sont situés les atomes d'uranium. En effet, cette direction justifie au mieux l'aspect de la section à la cote  $z = 1/4$  de la fonction de Patterson, telle que nous l'avons obtenue. L'aspect de cette Patterson, seulement faiblement modulée selon la direction  $\vec{a}$ , ne doit pas surprendre, il est la conséquence directe de la petitesse relative des réflexions à indice  $h$  non nul devant la raie (012), la seule qui soit importante. D'après l'étendue des maximums de la fonction de Patterson, on peut évaluer la portée de la délocalisation des moments magnétiques aux alentours de  $2 \text{ \AA}$ , compte tenu du fait que le moment magnétique du chrome ne saurait être ponctuel.

## II. 3. CHOIX DU MODELE DE DELOCALISATION

---

Pour décrire par un modèle simple une délocalisation uniaxiale comme celle que nous pensons pouvoir déduire de notre fonction de Patterson, plusieurs méthodes sont envisageables.

./.

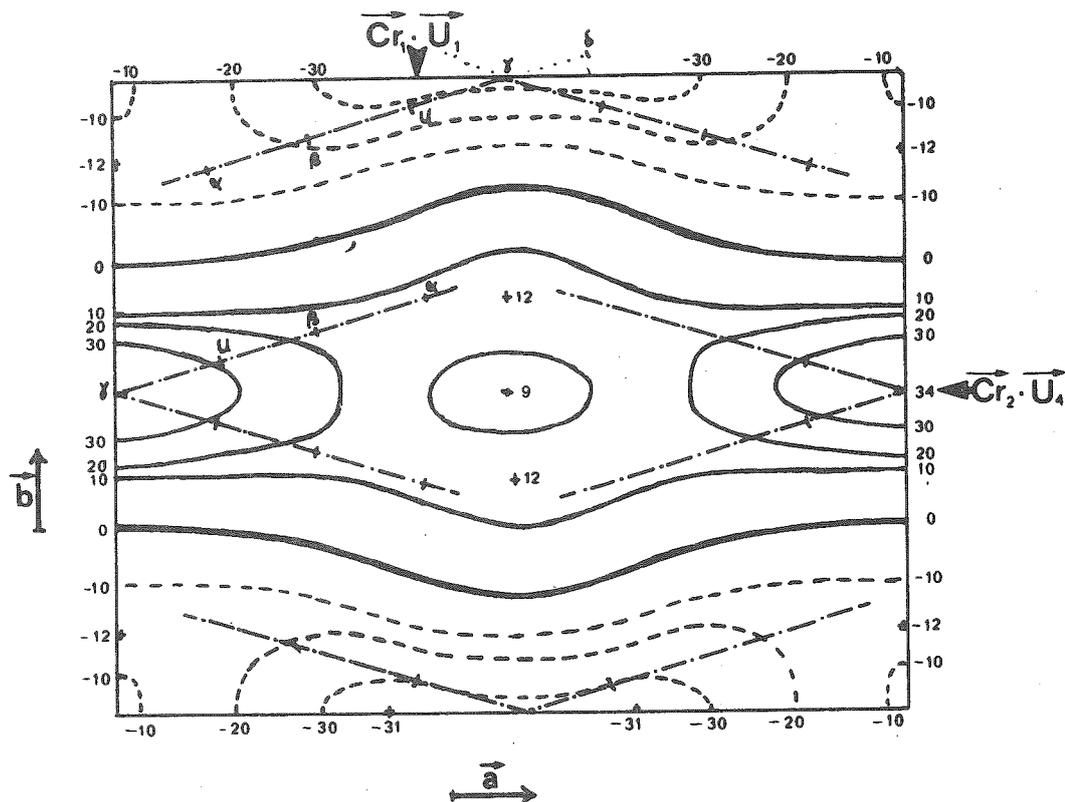


Figure 5.-

$\text{CrUS}_3$  - Section de Patterson  $P(x, y, 1/4)$ .  
En tirets, les courbes de niveau à cotes négatives,  
en traits pleins, celles à cotes positives,  
et en pointillés et tirets les directions des axes des prismes.

Un facteur de forme anisotrope (dépendant de  $\vec{h}$  et non seulement de son module) peut rendre compte d'une délocalisation, mais la mise en oeuvre de cette méthode est délicate car il faut choisir une fonction qui soit suffisamment générale sans introduire plus de paramètres que l'on ne peut en déterminer avec les données de diffraction de neutrons dont on dispose ; il est d'autre part plus direct de déterminer la densité de moment elle-même plutôt que sa transformée de Fourier. Avant d'examiner cette dernière possibilité (dans l'espace direct), on peut envisager une seconde méthode qui consiste en la détermination de la fonction d'onde des électrons porteurs de moments ; en effet, le facteur de forme est relié à la fonction d'onde par la formule :

$$f(\vec{h}) = \langle \Psi | \exp(i\vec{h} \cdot \vec{r}) | \Psi \rangle$$

avec  $|\Psi\rangle = \sum_j \lambda_j |\Psi_j\rangle$  ou les  $\lambda_j$  sont des constantes et les  $|\Psi_j\rangle$  des fonctions d'onde atomiques.

Dans notre cas, la fonction  $|\Psi\rangle$  ne peut être qu'une fonction d'onde moléculaire, la portée de la délocalisation étant de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques uranium-soufre. Aussi les différentes fonctions d'onde  $|\Psi_j\rangle$  à faire intervenir sont-elles les fonctions d'onde de caractères 5f et 6d pour l'atome d'uranium et 3s et 3p pour les atomes de soufre. Si l'on ajoute qu'il y a deux sites non-équivalents pour les atomes de soufre, on voit tout de suite que le problème est insoluble avec seulement 19 raies de diffraction. Cela nous amène à développer une troisième méthode.

La diffraction des neutrons par les moments magnétiques est due à l'interaction du moment magnétique du neutron avec le champ magnétique créé par les moments magnétiques électroniques. On peut donc relier directement les intensités magnétiques à la carte de densité de moment dans le cristal. Pour représenter une configuration de densité de moment magnétique allongée selon un axe donné, un moyen simple est de la remplacer par une suite ordonnée de centres de distribution de moment de symétrie sphérique régulièrement espacés le long de cet axe. Ces centres simulent d'autant mieux la densité du moment réelle qu'ils sont plus serrés le long de l'axe. Si l'on choisit une distribution gaussienne, on doit prendre la largeur à mi-hauteur égale à la distance entre deux centres de moment successifs afin d'assurer un bon recouvrement et donc une modulation artificielle aussi faible que possible de la densité de moment résultante. ./.

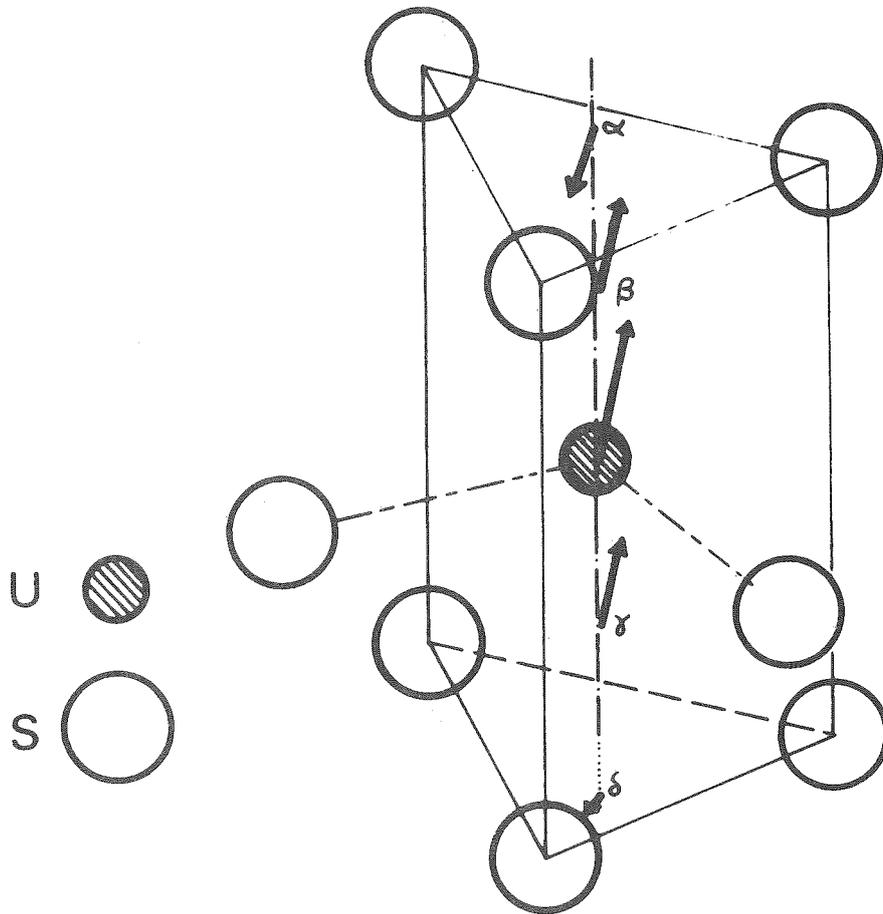


Figure 6.-

Prisme de coordination de l'uranium dans  $\text{CrUS}_3$  montrant les sites  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Les moments magnétiques sont représentés en tenant compte de la perspective.

Cette méthode présente en outre l'avantage important de permettre l'utilisation des programmes existants, chaque centre de moment étant alors décrit comme un atome purement magnétique. C'est ainsi que nous avons procédé.

Les raies magnétiques n'ont pu être mesurées au-delà de  $k_{\max} = 2 \sin \theta / \lambda = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui assure une résolution de la carte de densité de moment  $e = 1/k_{\max} = 2,27 \text{ \AA}$ . Cette résolution  $e$  représente la plus petite distance qui peut séparer deux maximums de la densité tandis que sa moitié,  $e/2$ , représente la plus petite distance pouvant séparer un maximum d'un minimum. Avec  $e/2 \approx 1,14 \text{ \AA}$  (bien en-dessous des  $2 \text{ \AA}$  de part et d'autre de l'atome d'uranium), on a la distance maximum qui peut séparer deux centres de moment successifs et l'inverse de la largeur à mi-hauteur du facteur de forme à leur attribuer (celui-ci sera gaussien pour une densité gaussienne). Pour la distance entre deux centres nous avons choisi la valeur de  $1 \text{ \AA}$  et pour le facteur de forme une gaussienne de largeur à mi-hauteur de  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour décrire une configuration de densité de moment magnétique s'étendant sur  $2 \text{ \AA}$  de part et d'autre de l'atome d'uranium, cinq centres de moment sont nécessaires. Ceux-ci, nommés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $U$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont régulièrement distribués, dans cet ordre, sur l'axe du prisme droit d'atome de soufre, le centre  $U$  étant fixé sur l'atome d'uranium.

Les coordonnées dans la maille de ces centres de moment sont regroupées dans le tableau VIII et la figure 6 représente l'atome d'uranium avec les sites supplémentaires  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et les huit atomes de soufre formant son entourage.

TABLEAU VIII

Coordonnées des sites  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $U$

Site	X	Y	Z
$\alpha$	0,16	0,16	1/4
$\beta$	0,27	0,10	1/4
$U$	0,38	0,05	1/4
$\gamma$	0,49	0,00	1/4
$\delta$	0,60	-0,06	1/4

## II. 4. STRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{CrUS}_3$ à 60 K - LE MODELE DELOCALISE

---

Avec le modèle ci-dessus décrit, en gardant les mêmes relations de symétrie (groupe de Shubnikov Pn'am'), l'affinement conduit alors à un résidu de 5,9% correspondant au modèle décrit sur la figure 7 et aux valeurs numériques des tableaux IX et X. Le moment magnétique de l'atome d'uranium (site U) fait un angle de  $36,5^\circ$  avec l'axe Ox (axe cristallographique  $\vec{a}$ ). La valeur du moment pour l'ensemble des sites U,  $\beta$  et  $\gamma$  est de  $1,88 \mu_B$ . Les moments magnétiques de ces trois sites ont été maintenus parallèles dans le souci de limiter le nombre de paramètres tandis que les sites extrêmes  $\alpha$  et  $\delta$  ont laissés indépendants. Le site  $\alpha$ , qui est le plus proche des atomes de chrome, forme approximativement un sous-réseau ferromagnétique dont la contribution est opposée à la résultante des moments des sites  $\beta$ , U et  $\gamma$ . Le site  $\delta$  semble être du même type que le site  $\alpha$ , bien que sa contribution soit trop faible pour être significative. Tout ceci ramène le moment ferromagnétique par formule chimique  $\text{CrUS}_3$  à  $0,46 \pm 0,1 \mu_B$ .

La configuration magnétique des atomes de chrome n'est pas modifiée par la délocalisation introduite au niveau des atomes d'uranium.

## II. 5. STRUCTURE MAGNETIQUE à 4,2K

---

En partant de la structure ci-dessus décrite, un affinement fait avec les intensités magnétiques à 4,2 K conduit à une structure très voisine. Le résidu pondéré R vaut alors 8,3% avec les valeurs reportées dans les tableaux IX et X. Entre 60 et 4,2 K nous remarquons une nette augmentation de la résultante ferromagnétique qui passe de  $0,46 \mu_B$  (60 K) à  $0,92 \mu_B$  (4,2 K) par formule. De plus, l'évolution des moments des sites  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  (tableau IX) suggère un renforcement de la délocalisation lorsque la température décroît.

Cette évolution ne peut cependant être précisée davantage, compte tenu des incertitudes inhérentes au modèle utilisé. Il n'est pas possible, en effet, avec le nombre restreint d'observations actuellement disponibles, d'attribuer des valeurs significatives aux paramètres supplémentaires qu'il serait nécessaire d'introduire pour mieux rendre compte d'une large délocalisation.

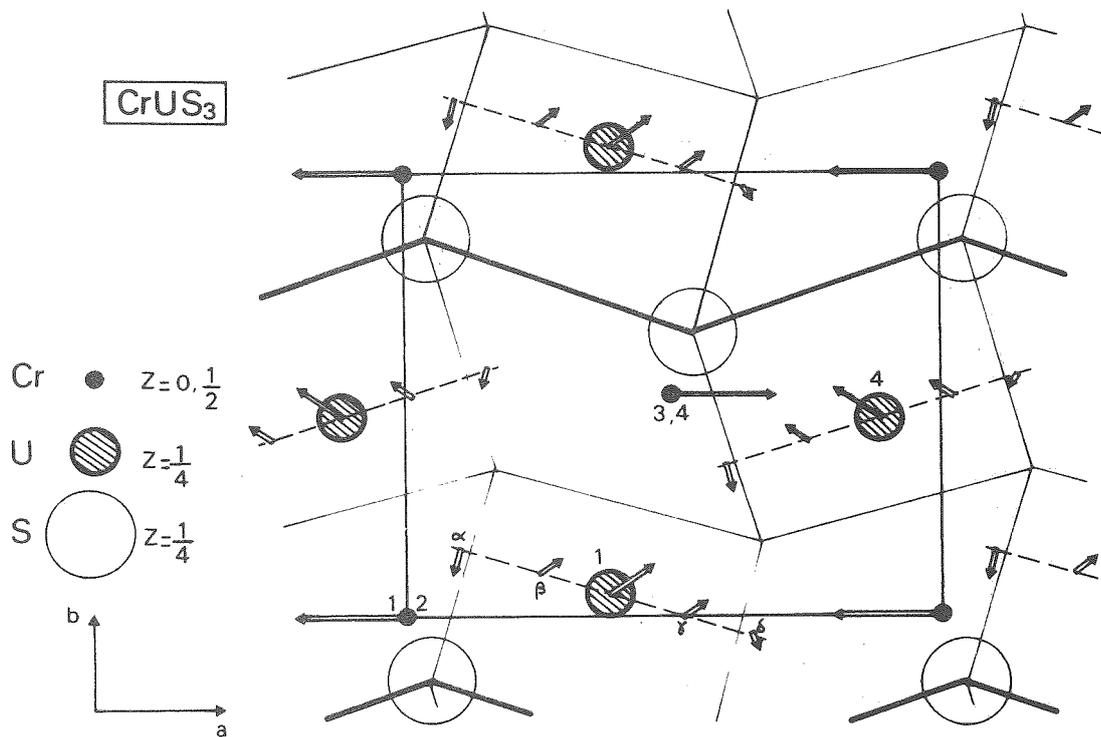


Figure 7.-

Structure magnétique de CrUS<sub>3</sub> à 4,2 K , modèle délocalisé.  
Seule la nappe de prisme à la cote  $z = 1/4$  est représentée.

TABLEAU IX

$\text{CrUS}_3$  - Structures magnétiques à T = 60 et 4,2 K  
Valeurs des composantes

Modèles	Sites	Composante en $\mu_B$ selon X      selon Y		Modules en $\mu_B$	Angle ( $\vec{a}$ , $\vec{M}$ )	Résultante Ferromagnétique ( $\mu_B$ )
Modèle Localisé 60 K	Cr	- 2,08	-	2,08	-	-
	U	1,41	0,68	1,57	25°,9	0,68
Modèle délocalisé  60 K	Cr	-2,10	-	2,10	-	-
	$\alpha$	-0,14	-0,54	0,56	-104°,5	
	$\beta$	0,32	0,24	0,40	36°,5	
	U	0,80	0,60	1,00	36°,5	0,46
	$\gamma$	0,38	0,29	0,48	36°,5	
	$\delta$	0,07	-0,13	0,14	-60°,7	
Modèle délocalisé  4,2 K	Cr	-2,42	-	2,42	-	-
	$\alpha$	-0,08	-0,50	0,50	-99°,6	
	$\beta$	0,46	0,37	0,59	39°,4	
	U	0,86	0,71	1,11	39°,4	0,92
	$\gamma$	0,46	0,37	0,59	39°,4	
	$\delta$	0,21	-0,03	0,21	-9°	

TABLEAU X

CrUS<sub>3</sub> - Intensités observées et calculées

h k l	T = 60 K					T = 4,2 K			
	I obs	I <sub>c</sub> local.	I <sub>c</sub> déloc.	σ	Poids <sup>x</sup>	I obs	I <sub>c</sub> déloc.	σ	Poids <sup>x</sup>
0 1 0	0,80	0,91	0,83	0,09	10	0,49	0,55	0,09	10
1 0 1	0,86	1,50	0,82	0,11	10	1,02	1,17	0,13	10
0 1 1	0,31	0,06	0,0	0,74	0,93	0,26	0,14	0,71	1,01
1 1 0	0,29	0,03	0,37	0,79	0,81	0,43	0,47	0,78	0,84
0 0 2	1,07	0,92	0,41	0,84	0,72	2,61	1,72	0,86	0,68
1 1 1	0,93 <sup>+</sup>	2,26	1,02	1,86	0,15	0,94 <sup>+</sup>	1,58	1,88	0,14
1 0 2	1,48	1,71	1,48	0,23	10	1,76	1,72	0,24	10
0 1 2 } 2 0 0 }	38,14	36,40	38,26	1,63	0,19	55,79	55,90	1,52	0,22
2 0 1	4,49	1,63	4,75	2,18	0,107	4,79	4,81	2,20	0,105
1 1 2	1,49 <sup>+</sup>	1,19	2,84	2,97	0,057	1,42 <sup>+</sup>	4,81	2,77	0,066
2 1 0 } 0 2 0 }	4,57	3,39	4,37	3,08	0,053	6,34	5,90	2,87	0,061
2 1 1 } 0 2 1 }	4,75	6,40	3,29	2,67	0,071	8,78	2,95	2,67	0,071
1 2 0 } 2 0 2 }	19,79	15,40	19,30	2,13	0,111	24,81	24,31	2,12	0,113
1 0 3	0,84	2,37	1,29	0,65	1,208	2,00	1,85	0,63	1,262
1 2 1 } 0 1 3 }	5,37	4,13	3,19	5,29	0,018	8,31	3,41	5,31	0,018
2 1 2 } 0 2 2 }	5,16	9,99	10,06	8,03	0,008	11,81	13,29	8,02	0,008
1 1 3 } 1 2 2	6,53	3,53	2,15	4,59	0,024	3,15	2,99	4,67	0,023

x La pondération est telle que :  $p = c/\sigma^2$  (où  $\sigma$  est l'écart quadratique moyen) avec  $c : 0,5058$ . Avec  $p = 10$  comme maximum si  $c/\sigma^2 > 10$ .

+ Intensités mesurées nulles ramenées à la valeur de  $\sigma/2$ .

## II. 6. PROPRIETES MAGNETIQUES

---

### II. 6. 1. Domaine paramagnétique

La susceptibilité paramagnétique de  $\text{CrUS}_3$  a été déterminée au-dessous de la température ambiante à partir de la variation isotherme de l'aimantation obtenue par une méthode d'extraction dans un électroaimant ; cette variation est linéaire de 0 à 25 Koe. pour les températures supérieures à 114 K. Au-dessus de la température ambiante, une balance de translation du type Foex et Forrer a été utilisée. La figure 8 représente la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité. Dès 150 K, elle obéit à une loi de Curie-Weiss  $\chi = C/(T-\theta_p)$  avec  $C = 3,9 \text{ K.uem/oe./mole}$  et  $\theta_p = -165 \text{ K}$ . Le moment effectif moyen par formule vaut  $5,6 \mu_B$ .

### II. 6. 2. Domaine ordonné

Les courbes d'aimantation dans des champs magnétiques pouvant atteindre 140 Koe ont été obtenues par une méthode d'extraction dans une bobine de Bitter du Service National des Champs Intenses de Grenoble. Pour empêcher toute rotation des grains de la poudre, celle-ci a été mélangée à une faible quantité de résine.

A la température de 20 K, la courbe de première aimantation (figure 9) présente une partie initiale linéaire et réversible (OA sur la figure 9) de pente  $\chi_0$ . Au-delà d'un champ seuil d'environ 20 Koe, l'aimantation augmente rapidement, tout en présentant un phénomène de traînage magnétique : pour un champ appliqué constant, l'aimantation croît au cours du temps pour tendre vers une valeur limite selon une loi de type exponentiel, les constantes de temps étant de l'ordre de quelques minutes. Dans les champs intenses, le traînage disparaît et la variation de l'aimantation redevient linéaire avec une pente très voisine de  $\chi_0$ . Ceci est vrai, quelle que soit la valeur maximum du champ appliqué au préalable après avoir toutefois laissé à l'aimantation le temps d'atteindre sa valeur limite. On peut par exemple décrire les deux parcours OBC et CBMR (figure 9). Une aimantation rémanente n'est obtenue que si le champ correspondant au point A a été dépassé.

Le champ démagnétisant étant de l'ordre d'une centaine d'oersteds, un champ rémanent de quelques oersteds suffit à aimanter notablement l'échantillon lorsque la température est légèrement inférieure à celle du point d'ordre.

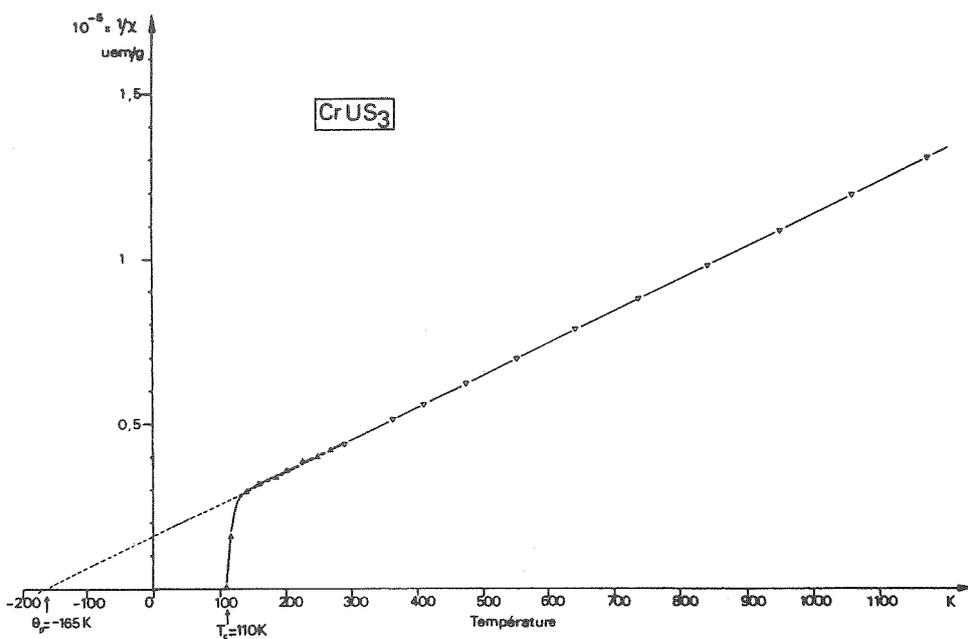


Figure 8.-  
Susceptibilité paramagnétique de CrUS<sub>3</sub>.

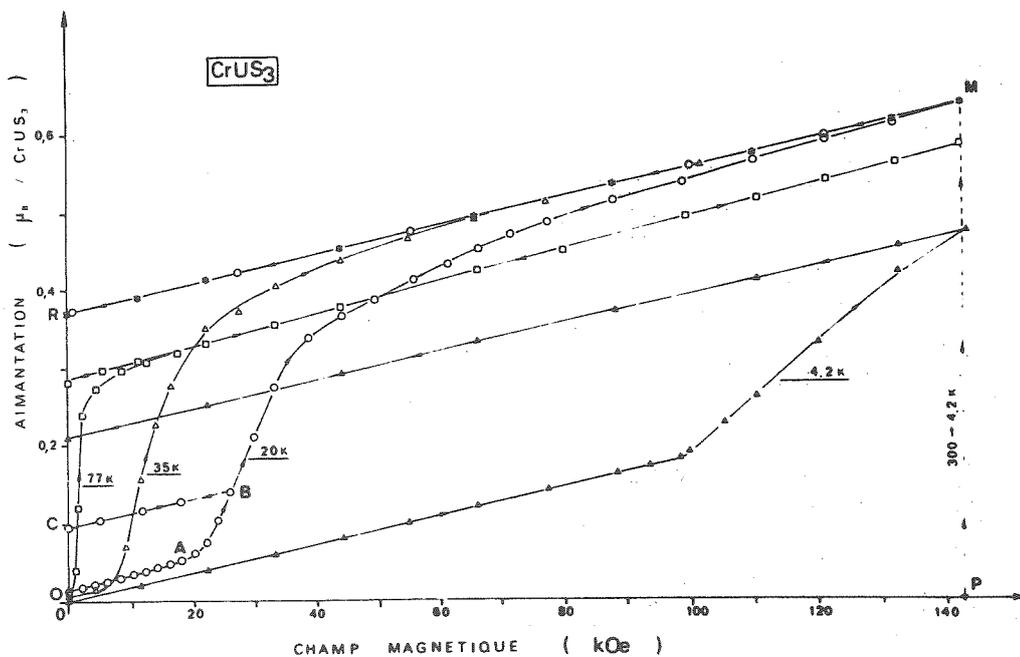


Figure 9.-  
Courbes d'aimantation isotherme de CrUS<sub>3</sub>.

La faible composante ferromagnétique initiale n'est donc pas significative et varie d'une expérience à l'autre. Aux températures supérieures à 35 K, la partie rectiligne initiale disparaît, les courbes d'aimantation gardant par ailleurs la même allure. Au contraire, à basse température, cette partie linéaire augmente pour s'étendre sur 95 Koe. à la température de 4,2 K. Un champ de 140 Koe n'est alors pas suffisant pour saturer la composante ferromagnétique irréversible à partir de l'état désaimanté. Par contre, cette saturation peut être atteinte par refroidissement à partir du point d'ordre sous un champ de 140 Koe (courbe PMR figure 9).

L'évolution thermique de l'aimantation rémanente ainsi que la variation de l'aimantation sous un champ constant de 500 oe, sont représentées sur la figure 10. Elles permettent de préciser la température d'ordre  $T_c = 110$  K.

### II. 6. 3. Interprétation du comportement sous champ magnétique

La température de Curie paramagnétique négative ( $\Theta_p = -165$  K) montre que les interactions prépondérantes sont du type antiferromagnétique. De plus, l'allure de la courbe  $1/\chi(T)$  est semblable à celle d'un faible ferromagnétique (figure 8). Elle correspond bien à l'apparition, au-dessous de la température d'ordre, d'une structure essentiellement antiferromagnétique avec un moment ferromagnétique résultant relativement faible vis-à-vis des moments portés par chaque ion magnétique. En effet, dans le cas d'un faible ferromagnétisme superposé à un fort antiferromagnétisme, on observe une variation très rapide de la susceptibilité au voisinage du point de Curie [12]. Ceci est confirmé par la variation de l'aimantation dans les champs intenses qui peut s'écrire :  $M(H,T) = M_s(T) + \chi_0(T) \cdot H$

Comme dans le cas d'un antiferromagnétique, la susceptibilité différentielle  $\chi_0$  varie peu avec la température et traduit une faible déformation de la structure sous l'effet du champ magnétique appliqué.

L'existence d'une partie initiale linéaire pour les courbes de première aimantation à 4,2 K et 20 K montre que les parois entre domaines magnétiques ne se déplacent pas tant que le champ appliqué n'atteint pas une valeur minimum. Les valeurs importantes de ce champ seuil, ou champ minimum de propagation (figure 9), ne peuvent s'expliquer que par l'existence d'une très forte anisotropie magnéto-cristalline. ./.

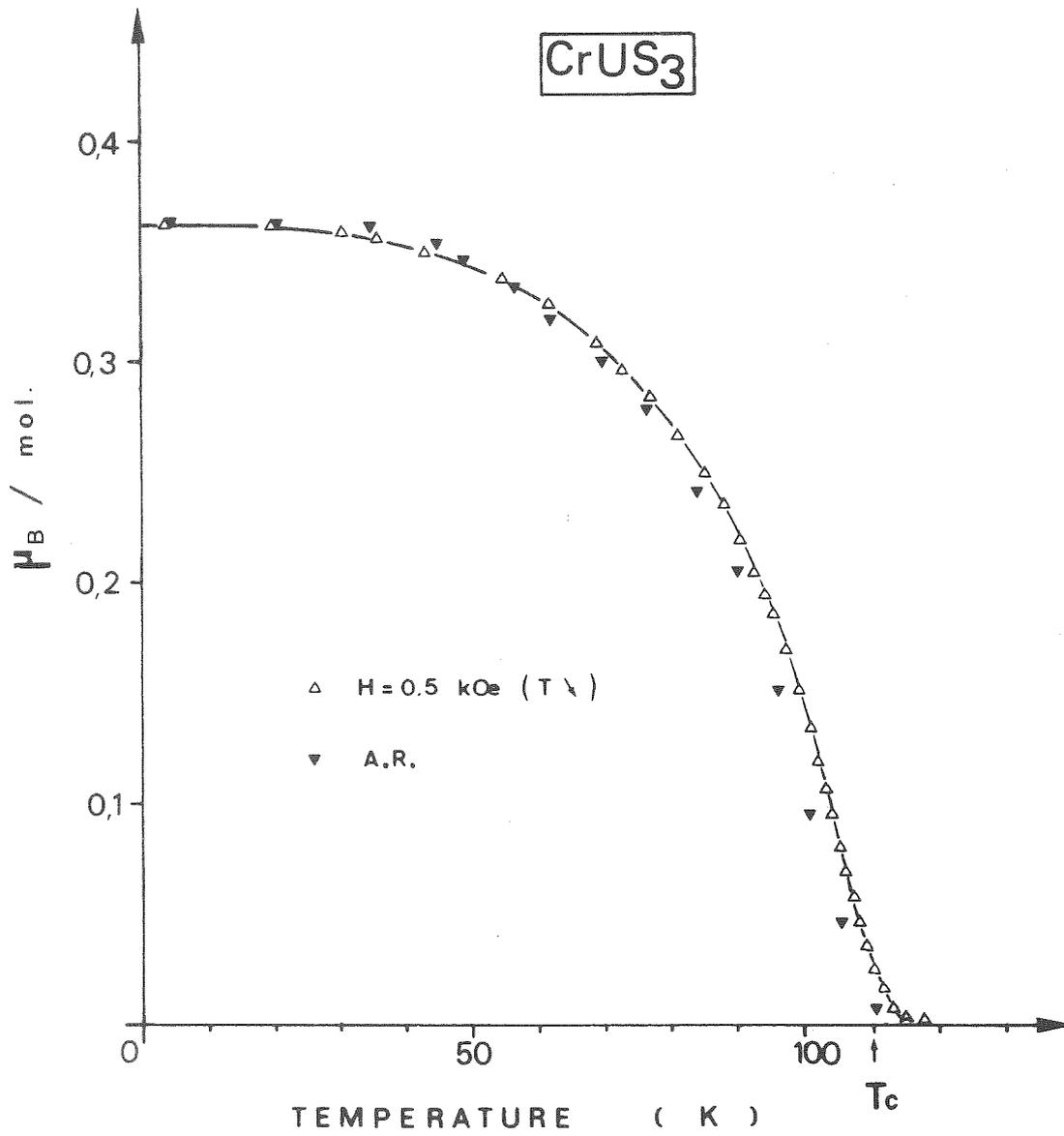


Figure 10.-

Aimantation rémanente de CrUS<sub>3</sub>.

En effet, lorsque l'énergie d'anisotropie est du même ordre de grandeur (ou d'un ordre de grandeur supérieur) que l'énergie d'échange, les parois ne s'étendent que sur un petit nombre de distances interatomiques (parois étroites) {13,14,15} . Elles présentent de ce fait une barrière de potentiel intrinsèque qui gouverne leur propagation. Sur un échantillon monocristallin n'ayant qu'une seule direction de facile aimantation, on observe une courbe d'aimantation telle que celle représentée par la figure 11. Dès que le champ appliqué dépasse le champ seuil  $H_c$ , les parois se déplacent et le monocristal devient monodomaine, la vitesse de déplacement des parois étant fonction de  $H - H_c$ . Seule la composante du champ magnétique appliqué qui est parallèle à la direction des moments est efficace ; aussi, si cette dernière fait un angle  $\theta$  avec le champ appliqué, le champ seuil apparent est  $H_c / \cos \theta$ . Dans le cas d'une poudre non orientée soumise à un champ appliqué  $H > H_c$ , seuls sont aimantés les cristallites qui voient un champ efficace supérieur à  $H_c$ , c'est-à-dire tel que :

$$H > H_c / \cos \theta \quad \text{ou} \quad \theta < \text{Arccos}(H_c/H)$$

La porportion de cristallites tels que leurs directions de facile aimantation fassent un angle  $\theta$  ( $\tilde{a} d\theta$  près) est :

$$\frac{d\Omega}{2\pi} = \sin \theta d\theta$$

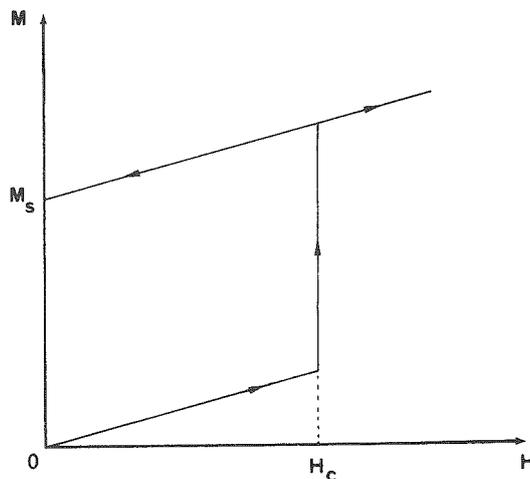


Figure 11. -

Manifestation du champ seuil  $H_c$  avec un échantillon monocristallin.

L'aimantation de ces cristallites selon le champ sera :

$$M = M_s \cos \theta$$

Cela donne une aimantation de la poudre :

$$dM = M_s \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

et en posant:  $\theta_c = \text{Arccos}(H_c/H)$ ,

on obtient l'aimantation moyenne de la poudre non orientée :

$$M = M_s \int_{\theta=0}^{\theta_c} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

soit encore :

$$M = \frac{1}{2} M_s \int_{\theta=0}^{\theta_c} -d(\cos^2 \theta) = \frac{M_s}{2} \cdot \left(1 - \frac{H_c^2}{H^2}\right)$$

La loi de variation de l'aimantation,  $M$ , en fonction du champ appliqué  $H$  au-dessus du champ seuil  $H_c$ , compte tenu de la contribution  $\chi_0 H$  anti-ferromagnétique, s'écrit :

$$M = \frac{M_s}{2} \cdot \left(1 - \frac{H_c^2}{H^2}\right) + \chi_0 \cdot H$$

où  $M_s$  est l'aimantation à saturation du monocristal.

La figure 12 montre que cette loi est celle suivie par notre échantillon pulvérulent de  $\text{CrUS}_3$ . Les quelques écarts peuvent être attribués au fait que l'extrapolation de l'aimantation atteinte en un temps infini pour des champs  $H$  voisins de  $H_c$  est très imprécise, la constante de temps du traînage magnétique pouvant dépasser 1/4 d'heure. L'existence d'un champ seuil, la variation de l'aimantation en fonction du champ, ainsi que le phénomène de traînage observé [16], peuvent donc être associés aux processus particuliers de déplacement de parois étroites.

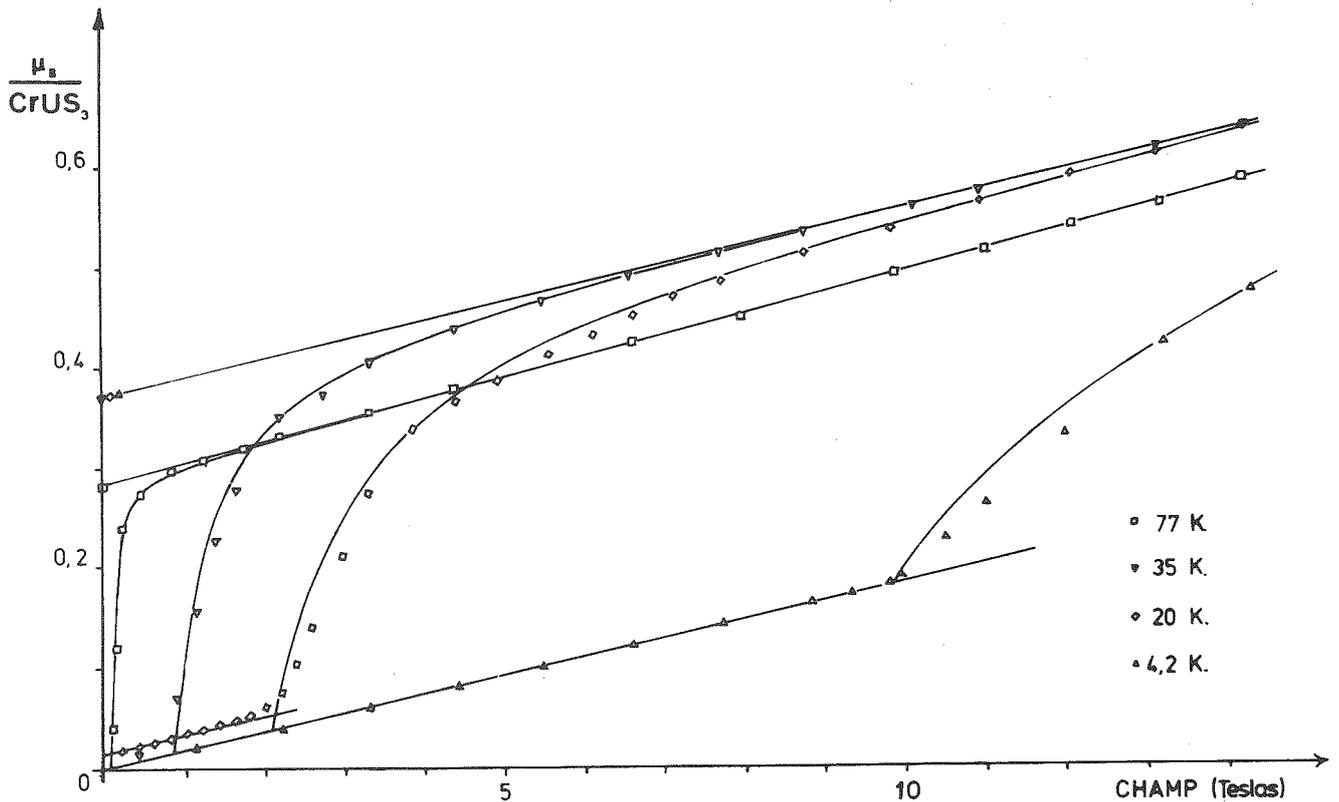


Figure 12.-

Vérification de la loi  $M = \frac{Ms}{2} \cdot (1 - H_C^2/H^2)$ .

↑ indique les zones pour lesquelles le traînage magnétique affecte les mesures (temps de stabilisation > 30 minutes).

Des phénomènes tels que le métamagnétisme sont par contre irrecevables du fait que :

1. la diffraction de neutrons met en évidence l'existence d'une composante ferromagnétique en l'absence de tout champ magnétique appliqué.
2. la structure magnétique montre clairement que le retournement d'un moment magnétique provoquerait des aimantations d'un ordre de grandeur bien supérieur à ce qui est observé.

La variation du champ seuil en fonction de la température dépend beaucoup des défauts du cristal et sera discutée plus loin (chapitre VI).

## II. 7. DISCUSSION DES RESULTATS

---

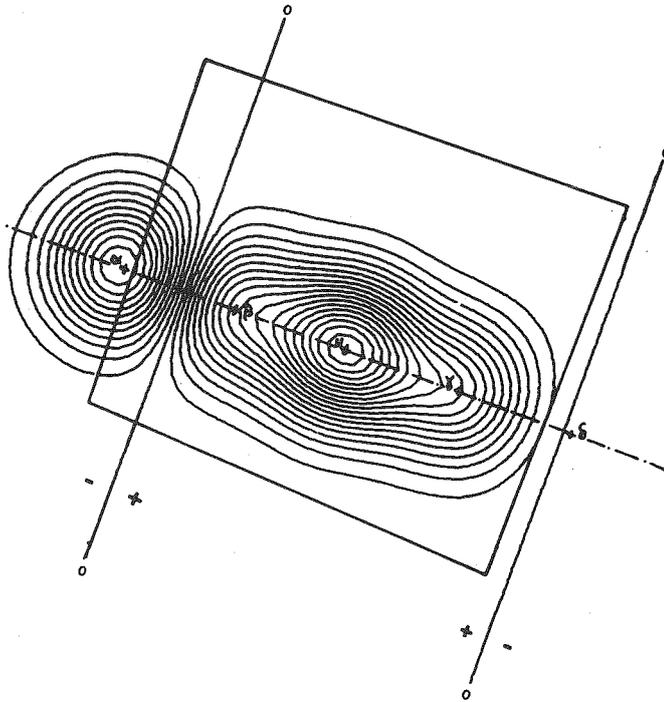
Les résultats de la diffraction neutronique montrent que le composé  $\text{CrUS}_3$  possède au-dessous de 110 K un seul type d'ordre magnétique avec une structure antiferromagnétique non colinéaire à faible composante ferromagnétique. Ils conduisent également à attribuer au moment magnétique de l'atome d'uranium une forte délocalisation uniaxiale.

Dans la configuration de densité de moment trouvée en recombinaison des densités de chacun des centres  $\alpha$ ,  $\beta$ , U,  $\gamma$  et  $\delta$  (figure 13), on peut distinguer une première contribution relativement bien localisée autour du noyau d'uranium et une seconde, de polarisation inverse, située principalement dans les prismes obliques qui lient entre eux les prismes droits selon l'axe  $\vec{a}$ . Cette dernière contribution est située à distance sensiblement égale des atomes de chrome et d'uranium. Comme le suggèrent les fonctions d'ondes radiales de l'atome d'uranium pour les orbitales 5f et 6d (figure 14), il paraît raisonnable d'attribuer la contribution des centres  $\beta$ , U et  $\gamma$  à la sous-couche 5f et celle des centres  $\alpha$  et  $\delta$  à la sous-couche 6d.

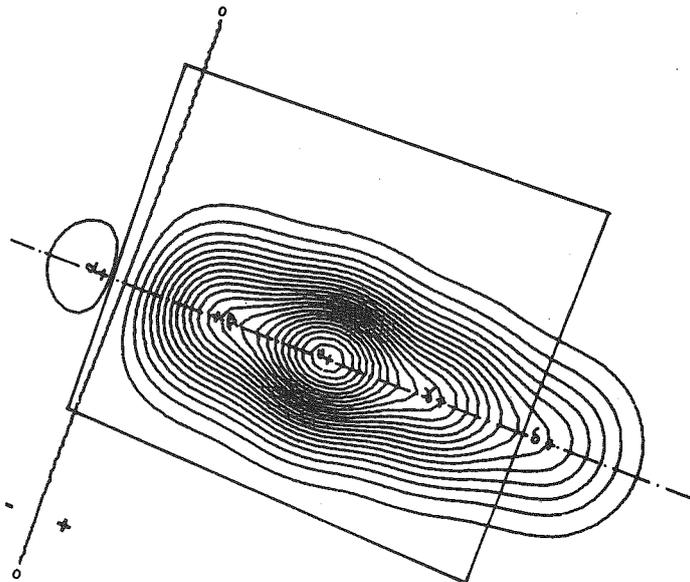
La forte anisotropie observée qui est responsable de la non-colinéarité de la structure et de la présence de parois étroites est sans doute une anisotropie à un ion. En effet, dans les composés de terres rares de structure analogue dans lesquels des parois étroites ont été mises en évidence {13,14}, {17,18}, la direction des moments est fixée essentiellement par le champ cristallin, les interactions d'échange étant principalement isotropes. Dans notre cas, l'anisotropie viendrait alors de l'effet du champ cristallin sur les orbitales 5f de l'uranium. Ceci est à rapprocher du fait que dans la plupart des composés d'uranium, la présence d'un moment magnétique localisé est généralement justifiée par une configuration  $5f^n$  des ions uranium {9}, {19,20}.

Figure 13.-

Densité de moment magnétique déduite du modèle délocalisé autour de l'atome d'uranium.



a) Densité de moment pour la composante  $F_y$ .



b) Densité de moment pour la composante  $C_x$ .

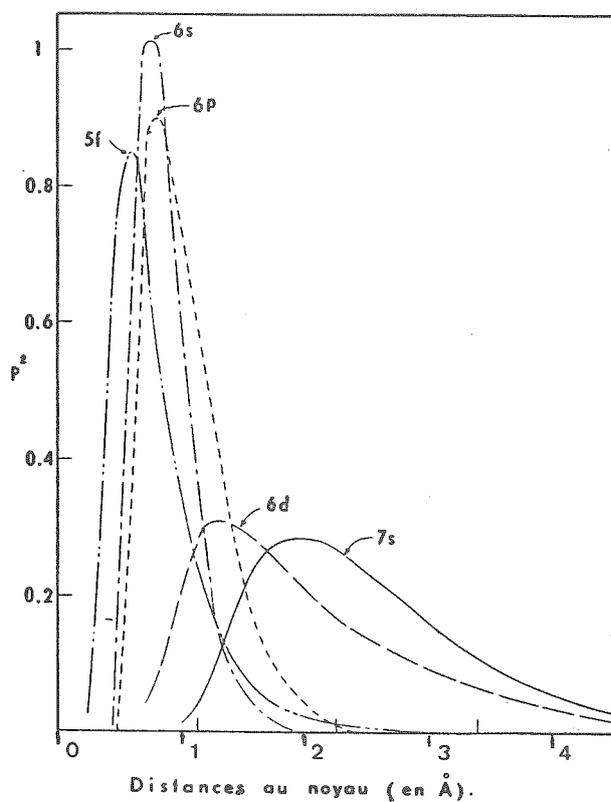


Figure 14.-

Densité électronique radiale 5f, 6d, 7s (et aussi 6s, 6p) d'un actinide (Pu {15}). Celles de l'uranium sont supposées être similaires {7}.



CHAPITRE III

LA SERIE  $MUX_3$

---

A la lumière des résultats précédents sur  $CrUS_3$ , nous avons analysé le comportement des autres composés de la série.

$VUS_3$ ,  $VUSe_3$  et  $CrUSe_3$  ont été étudiés en détail, tandis que  $CoUS_3$  et  $CoUSe_3$  n'ont pu faire l'objet que de mesures magnétiques partielles. Les résultats de diffraction neutronique concernant  $CrThS_3$  ont été également joints.

III. 1. PURETE DES COMPOSES ET STOECHIOMETRIES

---

La préparation des composés {4} de la série  $MUX_3$  peut présenter des difficultés particulières suivant la nature du métal M et du chalcogène X. La présence d'oxygène dans le métal M servant à la préparation a pour conséquence la formation de l'oxy-chalcogénure correspondant  $UOX$  comme impureté ; le métal en excès prend la forme d'un chalcogénure  $MX_x$ . Ce problème peut être pratiquement résolu dans le cas des sulfures par des traitements thermiques sous atmosphère  $H_2S$ , mais du fait des dangers que représente la manipulation de  $H_2Se$ , une telle opération n'a pu être réalisée pour les sélénures. Ces impuretés sont particulièrement importantes lorsque le métal est le vanadium ; aussi avons-nous été limités plus sévèrement lors de l'étude du composé  $VUSe_3$ . Plusieurs raies d'impuretés nous ont contraints à limiter le nombre de réflexions utilisées en rendant problématiques les intégrations (voir figure 19).

D'autre part, les composés  $CoUS_3$  et  $CoUSe_3$  ne semblent pas devoir exister à l'état stoechiométrique. En fait, la formulation réelle serait plutôt  $MUX_{3-x}$  avec des valeurs de x très proches de zéro pour les sulfures ainsi que pour les éléments M de la première moitié de la série 3d.

./.

Ainsi  $\text{CoUSe}_3$  aurait en fait la formule  $\text{CoUSe}_{2,7}$  {21}. Comme pour les éléments de la série  $\text{CoUS}_3$  et  $\text{CoUSe}_3$ , il existe deux autres compositions  $\text{CoX}$ ,  $(\text{UX}_2)_n$  avec  $n = 2$  et  $n = 8$  alors que pour  $M = \text{V}, \text{Cr}$  ou  $\text{Ni}$ , seules les phases  $n = 1$  et  $n = 8$  ont été isolées. On comprendra qu'il est pratiquement impossible de faire de grandes quantités de produit homogène, les conditions de préparation ne pouvant être suffisamment contrôlées pour garantir en même temps une certaine pureté et la même stoechiométrie. Suivant les préparations, le point d'ordre magnétique de  $\text{CoUSe}_3$  a été observé comme étant compris entre 700 et 1100 K.

### III. 2. DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR LES COMPOSES $\text{VUS}_3$ , $\text{VUSe}_3$ et $\text{CrUSe}_3$ {22,23}

---

Les figures 15, 16 et 17 représentent les diagrammes obtenus pour les trois composés. Les structures magnétiques de  $\text{VUS}_3$  et  $\text{CrUSe}_3$  ont été déterminées respectivement aux températures de 100 K et 7 K, et celle de  $\text{VUSe}_3$  aux températures de 100K et 10K. Les intensités magnétiques observées et calculées pour les modèles localisés et délocalisés (avec les mêmes centres  $\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta$  que pour  $\text{CrUS}_3$ ) sont regroupées dans les tableaux XI, XII et XIII. Les modèles obtenus sont décrits dans le tableau XIV et par les figures 18, 19 et 20. Pour les modèles délocalisés, afin de limiter le nombre de variables, nous avons imposé une direction unique pour les moments des centres  $\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta$  sur le composé  $\text{VUSe}_3$  (nombre de raies limité du fait des impuretés). Pour  $\text{VUS}_3$ , nous avons conservé les seules variables susceptibles d'améliorer l'accord entre le calcul et l'observation ; il en est de même pour  $\text{CrUSe}_3$ .

On remarquera que les structures magnétiques de  $\text{CrUS}_3$ ,  $\text{VUS}_3$  et  $\text{VUSe}_3$  sont identiques à la délocalisation près, le groupe magnétique (de Shubnikov) étant  $\text{Pn'am'}$  (représentation  $\Gamma_3^+$  de  $\text{Pnam}$ ).

L'observation du diagramme basse température de  $\text{CrUSe}_3$  {23} (figure 17) montre la présence d'un mode  $C_{yz}$  (raie 010) incompatible avec la représentation  $\Gamma_3^+$  de  $\text{Pnam}$ . Un examen attentif du diagramme et le fait que le composé soit ferromagnétique imposent le choix de la représentation irréductible  $\Gamma_2^+$  (groupe de Shubnikov  $\text{Pn'am'}$ ).

./.

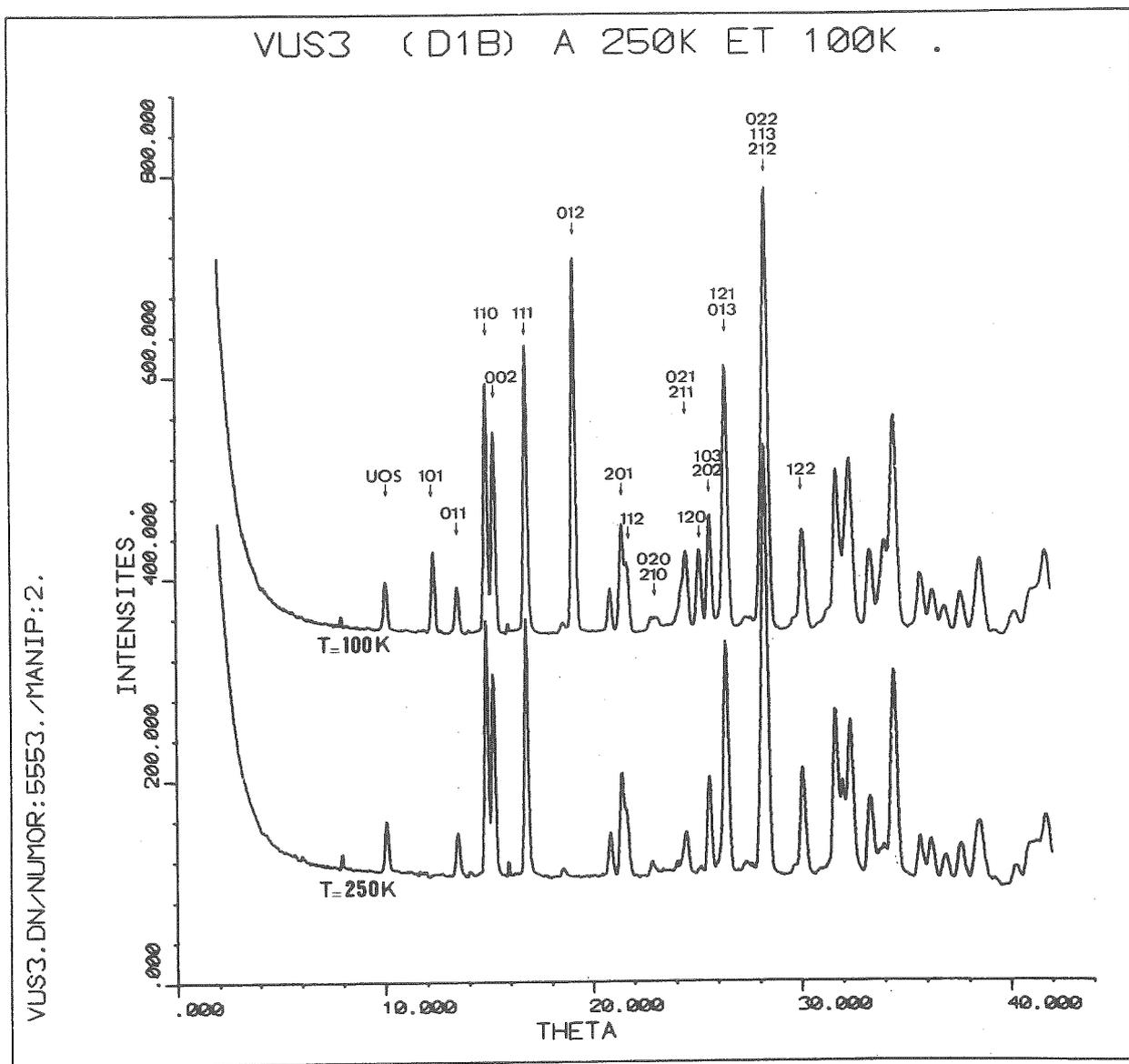


Figure 15.-

Diagrammes de diffraction neutronique de  $VUS_3$ .

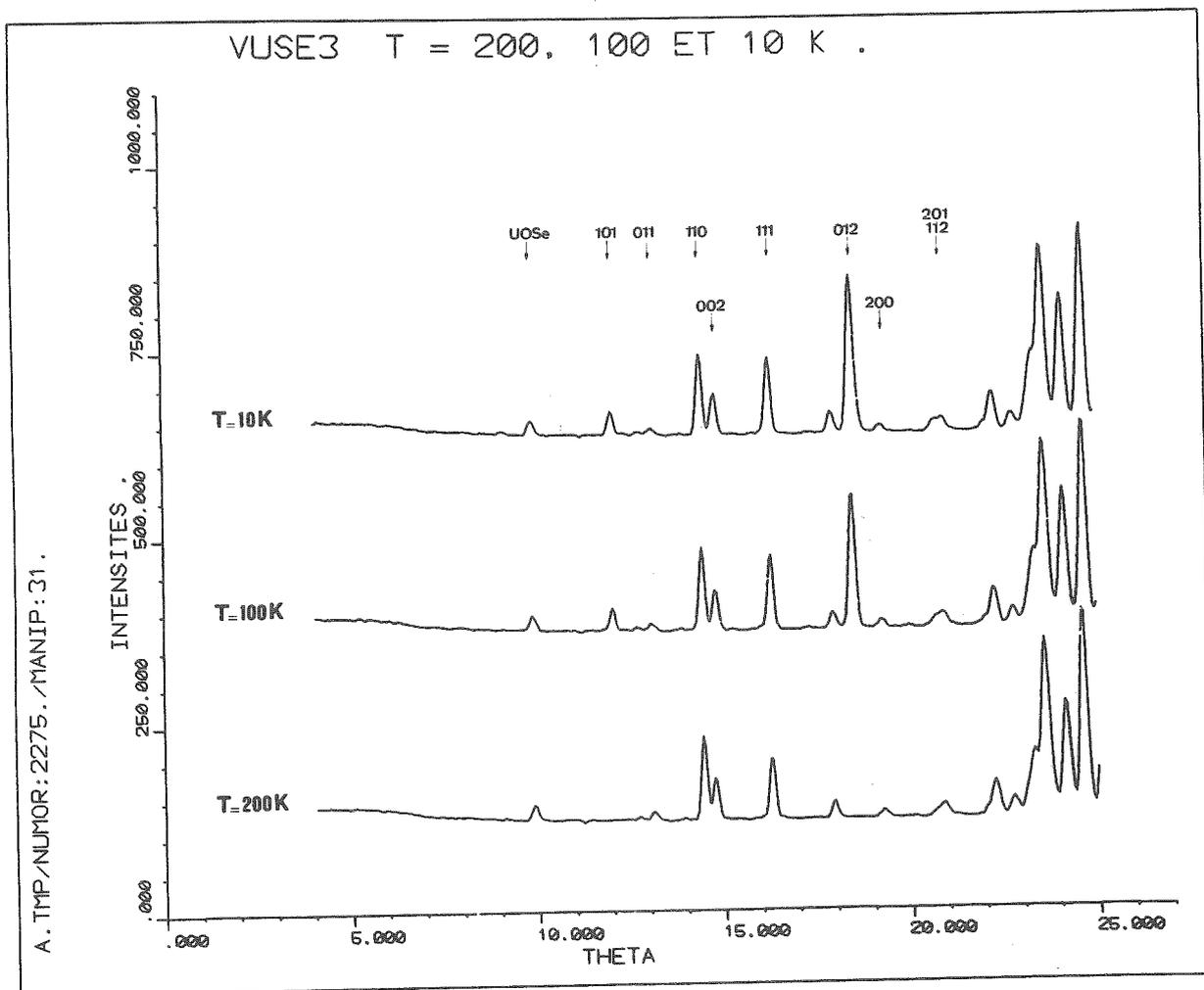


Figure 16.-

Diagrammes de diffraction neutronique de VUSe<sub>3</sub>.

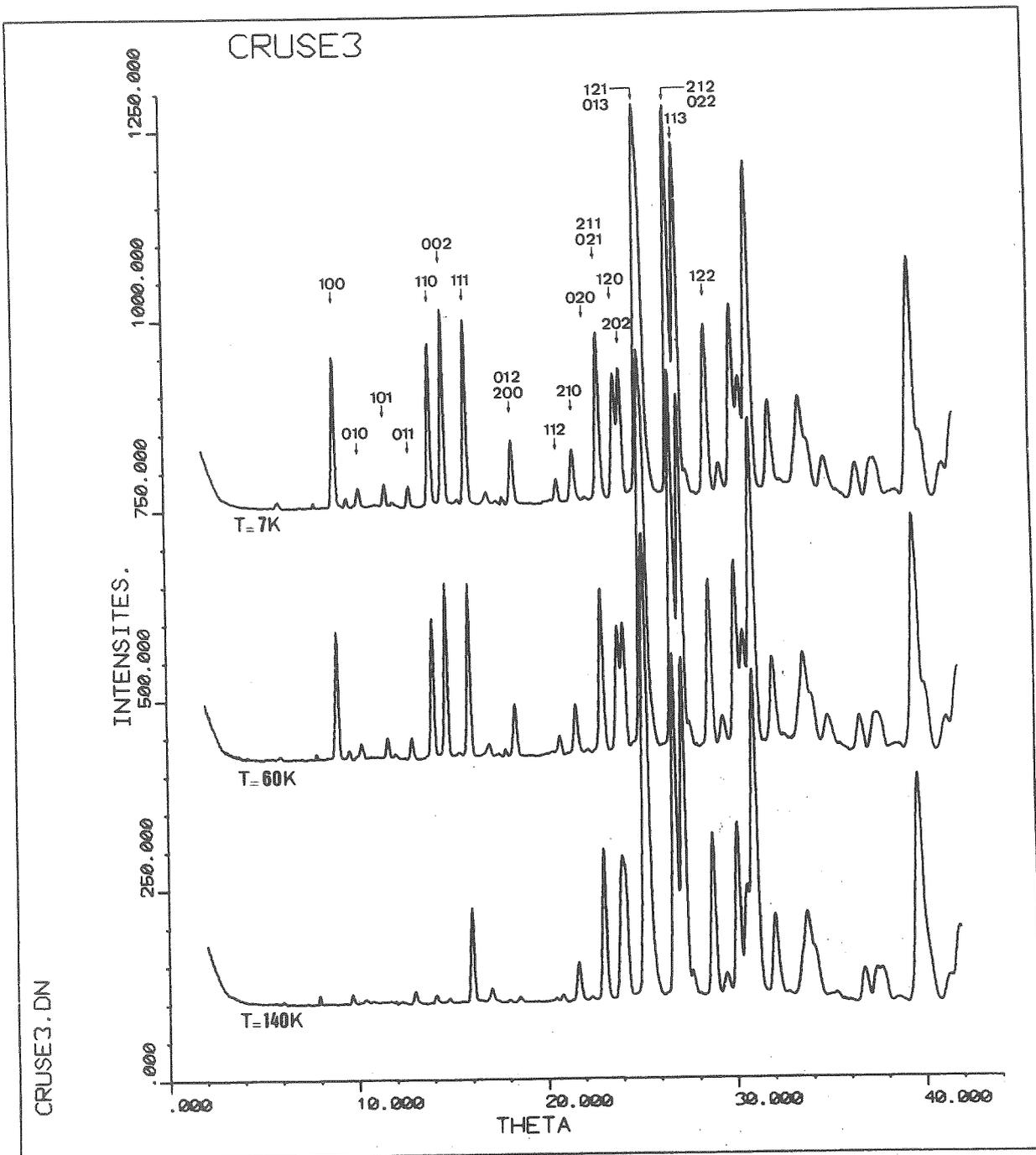


Figure 17.-

Diagrammes de diffraction neutronique de CrUSe<sub>3</sub>.

TABLEAU XI

- VUS<sub>3</sub> - Intensités observées et calculées à T = 100 K

h k l	INTENSITES			
	OBSERVEES		CALCULEES	
	I obs.	$\sigma$	I loc.	I deloc.
0 0 1	non obs.		0,00	0,00
1 0 0	non obs.		0,00	0,00
0 1 0	non obs.	0,14	0,28	0,14
1 0 1 <sup>*</sup>	4,79	0,21	4,15	4,76
0 1 1	0,35	0,33	0,09	0,18
1 1 0	0,29	0,60	0,00	0,29
0 0 2	1,31	0,56	1,29	1,33
1 1 1	4,39	0,74	4,57	4,31
1 0 2	non obs.	0,21	0,00	0,16
0 1 2	60,85	0,60	60,29	61,06
2 0 0	0,00	0,24	0,01	0,04
2 0 1 } <sup>*</sup>	1,88	1,37	4,31	1,93
1 1 2 }				
0 2 0 } <sup>*</sup>	3,42	1,41	5,87	4,70
2 1 0 }				
0 2 1 } <sup>*</sup>	14,20	1,72	17,93	15,85
2 1 1 }				
1 2 0 <sup>*</sup>	20,32	0,69	22,38	20,27
2 0 2 } <sup>*</sup>	3,98	1,24	6,90	7,98
1 0 3 }				
1 2 1 } <sup>*</sup>	12,59	1,84	10,82	9,23
0 1 3 }				
0 2 2 } <sup>*</sup>	16,60	3,86	11,58	11,14
1 1 3 }				
2 1 2 }				
1 2 2	1,53	1,92	0,42	1,40

\* Intensité pour laquelle l'accord est nettement amélioré en passant du modèle localisé au modèle délocalisé.

TABLEAU XII

VUSe<sub>3</sub> - Intensités observées et calculées  
pour les températures T = 100 K et T = 10 K

h k l	T = 100 K				T = 10 K			
	Iobs.	σ	Iloc.	Idéloc.	Iobs.	σ	Iloc.	Idéloc.
0 0 1	non obs.		0,00	0,00	non obs.		0,00	0,00
1 0 0	non obs.		0,00	0,00	non obs.		0,00	0,00
0 1 0	non obs.	0,18	0,05	0,04	non obs.	0,20	0,01	0,02
1 0 1*	4,20	0,22	4,22	4,20	4,59	0,24	4,81	4,59
0 1 1	0,23	0,54	0,07	0,07	0,00	0,52	0,10	0,04
1 1 0	0,14	0,84	0,01	0,01	0,00	0,70	0,00	0,05
0 0 2	0,73	0,87	1,04	1,09	0,70	0,74	1,41	0,82
1 1 1*	4,79	1,42	4,25	4,08	6,53	1,27	5,19	6,57
1 0 2	non obs.	0,39	0,12	0,17	non obs.	0,41	0,53	0,02
0 1 2	68,71	0,69	68,72	68,75	86,79	2,24	85,75	86,77
2 0 0	0,17	1,12	0,01	0,00	0,00	2,13	0,01	0,03
2 0 1	1,82	3,02	1,82	1,51	3,55	2,50	2,46	2,24
1 1 2	1,92	3,16	1,92	1,93	0,37	2,58	2,37	1,58

\* Intensité dont l'accord a été amélioré dans le modèle délocalisé par rapport au modèle localisé à T = 10 K.

TABLEAU XIII

CrUSe<sub>3</sub> - Intensités observées et calculées à T = 7 K

h	k	l	INTENSITES			
			OBSERVEES		CALCULEES	
			I obs.	σ	I loc.	I deloc.
0	0	1	non obs.		0,00	0,00
1	0	0	9,21	0,35	9,43	9,22
0	1	0*	1,00	0,32	0,69	0,88
1	0	1	3,21	0,44	2,40	2,26
0	1	1*	0,92	0,58	1,92	0,96
1	1	0	24,17	0,85	25,59	24,30
0	0	2*	33,40	1,01	31,56	33,21
1	1	1	17,61	1,11	18,09	17,74
0	1	2}	16,95	1,40	14,53	17,08
2	0	0}				
2	0	1	0,00	1,22	1,00	0,15
1	1	2 *	4,54	2,15	2,64	4,52
2	1	0}	8,34	2,09	4,95	8,40
0	2	0}				
0	0	3	non obs.		0,00	0,00
2	1	1}	11,26	3,18	10,30	9,30
0	2	1}				
1	2	0}	5,69	4,03	8,02	4,50
2	0	2}				
1	2	1}	12,30	8,65	10,53	13,50
0	1	2}				
2	1	2}	58,08	11,11	47,71	44,25
0	2	2}				
1	1	3}				
3	0	0	non obs.	2,14	0,17	0,94
1	2	2	8,45	4,84	6,06	7,11

\* Intensité dont l'accord est amélioré nettement dans le modèle délocalisé.-

TABLEAU XIV

Structures magnétiques dans quelques composés de la série  $MUX_3$

COMPOSES		$VUS_3$	$VUSE_3$		$CrUS_3$		$CrUSE_3$		
Température de Curie		230 K	150 K		110 K		105 K		
Groupe magnétique		$Pn'am'$	$Pn'am'$		$Pn'am'$		$Pna'2'_1$		
Structure à :		100 K	100 K	10 K	60 K	4,2 K	7 K		
Modèle localisé	V ou Cr	( X	-2,0 <sub>1</sub> (C)	-2,2 <sub>4</sub> (C)	-2,6 <sub>3</sub> (C)	-2,0 <sub>8</sub> (C)	-2,0 <sub>0</sub> (F)		
		( Y	-	-	-	-	-1,2 <sub>9</sub> (C)		
		( Z	-	-	-	-	0,3 <sub>4</sub> (A)		
	U	( X	2,4 <sub>0</sub> (C)	2,4 <sub>1</sub> (C)	2,5 <sub>7</sub> (C)	1,4 <sub>1</sub> (C)	2,1 <sub>0</sub> (F)		
( Y		0,8 <sub>0</sub> (F)	0,7 <sub>2</sub> (F)	0,8 <sub>3</sub> (F)	0,6 <sub>8</sub> (F)	1,1 <sub>1</sub> (C)			
( Z		-	-	-	-	-1,1 <sub>7</sub> (A)			
Résidu R	0,130	0,019	0,099	0,312		0,103			
Modèle délocalisé	V ou Cr	( X	-2,0 <sub>9</sub> (C)	-2,2 <sub>5</sub> (C)	-2,6 <sub>6</sub> (C)	-2,1 <sub>0</sub> (C)	-2,4 <sub>2</sub> (C)	-1,6 <sub>7</sub> (F)	
		( Y	-	-	-	-	-	-1,3 <sub>9</sub> (C)	
		( Z	-	-	-	-	-	0,4 <sub>9</sub> (A)	
	α	( X	-	-0,2 <sub>7</sub> (C)	-0,6 <sub>8</sub> (C)	-0,1 <sub>4</sub> (C)	-0,0 <sub>8</sub> (C)	-	
		( Y	0,3 <sub>1</sub> (F)	-0,0 <sub>8</sub> (F)	-0,1 <sub>8</sub> (F)	-0,5 <sub>4</sub> (F)	-0,5 <sub>0</sub> (F)	0,3 <sub>1</sub> (C)	
		( Z	-	-	-	-	-	-0,5 <sub>5</sub> (A)	
	β	( X	0,2 <sub>8</sub> (C)	-0,1 <sub>1</sub> (C)	-0,2 <sub>9</sub> (C)	0,3 <sub>2</sub> (C)	0,4 <sub>6</sub> (C)	-	
		( Y	-	-0,0 <sub>3</sub> (F)	-0,0 <sub>7</sub> (F)	0,2 <sub>4</sub> (F)	0,3 <sub>7</sub> (F)	0,0 <sub>9</sub> (C)	
		( Z	-	-	-	-	-	-	
	Uranium	U	( X	2,0 <sub>9</sub> (C)	1,7 <sub>4</sub> (C)	2,1 <sub>9</sub> (C)	0,8 <sub>0</sub> (C)	0,8 <sub>6</sub> (C)	2,0 <sub>3</sub> (F)
			( Y	0,5 <sub>0</sub> (F)	0,5 <sub>3</sub> (F)	0,5 <sub>7</sub> (F)	0,6 <sub>0</sub> (F)	0,7 <sub>1</sub> (F)	0,7 <sub>9</sub> (C)
			( Z	-	-	-	-	-	-1,3 <sub>9</sub> (A)
γ	( X	0,0 <sub>9</sub> (C)	0,6 <sub>3</sub> (C)	0,6 <sub>7</sub> (C)	0,3 <sub>8</sub> (C)	0,4 <sub>6</sub> (C)	0,0 <sub>1</sub> (F)		
	( Y	-	0,1 <sub>9</sub> (F)	0,1 <sub>7</sub> (F)	0,2 <sub>9</sub> (F)	0,3 <sub>7</sub> (F)	-		
	( Z	-	-	-	-	-	-		
δ	( X	-0,0 <sub>8</sub> (C)	0,3 <sub>9</sub> (C)	0,5 <sub>7</sub> (C)	0,0 <sub>7</sub> (C)	0,2 <sub>1</sub> (C)	0,4 <sub>7</sub> (F)		
	( Y	-	0,1 <sub>2</sub> (F)	0,1 <sub>5</sub> (F)	-0,1 <sub>3</sub> (F)	0,0 <sub>3</sub> (F)	0,3 <sub>1</sub> (C)		
	( Z	-	-	-	-	-	-0,5 <sub>2</sub> (A)		
Résidu R	0,056	0,019	0,013	0,059	0,083	0,014			

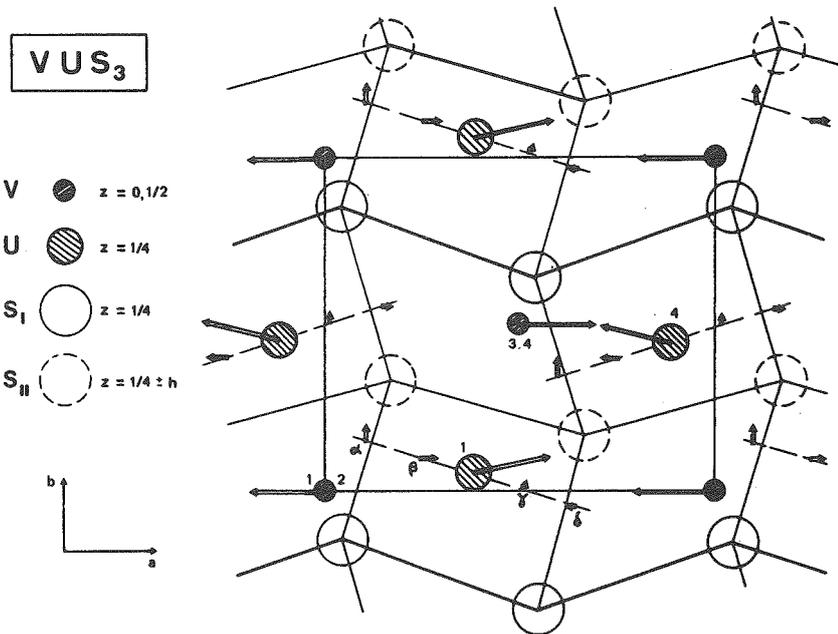


Figure 18.-

Structure magnétique de VUS<sub>3</sub>.

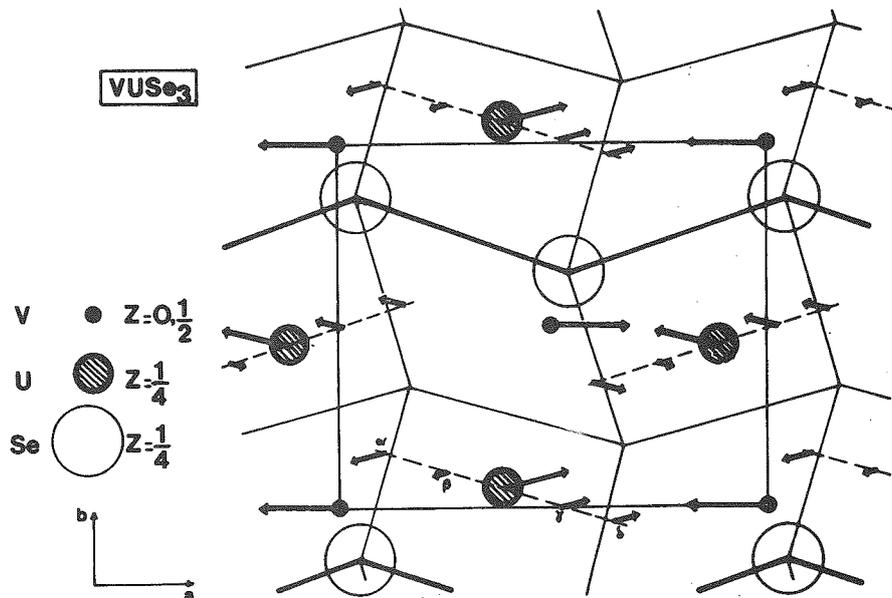


Figure 19.-

Structure magnétique de VUSe<sub>3</sub>.

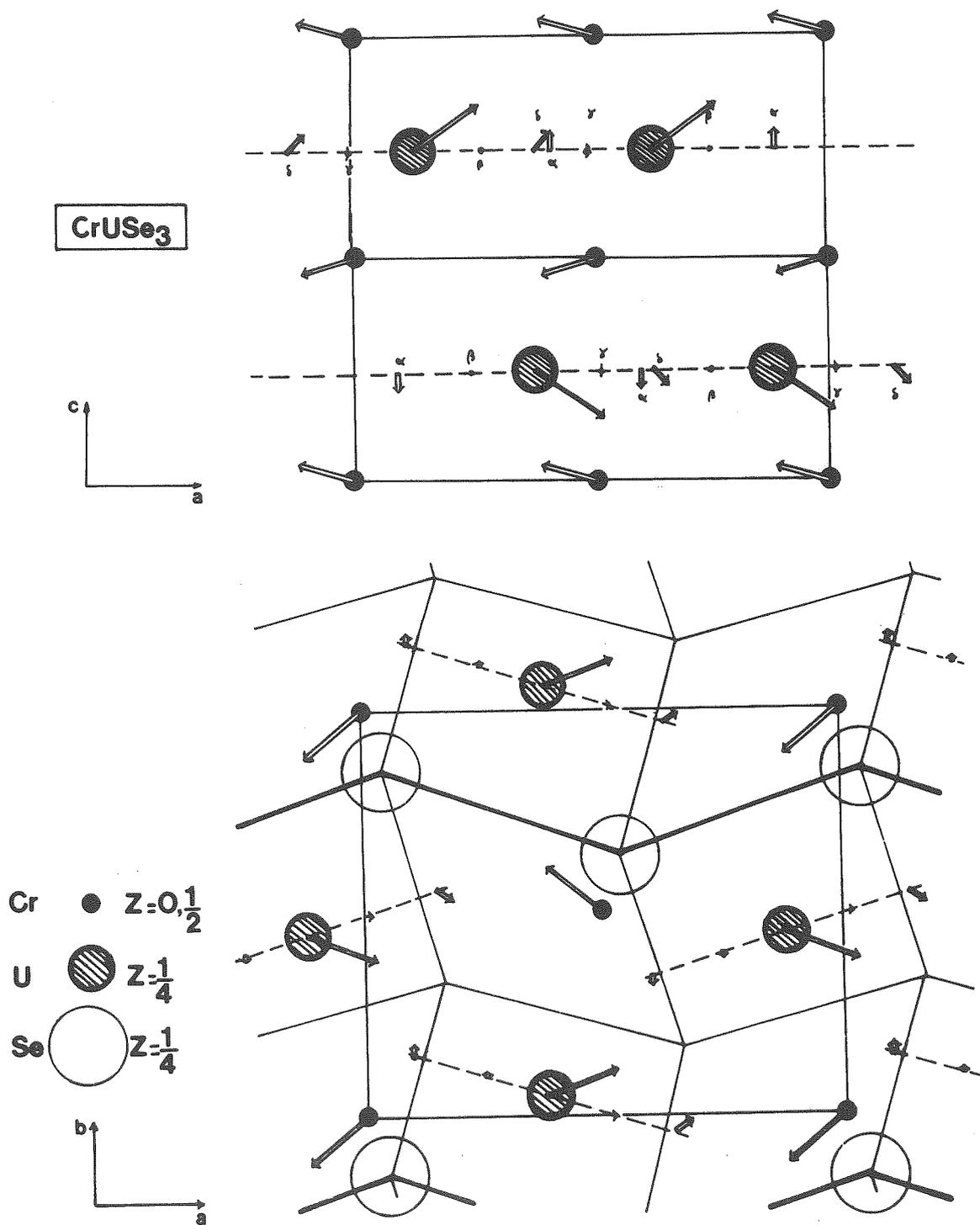


Figure 20.-  
 Structure magnétique de CrUSe<sub>3</sub>.

Enfin un affinement ne peut rendre compte même grossièrement des réflexions observées sans faire intervenir un mode  $A_z$  à la fois sur les sites des atomes de chrome et d'uranium, ce qui nous oblige à prendre pour groupe d'espace dans l'état ordonné le groupe  $Pna2_1$ , le groupe magnétique étant alors  $Pna'2'_1$ . (En effet, dans ce groupe, les positions 4a et 4c de Pnam se confondent avec la position générale 4a et notre numérotation des sites atomiques 4a et 4c est cohérente pour les atomes d'uranium et de chrome.) Dans ce groupe magnétique  $Pna'2'_1$ , l'arrangement des moments est décrit par le couplage des modes  $F_x$ ,  $C_y$  et  $A_z$  aussi bien pour le chrome que pour l'uranium.

Pour les composés  $VUS_3$  et  $CrUSe_3$ , le modèle délocalisé semble nettement préférable au modèle localisé, les résidus pondérés passant de 13% à 5,6% pour  $VUS_3$  et de 10% à 1,4% pour  $CrUSe_3$ . Pour  $VUSe_3$  à 100 K, le modèle délocalisé n'apporte rien, le modèle localisé donnant un accord excellent (1,9%). A  $T = 10$  K, le modèle localisé donne un accord bien moins bon ( $R = 9,9\%$ ), tandis que l'accord du modèle délocalisé reste très bon ( $R = 1,3\%$ ), aussi ce dernier est-il préférable.

### III. 3. $CrThS_3$ {24} ET LE MAGNETISME 6d

Ce composé est isomorphe aux précédents de la série  $MUX_3$ . Dans le but initial de mieux comprendre le comportement magnétique des composés  $MUX_3$ , nous avons réalisé une série de diffractogrammes de  $CrThS_3$  entre les températures de 300 K et 4,2 K sur le multidétecteur D1B. Les plus caractéristiques d'entre eux sont représentés par la figure 21. On voit apparaître au-dessous de 165 K la raie magnétique (010), puis aux alentours de 80 K les raies (101) et (011) se développent. Le tableau XV rend compte de leurs valeurs normalisées et corrigées de Lorentz.

TABLEAU XV

h k l	T = 80 K		T = 4,2 K	
	I obs.	$\sigma$	I obs.	$\sigma$
0 1 0	2,33	0,50	0,84	0,42
1 0 1	non obs.	0,41	1,91	0,40
0 1 1	0,00	0,80	3,88	0,84
1 1 0	0,00	0,71	0,00	0,78

$CrThS_3$  - Intensités magnétiques observées

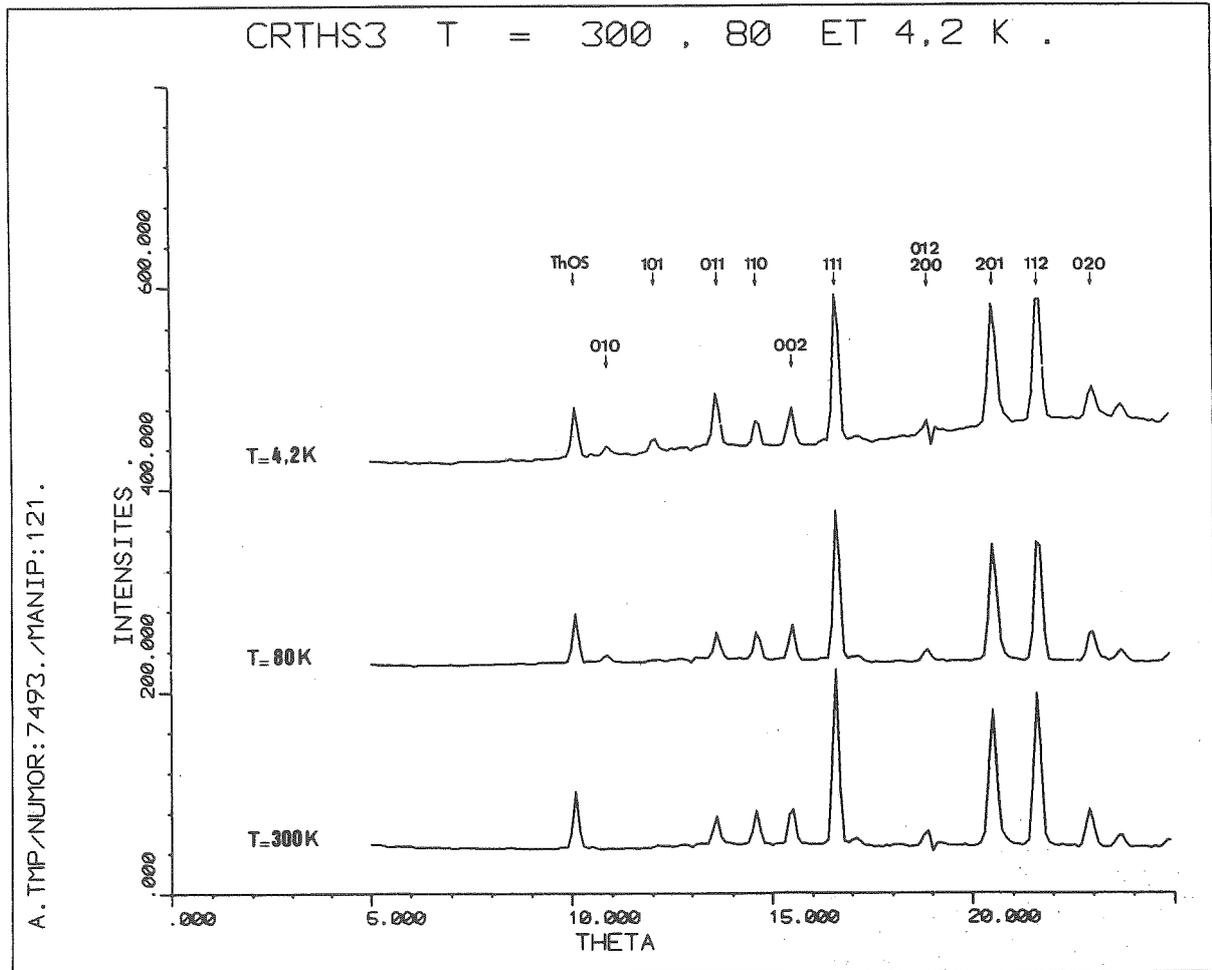


Figure 21.-

Diagrammes de diffraction neutronique de CrThS<sub>3</sub>.

a) Diffractogrammes de référence aux températures de 300, 80 et 4,2 K.

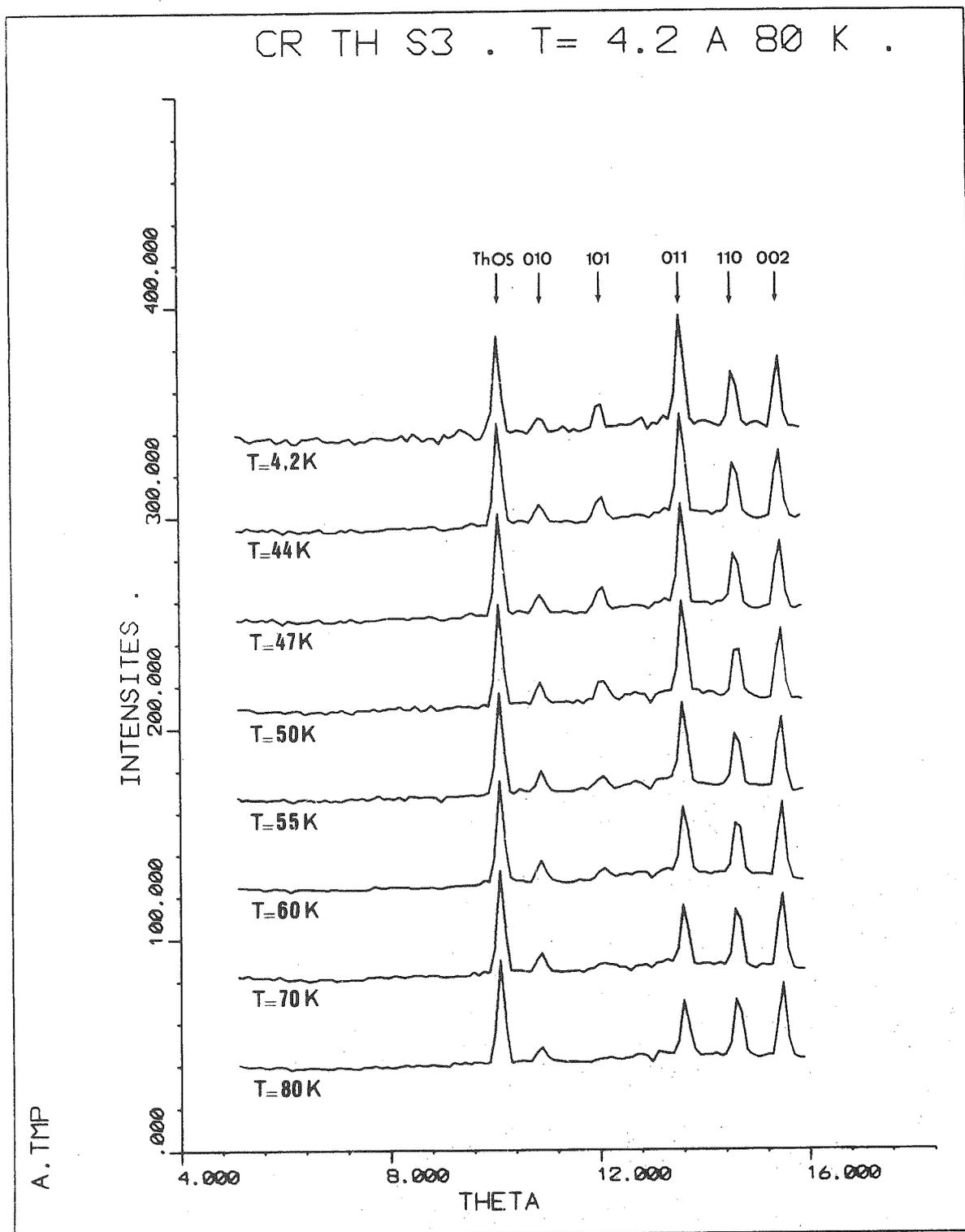


Figure 21.-

Diagrammes de diffraction neutronique de CrThS<sub>3</sub>.

b) Evolution de quelques réflexions de CrThS<sub>3</sub> avec la température autour de 60 K.

Les expressions des facteurs de structure sont données par le tableau XVI et le comportement sous champ magnétique indique que CrThS<sub>3</sub> est antiferromagnétique. Les seuls modes possibles, compatibles avec la symétrie Pnam, sont donc C<sub>x</sub>, G<sub>z</sub> et c<sub>x</sub> (représentation irréductible Γ<sub>3</sub><sup>+</sup> de Pnam).

TABLEAU XVI

CrThS<sub>3</sub> - Facteurs de structure à 4,2 K

h k l	$ \vec{F}_1 ^2$	Expression algébrique de $\vec{F}$	Conséquences
0 0 1	non obs.	$A_{xy}^{\vec{}} + ia_{xy}^{\vec{}}$	mode $A_{xy}^{\vec{}}$ interdit
1 0 0	non obs.	$C_{yz}^{\vec{}} + 0,743 \cdot c_{yz}^{\vec{}} - i \cdot 0,669 \cdot g_{yz}^{\vec{}}$	mode $C_{yz}^{\vec{}}$ interdit
0 1 0	0,42	$C_{xz}^{\vec{}} + c_{xz}^{\vec{}} \cdot 0,947 + i \cdot 0,321 \cdot a_{xz}^{\vec{}}$	mode $C_x^{\vec{}}$ présent donc $\Gamma_3^+$
1 0 1	0,48	$\vec{G} + i \cdot 0,743 \cdot \vec{g} + \vec{c} \cdot 0,669$	contribution de $\vec{G}_z$ ou de $\vec{c}_x$
0 1 1	0,97	$\vec{G} + i \cdot 0,947 \cdot \vec{g} - 0,321 \cdot \vec{f}$	contribution de $\vec{G}_x$ , $\vec{g}_z$ ou $\vec{f}_y$
1 1 0	0,00	$\vec{F} - 2\vec{m}_1 \cdot 0,917 - 2\vec{m}_3 \cdot 0,488$	avec $\vec{m}_2 = \vec{m}_1$ et $\vec{m}_4 = \vec{m}_3$
$\vec{C}, \vec{F}, \vec{G}$ et $\vec{A}$ représentent les modes magnétiques et $\vec{M}_j$ les moments pour la position 4a ; et $\vec{c}, \vec{f}, \vec{g}$ et $\vec{a}$ et $\vec{m}_j$ leurs équivalents pour la position 4c de Pnam.			

A la température de 80 K, l'unique réflexion observée (010) se justifie par un mode C<sub>x</sub> sur l'atome de chrome avec μ<sub>Cr</sub> = 0,55 μ<sub>B</sub> ; à T = 4,2 K nous avons envisagé trois modèles différents (Tableau XVII)

TABLEAU XVII

CrThS<sub>3</sub> - Modèles de structure magnétique à T = 4,2 K

h k l	0 1 0	1 0 1	0 1 1	1 1 0	(0 1 2) (2 0 0)		
Observations	Intensités	0,84	1,91	3,88	0,00	non obs.	
	$\sigma$	0,42	0,40	0,84	0,78	0,6	
Modèles							
Positions Sites Composantes ( $\mu_B$ )							
4a	Cr	( $\mu_x = -0,6_0(C)$ ( $\mu_z = 0,9_7(G)$	0,72	2,22	2,38	0,00	1,05
R = 23%							
4a	Cr	( $\mu_x = -0,1_8(C)$ ( $\mu_z = 1,1_9(G)$	0,87	1,99	3,61	0,027	0,35
4c	Th	$\mu_x = -0,4_9(C)$					
R = 4%							
4a	Cr	( $\mu_x = -0,2_9(C)$ ( $\mu_z = 1,2_5(G)$	0,80	1,90	3,93	0,187	0,02
4c	$\alpha$ (*)	$\mu_x = -0,4_5$					
R = 2%							

(\*) :  $\alpha$  est le site le plus proche du chrome déjà utilisé pour les modèles délocalisés des structures magnétiques de la série MUX<sub>3</sub>.

On constate que le moment du chrome seul ne peut pas justifier les diagrammes observés au-dessous de 80 K, aussi devons-nous admettre qu'il existe dans le proche voisinage de l'atome de thorium un moment magnétique d'environ 0,5  $\mu_B$ . Le thorium est connu comme un atome non magnétique, son paramagnétisme à l'état métallique [25] étant surtout dû aux électrons de conduction ; la faible pente positive de la susceptibilité est attribuée à la variation thermique de la structure électronique.

Les calculs théoriques de Koelling et Freeman {26} montrent que les états 5f sont situés à environ  $0,1 R_y$  (1,4 eV) au-dessus du niveau de Fermi, ce qui semble exclure toute participation de la couche 5f du thorium tel qu'il est observé dans  $CrThS_3$ . Il semble par ailleurs improbable que la contribution magnétique supplémentaire (que nous pensons pouvoir attribuer au thorium) soit le fait de la covalence des électrons 3d du chrome, car dans ce cas, le moment apparaîtrait en même temps que celui du chrome (à 160 K et non pas à 80 K). Les calculs de bande sur ThP de Davis {27} conduisent au modèle de bande illustré par la figure 22. Dans cette structure, retrouvée par Danan et al. {28} pour ThS, la bande 6d fait partie de la bande de valence et contient approximativement 2 électrons. Dans notre composé  $CrThS_3$ , où il y a deux atomes de soufre pour un atome de thorium, les états 6d formeront une bande moins remplie, mais qui ne sera pas vide du fait des électrons apportés par le chrome (et aussi parce que le composé n'est pas vraiment ionique, mais seulement un semi-métal). Sous l'effet du champ magnétique interne dû aux moments magnétiques du chrome (dans un modèle de champ effectif) une orbitale (atomique ou moléculaire) incomplètement remplie peut présenter un moment magnétique. Dans certains cas, l'échange entre ces orbitales possédant un déficit en électron est suffisant pour faire apparaître un ordre magnétique des moments en l'absence de toute autre interaction magnétique. Ce cas est celui du radical NO dans certains sels organiques {29}. Pour avoir un moment magnétique de l'ordre de  $0,5 \mu_B$ , il suffit d'avoir environ 0,5 électron non compensé sur une orbitale 6d du thorium dans  $CrThS_3$  ou de l'uranium dans  $CrUS_3$ . Dans  $CrUS_3$ , le ferromagnétisme des centres de moments  $\alpha$  et  $\delta$  (aux deux extrémités du prisme de coordination de l'atome d'uranium) semble être d'une nature différente (du fait de sa direction différente) du magnétisme central de l'uranium, qui, lui, ne peut être que l'effet de la contribution des électrons 5f. C'est pourquoi, il est logique d'attribuer ce moment  $\alpha + \delta$  à la bande 6d, plus particulièrement à l'orbitale  $6d_{z^2}$  qui est la seule dont le terme angulaire autorise une extension alignée selon une direction unique, telle que l'axe du prisme. Les distances les plus courtes entre les atomes de chrome et les sites  $\alpha$  et  $\delta$  sont  $\alpha - Cr = 2,47 \text{ \AA}$  et  $\delta - Cr = 3,36 \text{ \AA}$ . Cette dissymétrie est certainement à l'origine de la prédominance du moment sur le site  $\alpha$  dans  $CrUS_3$  (par rapport à  $\delta$ ). Elle a pour conséquence probable une polarisation de l'orbitale  $6d_{z^2}$  en direction du site  $\alpha$ , polarisation qui peut être traitée comme une hybridation de  $6d_{z^2}$  avec les orbitales 4s du chrome. Ceci conduit à considérer le modèle où  $\alpha$  est magnétique comme le plus vraisemblable dans  $CrThS_3$ .



### III. 4. PROPRIETES SOUS CHAMP MAGNETIQUE

---

Les propriétés magnétiques de  $\text{CrUSe}_3$  {30},  $\text{VUS}_3$  et  $\text{VUSe}_3$  {30} sont tout à fait analogues à celles de  $\text{CrUS}_3$ , tous ces composés présentent le phénomène de parois étroites. Les figures 23, 24 et 25 représentent leurs courbes d'aimantation isothermes. Seul  $\text{VUS}_3$  montre, au-delà d'un champ de 100 Koe, une courbure inattendue de l'aimantation (figure 25). L'inverse de la susceptibilité de  $\text{VUS}_3$  (figure 26) à haute température n'est pas exactement linéaire. Sa faible courbure négative suggère une évolution thermique de la structure électronique ou un faible paramagnétisme de Pauli (les composés de la série  $\text{MUX}_3$  sont des semi-métaux). L'étude de ces anomalies propres à  $\text{VUS}_3$  nécessite des champs magnétiques plus élevés que ceux dont nous disposons (maximum : 150 Koe), ainsi que des mesures de conductivité en fonction de la température (en projet).

$\text{CoUS}_3$  et  $\text{CoUSe}_3$  qui font partie de la série  $\text{MUX}_3$  ont un comportement magnétique très différent. Ces deux composés ne présentent aucun des phénomènes propres aux parois étroites (ni champ seuil, ni traînage magnétique). Une aimantation notable est obtenue dès l'application d'un champ de quelques centaines d'oersted (figures 27 et 28). La variation thermique de l'aimantation rémanente de  $\text{CoUSe}_3$  (figure 29) est inhabituelle et présente de grandes similitudes avec celle obtenue par Gordon et al. pour  $\text{PrCrO}_3$  {31}. L'importante variation, entre 50 et 100 K, serait due à une mise en ordre du moment magnétique de l'atome d'uranium sous l'effet des interactions entre l'uranium et le métal de transition, dont le moment magnétique s'ordonne à une température plus élevée ( $T_C = 1100$  K pour notre échantillon de  $\text{CoUSe}_3$ ). Une autre explication des courbes peut être donnée en supposant qu'une impureté ferromagnétique inconnue est présente dans le composé. Cette mise en ordre des moments magnétiques peut être accompagnée d'une rotation des moments magnétiques du cobalt comme cela se produit dans de nombreux composés de terres rares et d'éléments de transition 3d {32,33}. Un tel phénomène est observé avec le composé  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  (Partie B, Chapitre V). L'aimantation rémanente de  $\text{CoUS}_3$  (figure 30) ne présente pas de singularité particulière ; aussi la mise en ordre simultanée des moments magnétiques des atomes d'uranium et de chrome est-elle probable. Une étude par diffraction neutronique serait nécessaire pour mieux rendre compte des comportements de ces deux composés. Celle-ci reste problématique du fait des difficultés que soulèvent des préparations en grandes quantités (3 à 4 cm<sup>3</sup>) (voir paragraphe III. 1.).

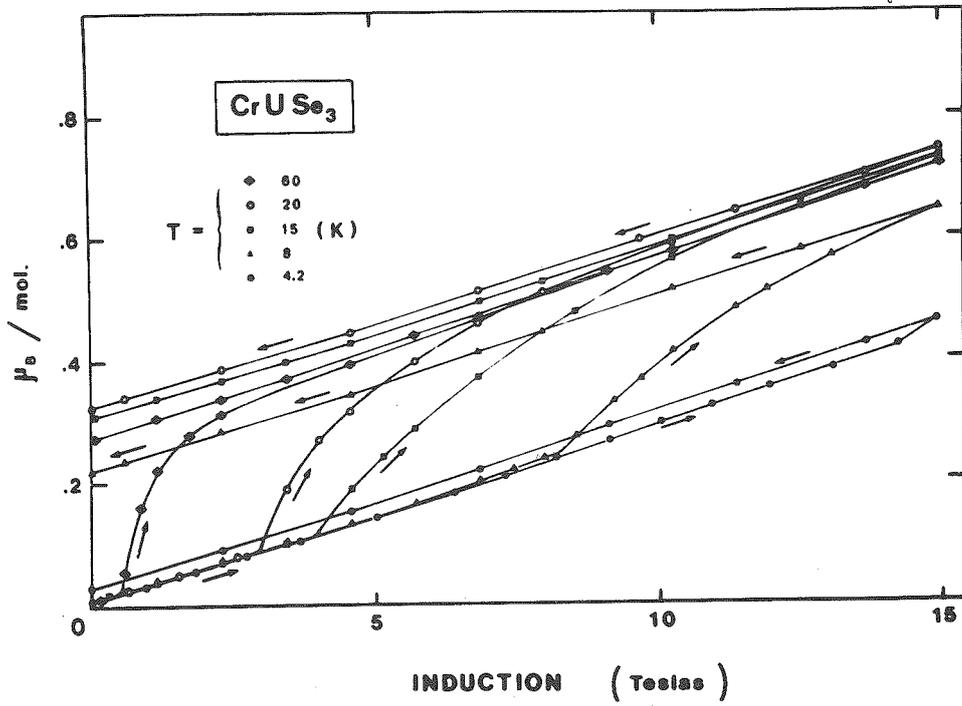


Figure 23.-  
Courbes d'aimantation isotherme de  $\text{CrUSe}_3$ .

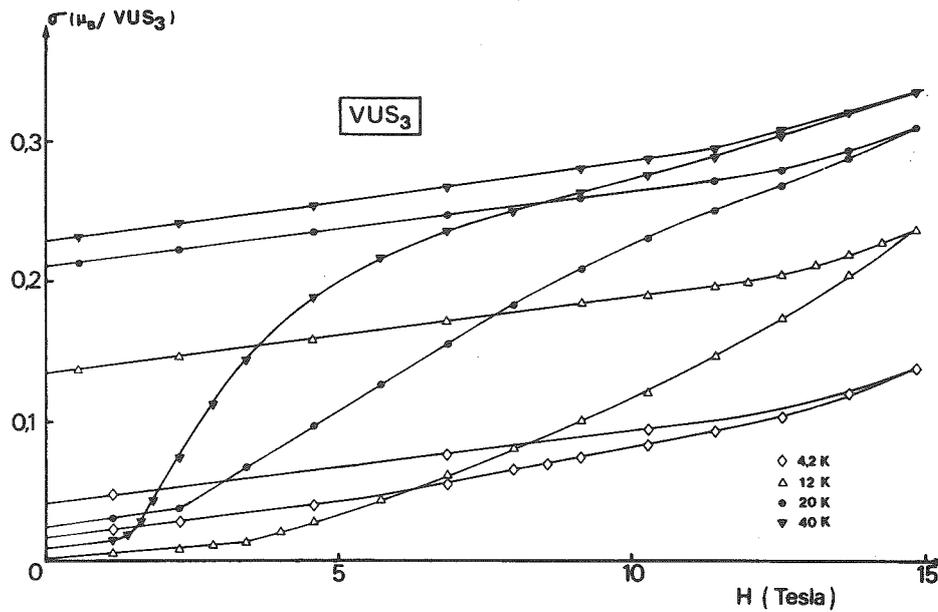


Figure 24.-  
Courbes d'aimantation isotherme de  $\text{VUS}_3$ .

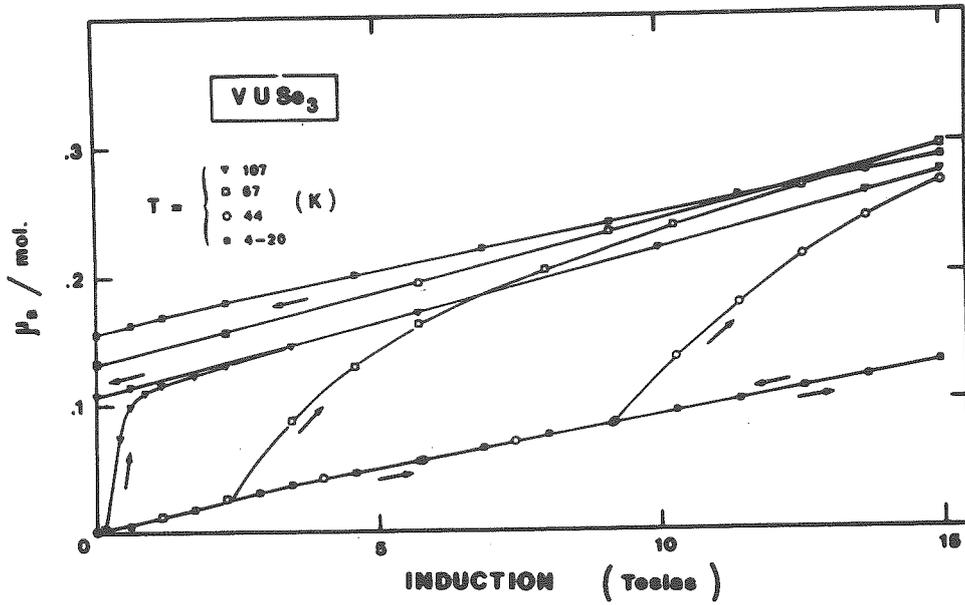


Figure 25.-  
Courbes d'aimantation isotherme de  $VUS_3$ .

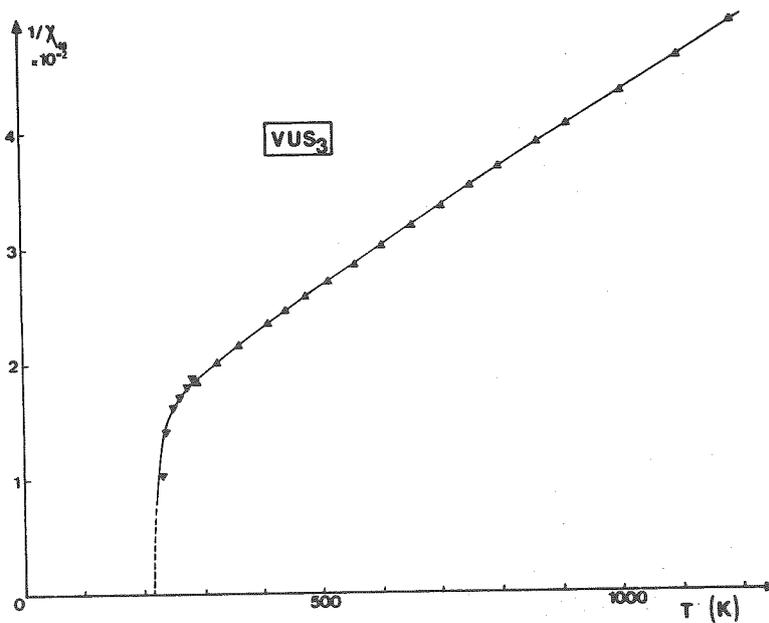


Figure 26.-  
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de  $VUS_3$ .

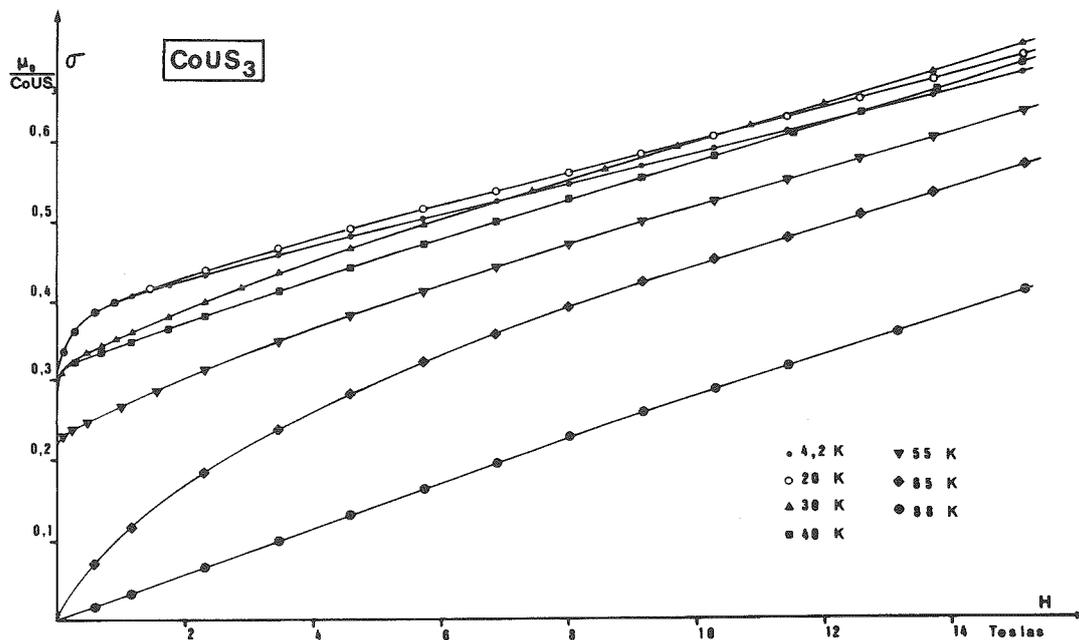


Figure 27.-  
Courbes d'aimantation isotherme de  $\text{CoUS}_3$ .

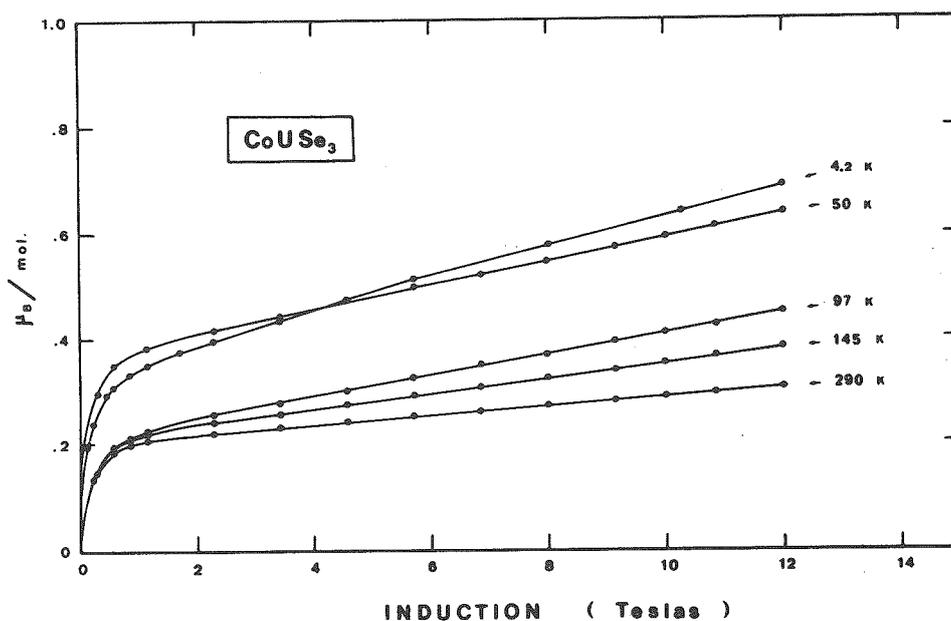


Figure 28.-  
Courbes d'aimantation isotherme de  $\text{CoUSe}_3$ .

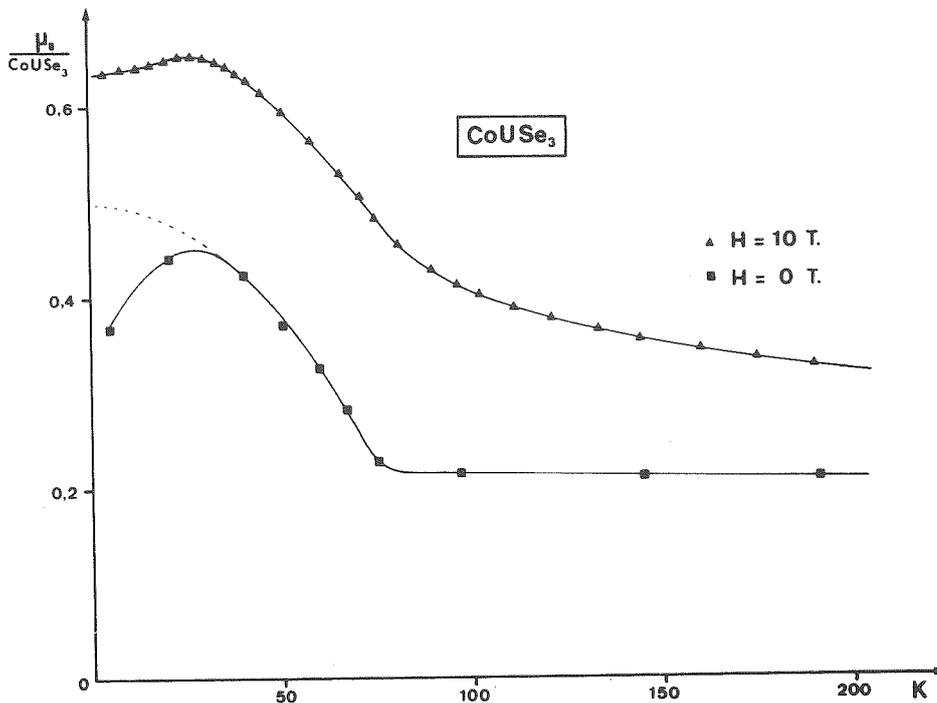


Figure 29.-

$CoUSe_3$  - Variation thermique de l'aimantation sous un champ magnétique de 10 Teslas. La courbe en champ nul est obtenue en extrapolant la partie linéaire de l'aimantation isotherme (figure 28). Celle-ci n'est pas atteinte à basse température en-dessous de 15 T, aussi avons-nous estimé l'aimantation en champ nul (courbe en tirets).

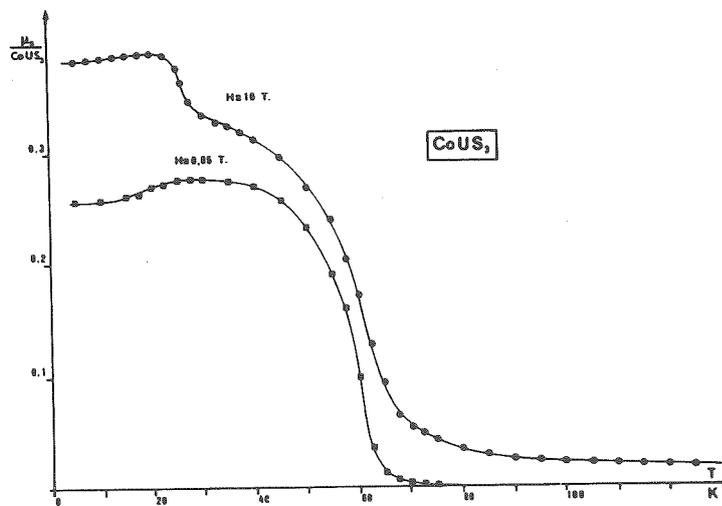


Figure 30.-

Variation thermique de l'aimantation de  $CoUS_3$ .

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de  $\text{CrThS}_3$  (figure 31) présente des anomalies importantes aux environs de 300 et 160 K. Bien que 160 K soit la température de Néel de  $\text{CrThS}_3$ , ces accidents doivent être imputés à la présence d'impuretés du genre  $\text{CrS}_x$  (plus précisément  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ ). En effet, ces composés présentent deux transitions à ces températures {34},  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  est ferrimagnétique entre 160 et 300 K puis héliomagnétique en-dessous de 160 K. Une proportion de moins de 2% (invisible aux rayons X comme aux neutrons) suffit à faire apparaître ces transitions sur la courbe  $1/\chi = f(T)$ . Cette courbe présente un coude peu marqué au voisinage de  $T_T = 80$  K qui peut être mis en relation avec la transition (ordre du moment du thorium) de  $\text{CrThS}_3$  à cette température. A haute température, la susceptibilité de  $\text{CrThS}_3$  suit une loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie molaire comprise entre 2,8 et 3,0 uem/oe/mole, compte tenu des impuretés. Le moment effectif qui s'en déduit est d'environ  $4,8 \mu_B$ /formule  $\text{CrThS}_3$  et la température de Curie paramagnétique est voisine de -250 K. Ceci permet d'attribuer une configuration électronique proche de  $3d^4$  à l'atome de chrome dans  $\text{CrThS}_3$ ; celle-ci est en accord avec la valence +2 du chrome dans ces composés. La forte réduction de moment observée dans l'état ordonné ( $\text{CrUS}_3$  :  $2,4 \mu_B$ ,  $\text{CrUSe}_3$  :  $2,2 \mu_B$  et  $\text{CrThS}_3$  :  $1,28 \mu_B$ ) qui se retrouve dans d'autres composés comme  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  {35}, peut être attribuée à une forte réduction par covalence. La diminution plus grande dans le cas de  $\text{CrThS}_3$  ne semble pas avoir, pour le moment, d'explication satisfaisante.

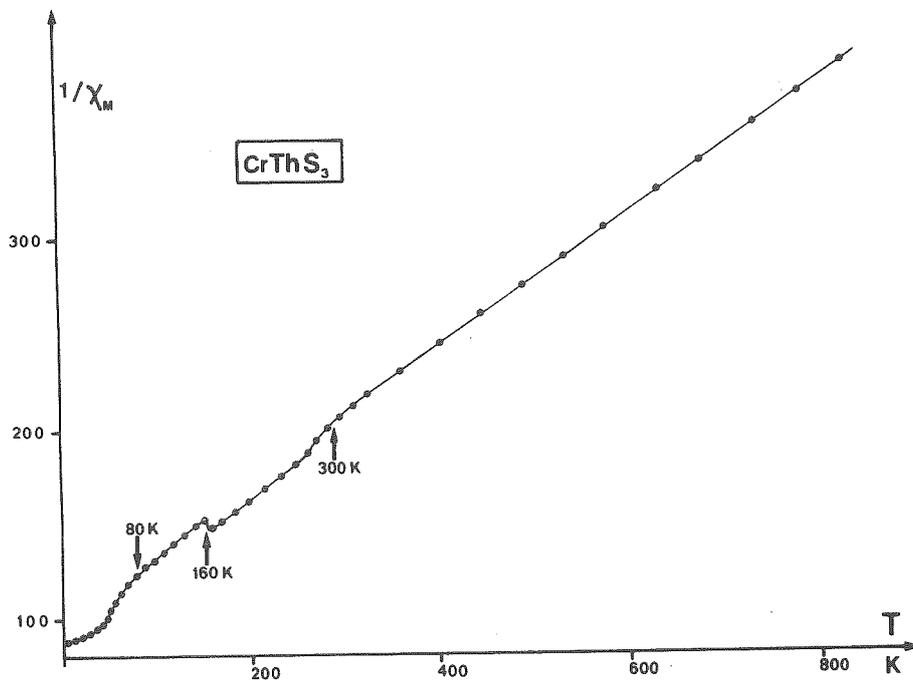


Figure 31.-

Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de  $\text{CrThS}_3$ .



PARTIE B

LA SERIE  $MU_2X_5$

ETUDE DES COMPOSES  $FeU_2S_5$  et  $CoU_2S_5$

---

$FeU_2S_5$  et  $CoU_2S_5$  sont deux composés isomorphes faisant partie d'une série plus large, comprenant entre autres  $FeU_2Se_5$  et des composés équivalents avec le thorium. Leur structure cristalline est à rapprocher de celle du carbure de Hägg  $Fe_5C_2$  {36,37}. Ces composés se comportent comme de faibles ferromagnétiques, les températures de Curie sont voisines de l'ambiante ( $T_c = 250$  K pour  $FeU_2S_5$  et  $T_c = 270$  K pour  $CoU_2S_5$ ). En-dessous de  $T_c$ , l'élément de transition 3d s'ordonne antiferromagnétiquement, la faible composante ferromagnétique est attribuée à une légère polarisation du moment de l'atome d'uranium. Cette dernière augmente progressivement quand la température décroît pour tendre vers un ordre ferromagnétique non colinéaire des moments des atomes d'uranium. Cette évolution est progressive pour  $CoU_2S_5$ , tandis qu'elle provoque une transition bien marquée avec abaissement de symétrie dans le cas de  $FeU_2S_5$ . Bien que celui-ci soit le composé type pour ce qui est de la structure cristalline, la plus grande complexité de ses propriétés magnétiques nous conduit à examiner d'abord le cas de  $CoU_2S_5$ .



STRUCTURE CRISTALLINE DE LA SERIE  $MU_2X_5$   
et  
LE COMPOSE  $CoU_2S_5$

---

IV. 1. STRUCTURE CRISTALLINE DES COMPOSES DE LA SERIE  $MU_2X_5$

---

$FeU_2S_5$  est le seul composé de la série dont nous avons des monocristaux. Aussi la structure cristalline de ces composés a-t-elle été déterminée pour  $FeU_2S_5$  par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles NONIUS à Rennes par H. Noël {38}. Pour  $CoU_2S_5$ , nous avons vérifié que les paramètres de positions atomiques obtenus pour  $FeU_2S_5$  justifiaient les quelques intensités mesurables par la technique des poudres aux neutrons dans l'état paramagnétique (il ne peut être question d'affiner les positions de trois soufres et d'un uranium en position générale avec au mieux une trentaine de réflexions). Les facteurs de température isotropes et le facteur d'échelle ont pu être estimés. Ces composés cristallisent dans le système monoclinique, groupe  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ), avec les paramètres regroupés dans le tableau XVIII et quatre unités moléculaires  $MU_2X_5$  par maille {38}. La répartition des atomes de la maille est donnée par le tableau XIX.

De même que nous avons décrit la structure de  $CrUS_3$  en la comparant à la cémentite, de même on peut rapprocher la structure  $MU_2X_5$  de celle du carbure de Hägg  $\square C_2Fe_5$ , usuellement de formule  $Fe_5C_2$  ( $\square$  est une lacune), qui lui est isomorphe ( $M \rightarrow \square$ ,  $U \rightarrow C$ ,  $X \rightarrow Fe$ ). Les atomes d'uranium ont six atomes de soufre pour premiers voisins formant un prisme droit à base triangulaire ; comme dans la série  $MUX_3$ . Les atomes de transition 3d (Fe, Co) sont sur un site octaédrique inoccupé dans  $Fe_5C_2$  (la lacune de  $\square C_2Fe_5$ ). Toujours comme pour la série  $MUX_3$ , les prismes d'uranium et les octaèdres de métaux de transition 3d s'organisent respectivement en nappes de prismes et d'octaèdres parallèles au plan xy ( $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ).

./.

TABLEAU XVIII

Mailles cristallines de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  et  $\text{CoU}_2\text{S}_5$

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
$\text{FeU}_2\text{S}_5$	14,697	6,326	7,024	96,50
$\text{CoU}_2\text{S}_5$	14,685	6,259	7,020	96,42

TABLEAU XIX

$\text{FeU}_2\text{S}_5$ , paramètres de position

Atomes	Position	Coordonnées			Symétrie
		x	y	z	
U	8f	0,106	0,220	0,081	1
Fe	4d	0,25	0,25	0,50	$\bar{1}$
$\text{S}_I$	4e	0,0	0,912	0,25	$2_y$
$\text{S}_{II}$	8f	0,089	0,380	0,428	1
$\text{S}_{III}$	8f	0,280	0,420	0,188	1

La différence entre les deux séries consiste en la présence de deux nappes de prismes entre chaque nappe d'octaédres (figure 32). La symétrie du site de l'atome M est conservée (centre de symétrie) tandis que celle de l'uranium est perdue (le plan de symétrie). Il est important de remarquer que la succession des nappes prismes - octaédres - prismes est identique pour les deux séries. Le tableau XX résume les équivalences entre les deux familles  $MUX_3$  et  $MU_2X_5$ .

TABLEAU XX

Relations entre les structures cristallines  $MUX_3$  et  $MU_2X_5$   
 Comparaison de  $CoUS_3$  et  $CoU_2S_5$

	Co U S <sub>3</sub>	Co U <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
Paramètres de mailles dans le plan des nappes (Å)	$ \vec{a}  = 6,990 \text{ \AA}$ $ \vec{b}  = 5,914 \text{ \AA}$	$ \vec{c}  = 7,024 \text{ \AA}$ $ \vec{b}  = 6,259 \text{ \AA}$
3ème paramètre (Å)	$ \vec{c}  = 8,625 \text{ \AA}$	$ \vec{a}  = 14,685 \text{ \AA}$
Distance entre les nappes (Å)	$\frac{c}{4} = 2,156 \text{ \AA}$	$\frac{a \sin \beta}{6} = 2,432$

#### IV. 2. ETUDE MAGNETIQUE DE $CoU_2S_5$

##### IV. 2. 1. Structure magnétique de $CoU_2S_5$

Des mesures préliminaires d'aimantation faites par H. Noël ont montré l'existence d'une température de Curie à 270 K. Compte tenu de la variation thermique de l'aimantation rémanente (figure 35), nous avons été amenés à faire trois diffractogrammes aux températures de 300, 125 et 4,2 K (figure 33). La théorie macroscopique de Bertaut conduit pour le groupe C2/c, avec un vecteur de propagation  $\vec{q} = 0$ , aux couplages des modes indiqués par le tableau XXI avec la numérotation des sites précisée dans le tableau XXII.

./.

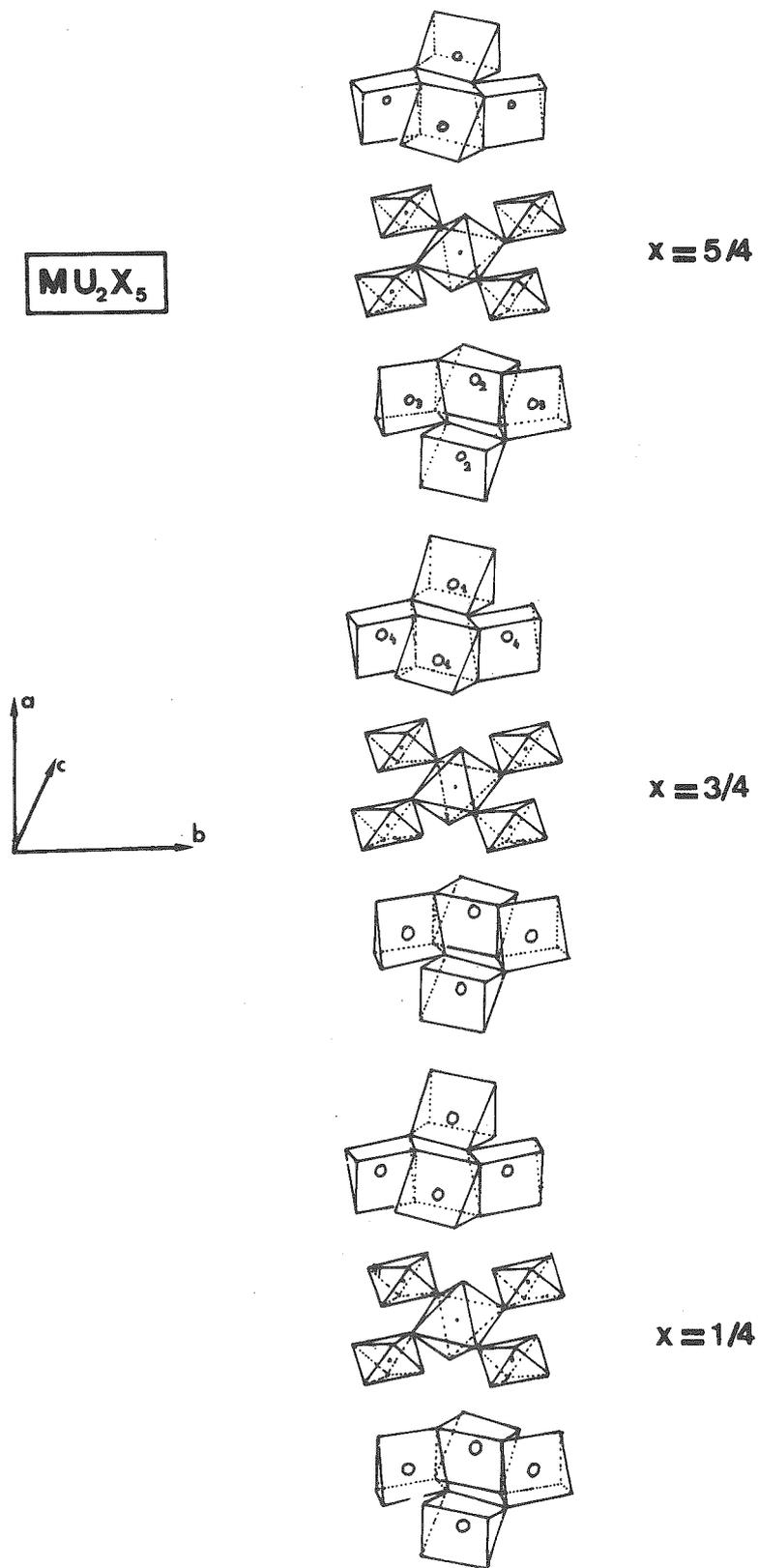


Figure 32.-

La structure cristalline MU<sub>2</sub>X<sub>5</sub> en "éclaté" montrant la succession des nappes de prismes et d'octaèdres.

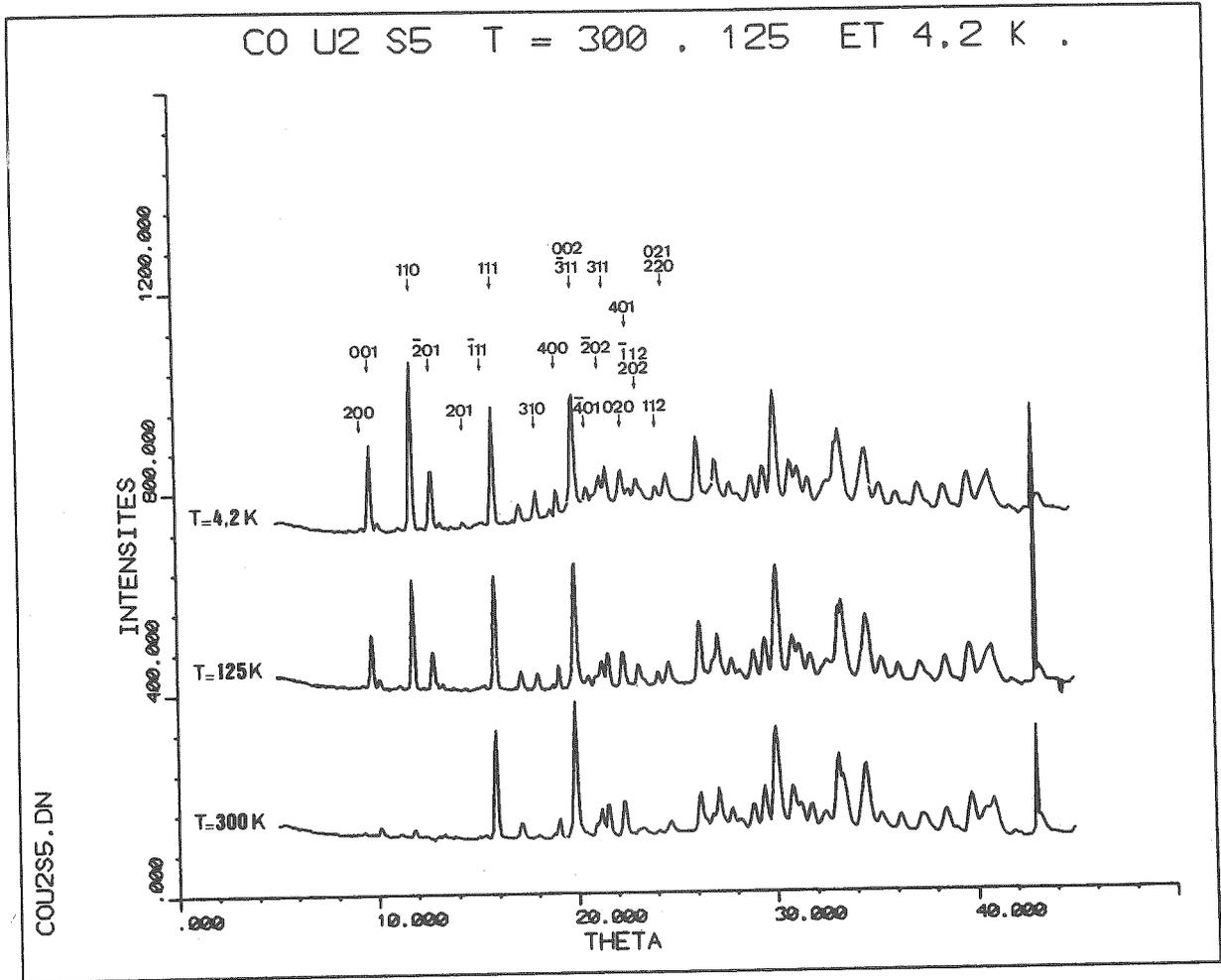


Figure 33.-

Diagramme de diffraction neutronique de  $\text{CoU}_2\text{S}_5$ .

TABLEAU XXI

Représentations irréductibles  
et vecteurs de base relatifs aux sites 8f et 4d

Représentation	Eléments générateurs		Vecteurs de base					
	2y	$\bar{1}$	8f (U)			4d (Co)		
			x	y	z	x	y	z
$\Gamma_1^+$	1	1	$c_x$	$f_y$	$c_z$	$G_x$	$F_y$	$G_z$
$\Gamma_2^+$	-1	1	$f_x$	$c_y$	$f_z$	$F_x$	$G_y$	$F_z$
$\Gamma_1^-$	1	-1	$a_x$	$g_y$	$a_z$			
$\Gamma_2^-$	-1	-1	$g_x$	$a_y$	$g_z$			

La translation  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  est traitée comme un élément du groupe de translation (cas où  $\vec{q} = 0$ ); f, g, c, a désignent les modes (++++), (+--+), (++--) et (+--+)  
de l'uranium et F et G les modes (++) et (+-) du cobalt.

TABLEAU XXII

Numérotation des sites pour la série  $MU_2X_5$

Numéros	Coordonnées uranium (8f)			Coordonnées métal 3d (4d)		
	x	y	z			
1	x	y	z	1/4	1/4	1/2
2	-x	-y	-z	3/4	1/4	0
3	-x	y	$\frac{1}{2} - z$			
4	x	-y	$\frac{1}{2} + z$			

Les intensités magnétiques observées ne sont compatibles qu'avec la présence des modes  $c_x, f_y, c_z$  et  $G_x, F_y, G_z$  de la représentation  $\Gamma_1^+$ . L'absence d'intensité notable pour la réflexion (200) indique que le mode  $F_y$  (métal 3d) n'est pas présent, ou est négligeable. Les affinements de la structure magnétique conduisent à un excellent accord pour les deux températures ( $R = 2,3\%$  à  $T = 125$  K et  $R = 0,7\%$  à  $T = 4,2$  K) avec les intensités observées et calculées reportées dans le tableau XXIII et les composantes de moments fournies par le tableau XXIV. La figure 34 représente la structure magnétique obtenue à  $4,2$  K. On constate que l'évolution en température décroissante (de  $125$  K à  $4,2$  K) consiste en une forte augmentation du moment de l'atome d'uranium (de  $0,36 \mu_B$  à  $1,77 \mu_B$ ) ; la composante ferromagnétique n'existe que sur l'atome d'uranium et prend les valeurs de  $0,16 \mu_B$  à  $125$  K et  $0,68 \mu_B$  à  $4,2$  K. Cette augmentation de moment est en accord avec la courbe d'aimantation rémanente (figure 35). Une autre particularité est l'absence de rotation de moments magnétiques significative.

#### IV. 2. 2. Propriétés sous champs magnétiques intenses

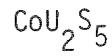
Les courbes d'aimantation isotherme de  $CoU_2S_5$  (figure 36) obtenue avec des champs magnétiques allant jusqu'à  $150$  Koe au S.N.C.I., montrent une grande similitude avec celles de  $CrUS_3$ .  $CoU_2S_5$  présente donc aussi le phénomène des parois étroites. La variation du champ seuil est différente de celle obtenue pour  $CrUS_3$  (figure 37). Cette différence semble due à la manière dont le moment de l'atome d'uranium (et donc la composante ferromagnétique qui lui est associée) varie. Ce champ seuil ne paraît pas devoir s'annuler avant le point de Curie ( $T_c = 270$  K). Ce comportement est caractéristique d'une anisotropie magnétocristalline extrêmement élevée dont l'énergie serait beaucoup plus grande que l'énergie d'échange.

TABLEAU XXIII

Intensités observées et calculées de  $\text{CoU}_2\text{S}_5$

h	k	l	T = 125 K			T = 4,2 K		
			I obs.	I calc.	$\sigma$	I obs.	I calc.	$\sigma$
2	0	0	0,07	0,00	0,15	0,07	0,06	0,13
0	0	1	3,49	3,47	0,13	5,86	5,86	0,13
1	1	0	9,34	9,31	0,25	17,39	17,37	0,24
1	-1	0						
-2	0	1	4,68	5,02	0,53	8,42	8,59	0,50
2	0	1	0,10	0,22	0,15	1,08	1,06	0,10
-1	1	1	0,00	0,00	0,31	0,00	0,08	0,30
-1	-1	1						
1	1	1	0,38	0,06	0,79	5,62	5,70	0,72
1	-1	1						
4	0	0	0,43	0,04	1,94	1,36	0,66	1,59
-3	1	1	1,32	0,07	2,72	1,97	1,27	4,02
-3	-1	1						
0	0	2						
-4	0	1	2,83	3,39	2,29	4,87	6,48	3,03
-2	0	2	1,10	0,04	2,26	1,55	0,73	3,21
3	1	1	0,94	0,03	1,91	1,65	0,48	3,35
3	-1	1						
0	2	0	0,61	0,00	1,32	1,58	0,00	3,25
4	0	1	0,10	0,40	1,30	4,16	4,60	2,87
-1	1	2	6,54	5,63	2,02	5,55	6,44	4,33
-1	-1	2						
2	0	2						
1	1	2	3,35	2,70	1,81	4,97	4,18	1,69
1	-1	2						
2	2	0	4,68	5,63	1,76	9,23	9,01	1,78
2	-2	0						
0	2	1						
0	-2	1						

TABLEAU XXIV



Structures magnétiques à 125 K et 4,2 K

Températures	Atomes	Composantes ( $\mu_B$ )	Modes	Modules ( $\mu_B$ )	Résidu pondéré
T = 125 K	Co	( x 2,3 <sub>3</sub>	G <sub>x</sub>	3,0 <sub>3</sub>	R = 0,038
		( y -	G <sub>z</sub>		
( z 1,9 <sub>4</sub>					
U	( x -0,1 <sub>3</sub>	c <sub>x</sub>	0,3 <sub>6</sub>		
	( y 0,1 <sub>6</sub>	f <sub>y</sub>			
( z 0,2 <sub>9</sub>	c <sub>z</sub>				
T = 4, 2 K	Co	( x 2,4 <sub>9</sub>	G <sub>x</sub>	3,0 <sub>7</sub>	R = 0,007
		( y -	G <sub>z</sub>		
( z 1,7 <sub>9</sub>					
U	( x -0,4 <sub>7</sub>	c <sub>x</sub>	1,7 <sub>7</sub>		
	( y 0,6 <sub>8</sub>	f <sub>y</sub>			
( z 1,5 <sub>7</sub>	c <sub>z</sub>				

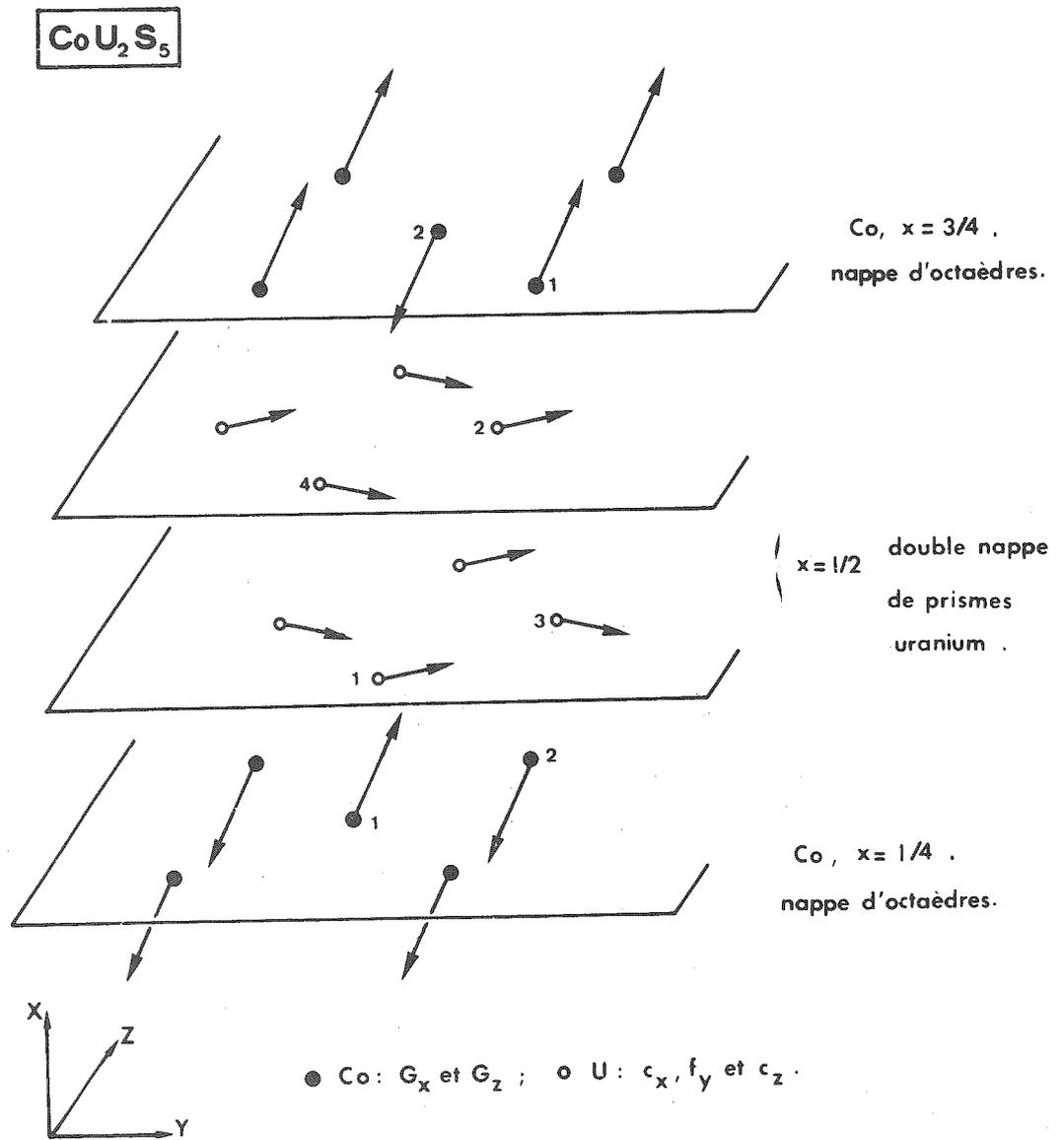


Figure 34.-  
Structure magnétique de  $\text{CoU}_2\text{S}_5$

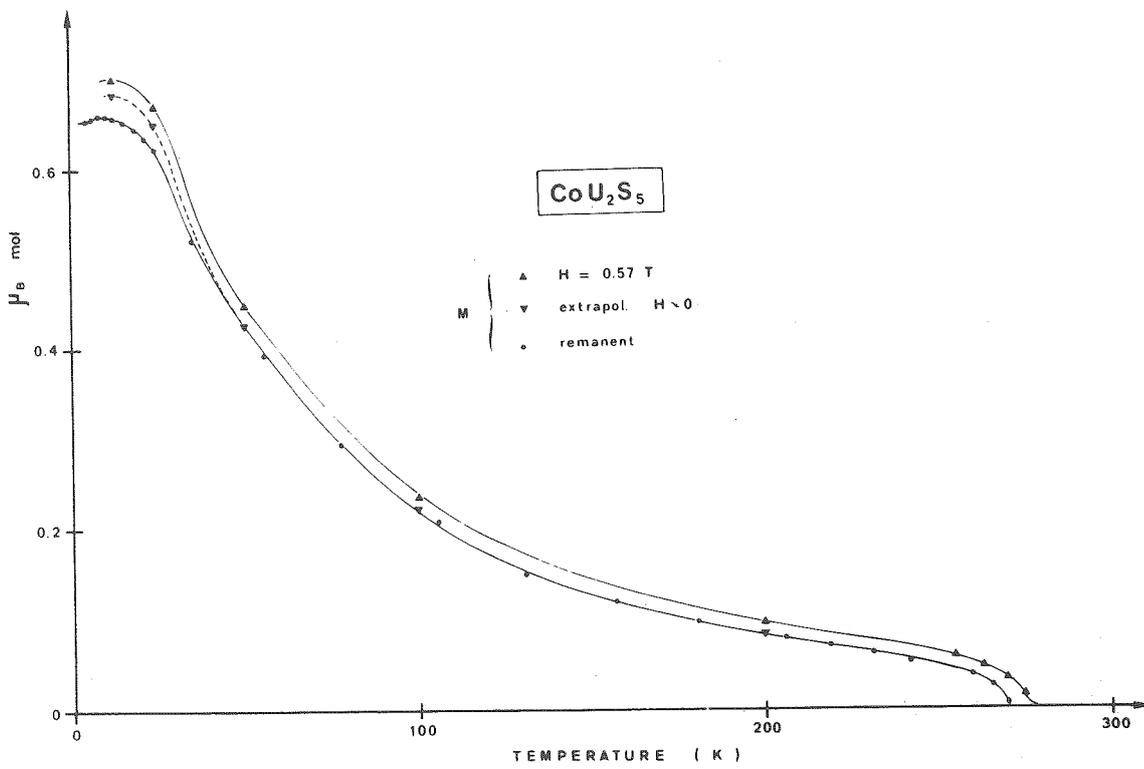


Figure 35.-

Courbes d'aimantation isochose de  $\text{CoU}_2\text{S}_5$ .

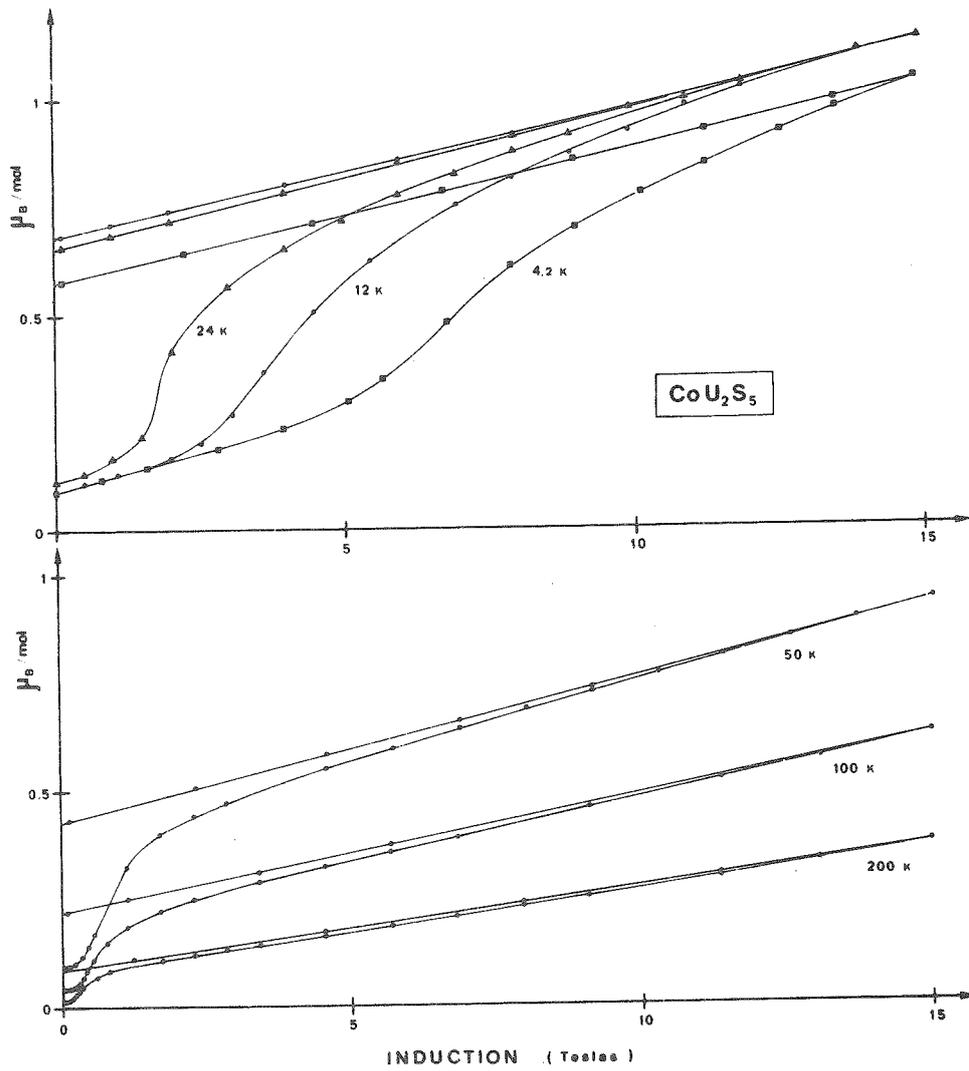


Figure 36.-

Courbes d'aimantation isotherme de  $\text{CoU}_2\text{S}_5$ .

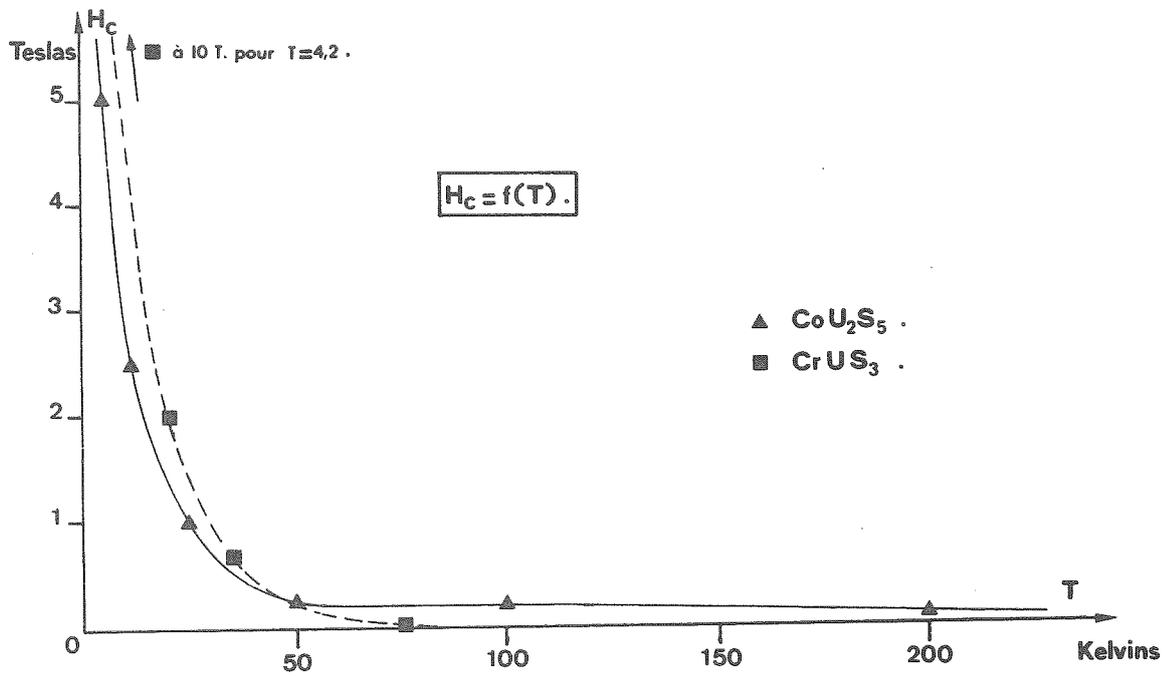


Figure 37.-

Variation comparative des champs seuils de  $\text{CoU}_2\text{S}_5$  et  $\text{CrUS}_3$ .



LE COMPOSE  $\text{FeU}_2\text{S}_5$   
STRUCTURES ET PROPRIETES MAGNETIQUES

---

V. 1. STRUCTURE MAGNETIQUE à 100 K DE  $\text{FeU}_2\text{S}_5$

---

Des mesures préliminaires d'aimantation faites par H. Noël ont montré l'existence d'une température de Curie aux environs de 260 K. Un grand nombre de diffractogrammes neutroniques faits à différentes températures entre 300 et 2 K confirme l'existence d'un point d'ordre à 250 K ainsi qu'une modification de l'ordre magnétique entre 25 et 20 K. Des diagrammes de grande précision ont été réalisés aux températures de 300, 100 et 12 K (figure 38) sur D1B (le multidétecteur de l'Institut Laue-Langevin). Leur examen nous a permis d'évaluer les intensités magnétiques avec précision. Les réflexions magnétiques sont compatibles avec le couplage des modes  $F_x$ ,  $G_y$ ,  $F_z$  (pour le fer) et  $f_x$ ,  $c_y$ ,  $f_z$  (pour l'uranium) qui correspond à la représentation  $\Gamma_2^+$  de  $C2/c$  (tableau XXI du chapitre IV). Les intensités observées sont incompatibles avec la présence d'un ferromagnétisme notable sur le fer ; aussi avons-nous imposé le couplage des modes  $G_y$ ,  $f_x$ ,  $c_y$ ,  $f_z$ .

Un affinement par la méthode gradient-simplex [11] conduit au modèle donné dans le tableau XXV et dont les intensités observées et calculées sont regroupées dans le tableau XXVI. L'accord est raisonnable sur toutes les réflexions, et le résidu pondéré à la valeur  $R = 2,6\%$ . Le groupe magnétique est le groupe de Shubnikov  $C2'/c'$ . Le moment magnétique de l'atome d'uranium est très faible (environ  $0,1 \mu_B$ ), alors que celui du fer est assez important ( $3,6 \mu_B$ ). Il semble que l'aimantation de l'uranium ne soit due qu'à une faible polarisation induite par le moment magnétique de l'atome de fer.

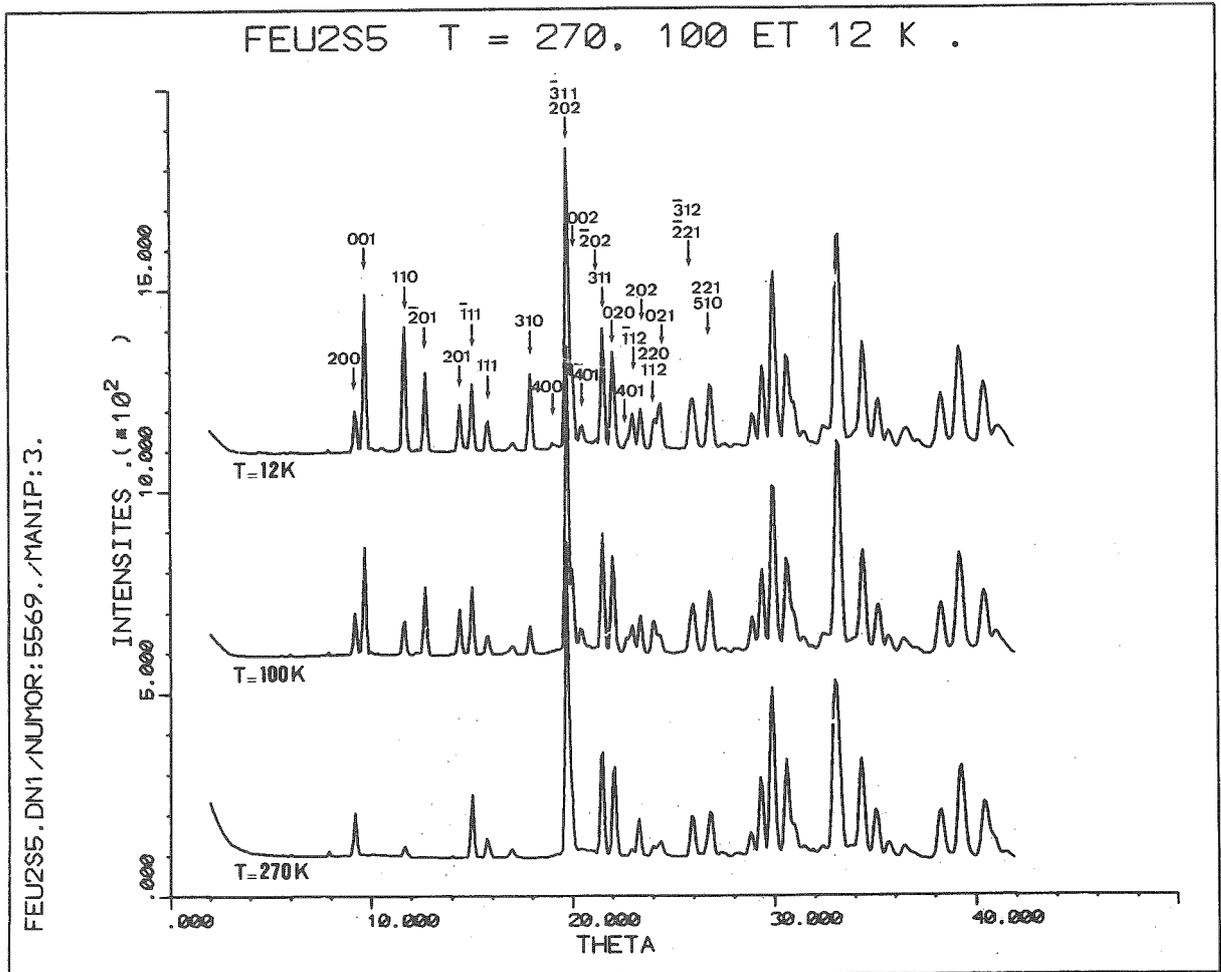


Figure 38.-

Diagrammes de diffraction de neutrons de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

a) Diffractogrammes de référence aux températures de 300, 100 et 12 K.

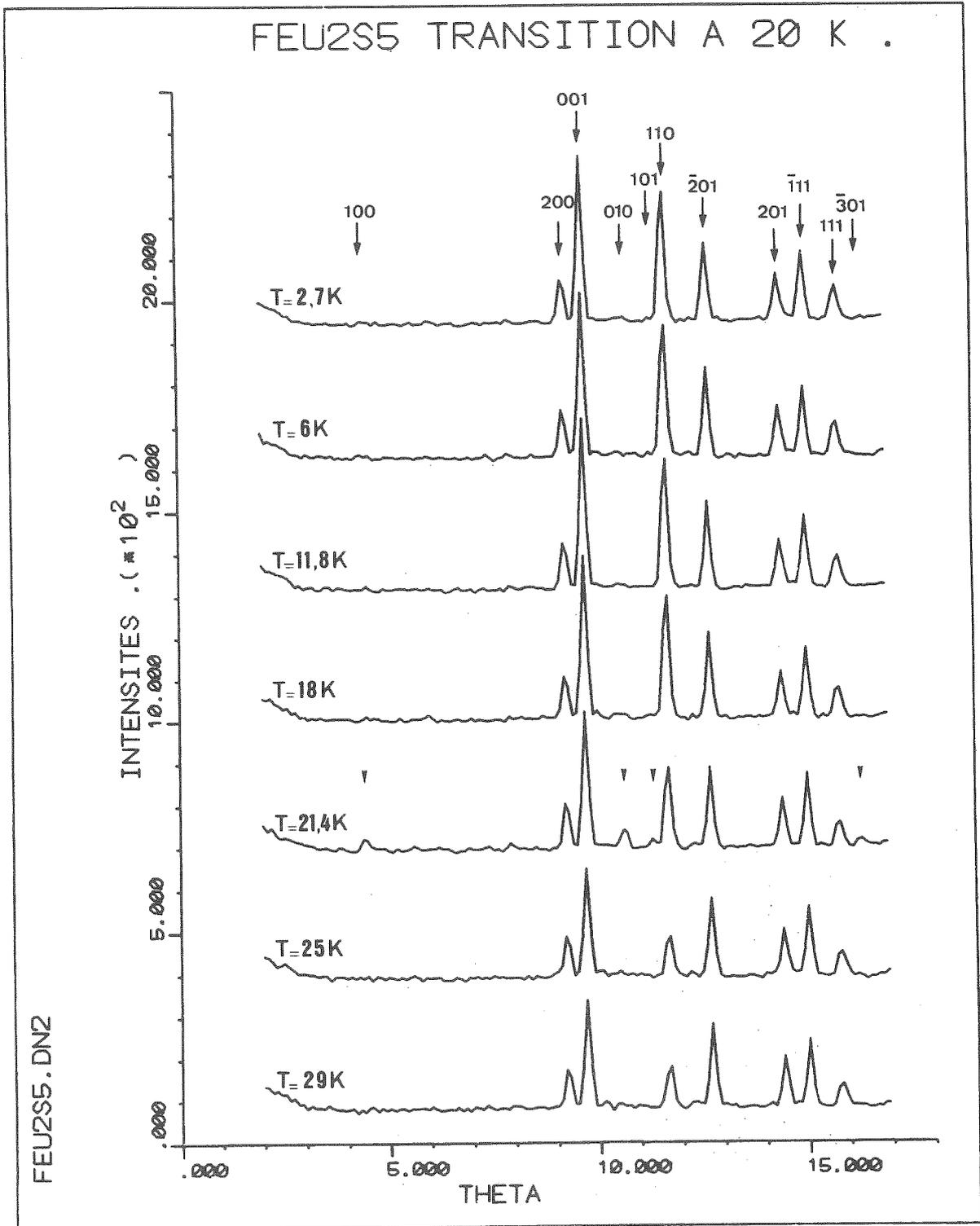


Figure 38.-

Diagrammes de diffraction de neutrons de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

b) Evolution des intensités magnétiques autour de la transition à 20 K de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ . On peut remarquer l'apparition fugitive des réflexions anticentrées.

## V. 2. STRUCTURE MAGNETIQUE à 12 K

---

Les diffractogrammes obtenus aux températures inférieures à 20 K sont très différents de ceux faits à des températures supérieures. En particulier, vers 25 K, il apparaît des réflexions du genre anti-centré correspondant à une anti-translation  $C'(1/2 \ 1/2 \ 0)$ . Ces dernières (figure 38) passent par un maximum vers 20 K, puis décroissent sans toutefois disparaître jusqu'à 2 K. Les valeurs des intensités magnétiques sont incompatibles avec la conservation de la pleine symétrie monoclinique  $C2/c$  (bien que l'on ne tienne pas compte des réflexions anti-centrées  $h + k = 2n + 1$  qui sont extrêmement faibles). Le fer semble dans tous les cas conserver un arrangement magnétique de type G, mais cette fois la direction est quelconque. Notre premier modèle (modèle "a" des tableaux XXV et XXVI) est celui qui donne le meilleur accord {39}. La composante ferromagnétique, toujours uniquement due à l'atome d'uranium, est de l'ordre de  $0,9 \mu_B$ , ce qui est conforme aux mesures magnétiques comme on le verra au chapitre suivant (chapitre VI - C, §2). Le couplage des modes choisi est dans ce cas  $f_x, c_y, a_z$ , ce qui ne semble pas très satisfaisant en particulier pour la réflexion (400). Enfin, l'arrangement magnétique à l'intérieur des nappes des prismes est incompatible avec des directions d'aimantation liées à l'environnement de l'uranium. Cette contradiction est inacceptable dans un modèle où l'uranium est supposé être très anisotrope (champ cristallin très grand). Le modèle "b" des tableaux XXV et XXVI permet de lever cette objection en donnant le couplage des modes  $c_x, f_y, C_z$  pour l'uranium. Son résidu pondéré est aussi bon ( $R = 1,7\%$  pour le modèle "b" contre  $1,4\%$  pour le modèle "a"). L'arrangement des moments des atomes d'uranium y est très voisin de celui observé dans le composé  $CoU_2S_5$ . Enfin, la composante ferromagnétique reste dans les limites acceptables ( $1,16 \mu_B$  pour  $0,93 \mu_B$  déduit des mesures d'aimantation). Pour toutes ces raisons, le modèle "b" est le plus vraisemblable de tous ceux que nous avons pu trouver.

## V. 3. PROPRIETES SOUS CHAMP MAGNETIQUE DE $FeU_2S_5$

---

Les courbes d'aimantation isothermes de  $FeU_2S_5$  (figure 39) montrent que ce composé s'aimante aisément dans des champs magnétiques très faibles et qu'il ne présente pas de parois étroites. La variation de l'aimantation rémanente est en tout point conforme aux expériences de diffraction neutronique (figure 40). La valeur en  $\mu_B$ /formule  $FeU_2S_5$  est en effet directement comparable à la composante ferromagnétique d'un atome d'uranium.

TABLEAU XXV

Modèles de structure magnétiques de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$

Modèles	Atomes	Composantes ( $\mu_B$ )	Mode	Modules ( $\mu_B$ )	Résidu pondéré
T = 100 K	Fe	$\begin{pmatrix} x & - \\ y & 3,6_3 \\ z & - \end{pmatrix}$	$G_y$	3,6 <sub>3</sub>	R = 0,0254
	U	$\begin{pmatrix} x & -0,0_3 \\ y & 0,0_9 \\ z & 0,0_8 \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} f_x \\ c_y \\ f_z \end{matrix}$	0,1 <sub>3</sub>	
T = 12 K modèle "a"	Fe	$\begin{pmatrix} x & 1,3_8 \\ y & 3,3_5 \\ z & 2,7_4 \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} G_x \\ G_y \\ G_z \end{matrix}$	4,5 <sub>5</sub>	R = 0,0144
	U	$\begin{pmatrix} x & 0,8_9 \\ y & -0,3_9 \\ z & -0,2_3 \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} f_x \\ c_y \\ a_z \end{matrix}$	1,0 <sub>0</sub>	
T = 12 K modèle "b" (modèle adopté)	Fe	$\begin{pmatrix} x & 1,1_9 \\ y & 3,4_2 \\ z & 3,0_0 \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} G_x \\ G_y \\ G_z \end{matrix}$	4,7 <sub>0</sub>	R = 0,0173
	U	$\begin{pmatrix} x & -0,7_7 \\ y & 1,1_6 \\ z & -0,0_4 \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} c_x \\ f_y \\ c_z \end{matrix}$	1,3 <sub>9</sub>	

TABLEAU XXVI

Intensités observées et calculées de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$

h	k	l	T = 100 K			T = 12 K (les modèles "a" et "b")			
			I obs.	I cal.	$\sigma$	I obs.	I cal. <sub>a</sub>	I cal. <sub>b</sub>	$\sigma$
2	0	0	0,22	0,00	0,62	0,57	0,43	0,71	0,69
0	0	1	25,97	25,62	0,63	38,90	38,90	38,79	0,96
1	1	0	9,04	9,04	1,32	44,37	44,72	44,01	1,31
1	-1	0							
-2	0	1	28,29	28,27	0,78	33,01	33,17	33,37	1,39
2	0	1	24,43	24,78	1,71	25,73	25,57	23,65	2,36
-1	1	1	1,68	0,00	2,29	1,85	0,71	0,38	2,60
-1	-1	1							
1	1	1	1,79	0,08	3,21	8,95	9,43	8,97	3,61
1	-1	1							
3	1	0	24,07	26,83	1,67	66,29	66,31	66,25	1,50
3	-1	0							
4	0	0	0,00	0,04	2,30	5,39	0,15	7,82	4,73
-3	1	1	15,34	0,06	17,57	21,69	5,31	12,89	17,85
-3	-1	1							
0	0	2	0,00	0,00	20,86	3,92	1,56	2,65	22,83
-4	0	1	34,60	22,92	24,35	5,33	32,61	32,76	24,39
-2	0	2	0,00	0,00	non obs.	11,54	4,10	8,71	7,74
3	1	1	0,00	0,03	11,52	3,70	2,80	5,71	11,50
3	-1	1							
0	2	0	0,00	0,04	12,99	0,53	4,75	0,00	13,04
4	0	1	20,42	22,12	5,11	13,71	13,34	28,69	9,90
-1	1	2	32,68	29,07	5,64	47,21	47,39	46,73	8,20
-1	-1	2							
2	0	2	0,89	0,01	5,92	10,03	2,22	4,46	10,45
1	1	2	36,58	33,01	10,66	31,33	21,62	34,04	9,76
1	-1	2							
2	2	0	0,00	0,01	non obs.	0,00	1,30	1,68	non obs.
2	-2	0							
0	2	1	9,39	6,16	13,77	59,87	31,49	48,92	12,17
0	-2	1							
-2	2	1	50,73	36,59	12,60	65,82	84,18	98,73	15,76
-2	-2	1							
-3	-1	2							
-3	-1	2							
5	1	0	48,04	37,72	14,67	50,58	66,65	69,88	18,18
5	-1	0							
2	-2	1							
2	-2	1							

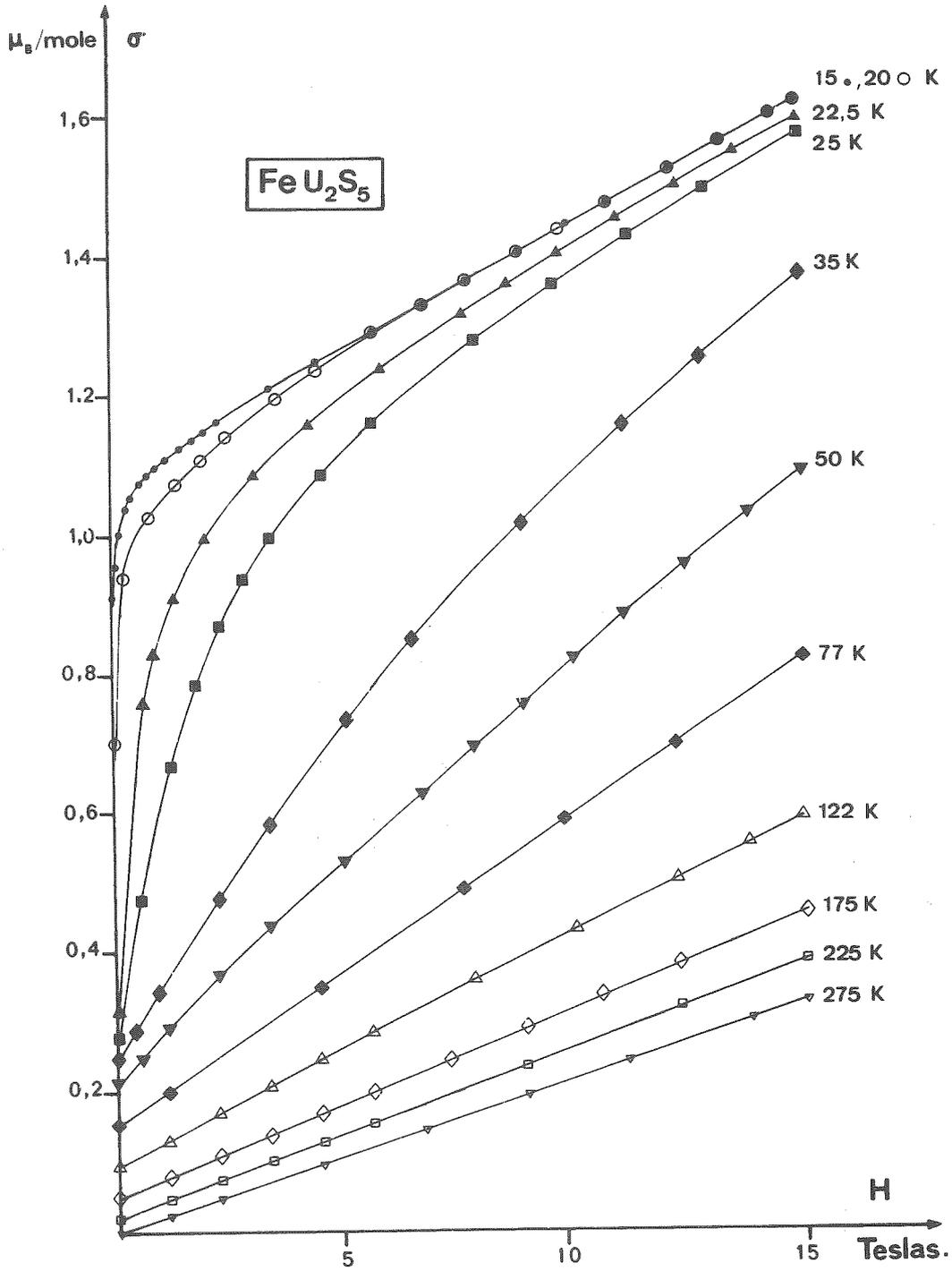


Figure 39.-

Courbes d'aimantation isothermes de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

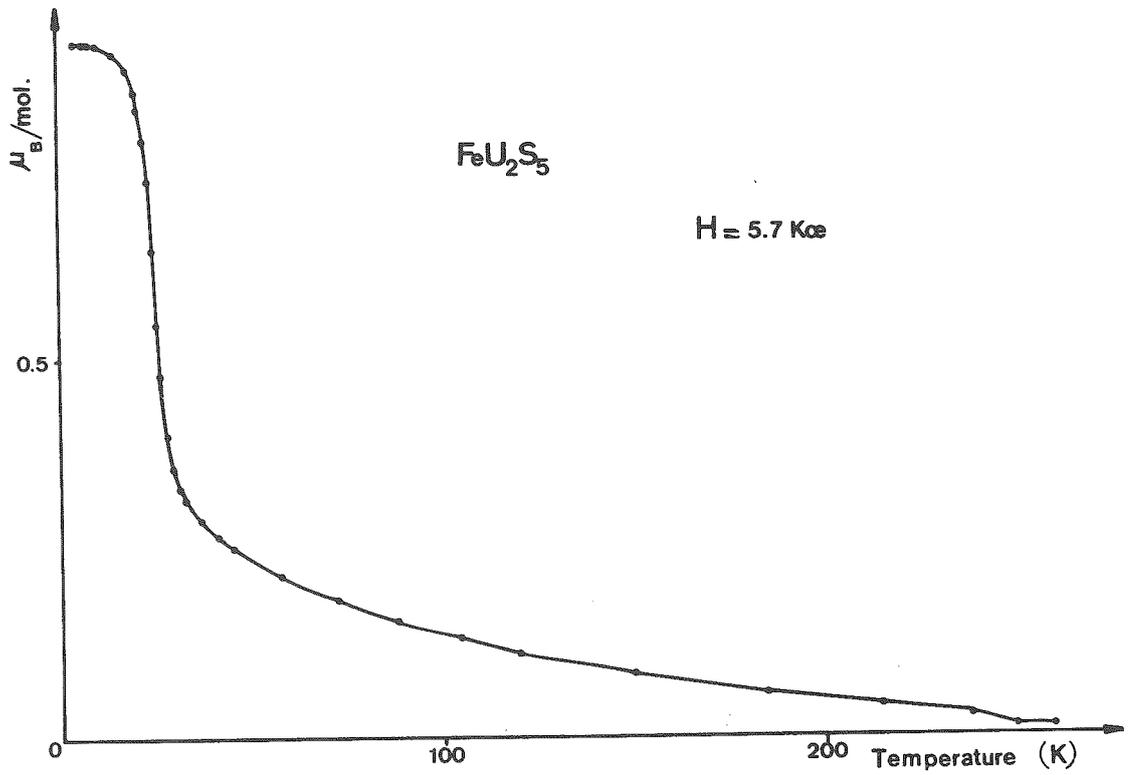


Figure 40.-  
Courbe d'aimantation isochamp de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

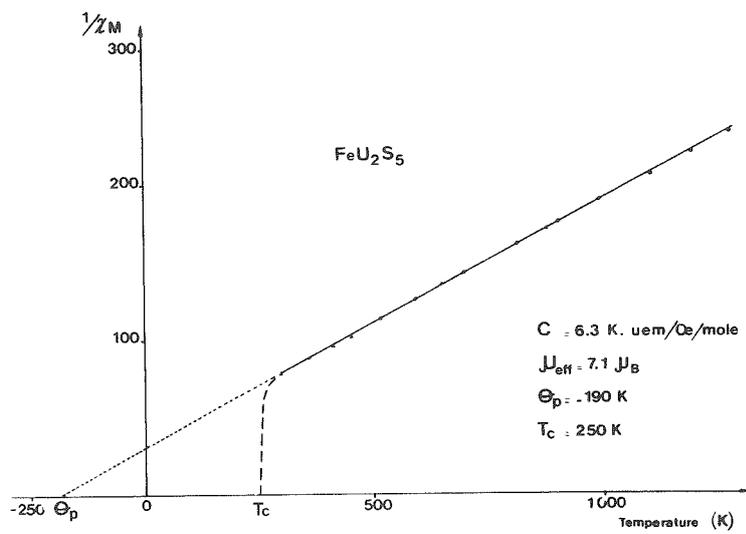


Figure 41.-  
Variation de l'inverse de la susceptibilité de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

La forte anisotropie du moment magnétique de l'uranium a pour effet de diviser par deux la composante ferromagnétique pour une poudre (voir les chapitres II et VI), ce qui est compensé par le fait qu'il y a deux atomes d'uranium par formule chimique  $MU_2X_5$ . La figure 41 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité  $1/\chi = f(T)$ . Elle suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -190$  K et une constante de Curie molaire  $C = 6,3$  uem./mole. Cette valeur est cohérente avec les configurations  $3d^6$  de Fe et  $5f^2$  de l'uranium ( $C_{3d^6} = 3,0$  pour  $S = 2$  ; et  $C_{5f^2} = 1,6$  pour  $J = 4, L = 5, S = 1$  ; ce qui donne bien  $2C_U + C_{Fe} \approx 6,3$ ).

#### V. 4. MODELE PHENOMENOLOGIQUE DE LA TRANSITION à 20 K

---

Au vu des résultats précédents, on peut se poser deux questions :

1. Quelle est la nature de la transition, est-elle purement magnétique ou induite par une transition cristalline ?
2. Comment justifier l'évolution des réflexions anti-centrées qui sont maximums au milieu de la transition ?

En l'absence de mesures complémentaires, on peut remarquer que cette transition n'est accompagnée d'aucun changement de la maille cristalline. Les diffractogrammes réalisés de part et d'autre de la transition sont en effet superposables aux niveaux de toutes les réflexions peu influencées par les moments magnétiques (aux grands angles). L'évolution inhabituelle des réflexions anti-centrées ( $h + k = 2n + 1$ ) en fonction de la température ne semble pas devoir être due à une modification de la structure cristalline.

Si l'on compare les structures cristallines de  $CoU_2S_5$  et  $FeU_2S_5$ , on constate que les doubles nappes de prismes uranium-soufre sont identiques dans les deux composés, les mailles cristallines étant très voisines. L'arrangement magnétique de l'uranium dans  $CoU_2S_5$  correspond au couplage des modes  $c_x, f_y, c_z$ . Comme c'est précisément le même couplage de modes qui s'établit en-dessous de la transition, il semble logique de considérer cet arrangement  $c_x, f_y, c_z$  comme celui qui minimise le mieux l'énergie d'échange uranium-uranium dans les doubles nappes de prismes. Quand la configuration des moments de l'atome d'uranium change de  $f_x, c_y, f_z$  en  $c_x, f_y, c_z$ , cela entraîne, par le biais de l'échange uranium-fer, une rotation du moment magnétique du fer.

Cette rotation tend à rendre la direction de l'anti-ferromagnétisme du fer perpendiculaire à la résultante ferromagnétique de l'arrangement des moments des atomes d'uranium. Dans notre modèle, leurs directions sont fixées par la très forte anisotropie magnétocristalline qui caractérise l'uranium dans nos composés. L'échange uranium-uranium peut être décomposé en deux termes :

$$E_{u-u} = n_s \cdot U^2 + n_o \cdot \vec{U}_1 \cdot \vec{U}_3$$

Le premier terme traduit l'échange entre les moments des atomes d'uranium qui ont la même direction de facile aimantation ; il est un invariant dans la transition  $f_x, c_y, f_z \rightarrow c_x, f_y, c_z$ . Le second terme traduit l'échange entre les moments d'uranium dont les directions de facile aimantation sont différentes (ces directions se déduisent l'une de l'autre par l'application de l'opérateur  $2y$  de  $C2/c$ ). Ce second terme change de signe quand on passe la transition (qui consiste en le retournement d'un des deux moments) comme le montre la figure 42. Aussi la variation d'énergie  $\Delta E$  entre les deux états de part et d'autre de la transition peut-elle s'écrire :

$$\Delta E = \Delta K + n_1 U - n_o U^2 \cos (\Psi)$$

$\Delta K$  représente la variation de l'énergie d'anisotropie du fer qui l'empêche de se "coucher" dans le plan  $xz$  lors de la transition. Cette énergie est aussi responsable de la stabilité de la structure de  $FeU_2S_5$  au-dessus de la transition à 20 K.

$n_1 U$  représente l'énergie d'échange uranium-fer, ou, du moins, sa variation durant la transition (le moment magnétique du fer supposé constant autour de la transition a été introduit dans la constante d'échange  $n_1$ ).

$\cos (\Psi)$  est le terme angulaire tiré du produit scalaire  $\vec{U}_1 \cdot \vec{U}_3$ .  $\Psi$  est l'angle entre les deux directions de facile aimantation.

Lorsque la température décroît, l'échange uranium-fer polarise l'uranium qui se comporte comme un paramagnétique sous champ.  $\Delta E$  diminue progressivement, s'annule au voisinage de 20 K et devient négatif sous l'effet du terme quadratique  $n_o U^2 \cos \Psi$ , qui traduit l'interaction d'échange uranium-uranium. Le changement de signe de  $\Delta E$  stabilise l'arrangement  $c_x, f_y, c_z$  et justifie ainsi la transition.

Au voisinage de la température de transition, il y a compétition entre les échanges uranium-uranium et uranium-fer. Les réflexions anti-centrées (100), (010), (101) et (-301) indiquent la présence des modes  $g_x, a_y, g_z$  dans les doubles nappes de prismes (voir le tableau XXVII).

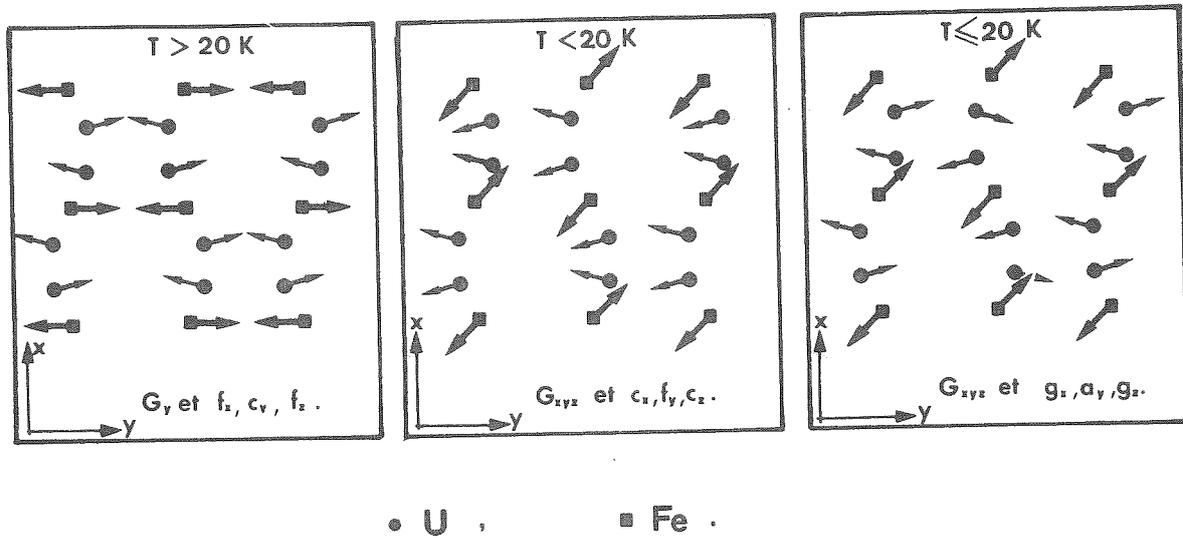


Figure 42.-

Les trois configurations de la transition à 20 K de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

Le point commun entre les configurations  $c_x, f_y, c_z$  et  $g_x, a_y, g_z$  est la permanence du ferromagnétisme dans chaque nappe de prismes (figure 42) selon la direction  $y$  (axe  $\vec{b}$ ), alors que ce ferromagnétisme est couché dans le plan  $x, z$  (plan  $\vec{a}, \vec{c}$ ) pour l'arrangement  $f_x, c_y, f_z$ . Dans ce dernier état, la configuration des moments de l'uranium est essentiellement antiferromagnétique à l'intérieur des nappes de prisme du fait de l'angle  $\psi$  que font entre elles les deux directions de facile aimantation. Ceci indique que le terme  $n_0 U^2 \cos \psi$  de  $\Delta E$  tend à aligner les moments magnétiques d'une même nappe de prismes. On peut aussi remarquer (figure 42) que l'échange moyen uranium-fer est annulé si le fer garde un moment magnétique aligné selon  $y$  (axe  $\vec{b}$ ). Les interactions U-Fe sont donc responsables de la rotation du moment magnétique du fer qui tend à rester perpendiculaire aux composantes ferromagnétiques des nappes de prismes d'uranium qui l'entourent.

Lorsque la température devient nettement inférieure à celle de la transition (à 20 K), les échanges entre les nappes de prismes successives (non séparées par une nappe d'octaèdres) formant des doubles nappes, favorisent le couplage ferromagnétique des résultantes (propres à chacune des nappes de prismes). Du fait de l'anisotropie importante de l'uranium, certaines nappes de prismes adjacentes restent bloquées. Ce mécanisme justifie la variation des réflexions anti-centrées en fonction de la température. La figure 43 résume l'évolution de la structure au cours de la transition.

L'application d'un champ magnétique extérieur, lors de la transition à 20 K, devrait permettre de faire disparaître les réflexions anti-centrées en favorisant le couplage ferromagnétique entre les nappes de prismes.

Notre modèle permet donc de justifier tous les caractères observés de la transition à 20 K de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$ .

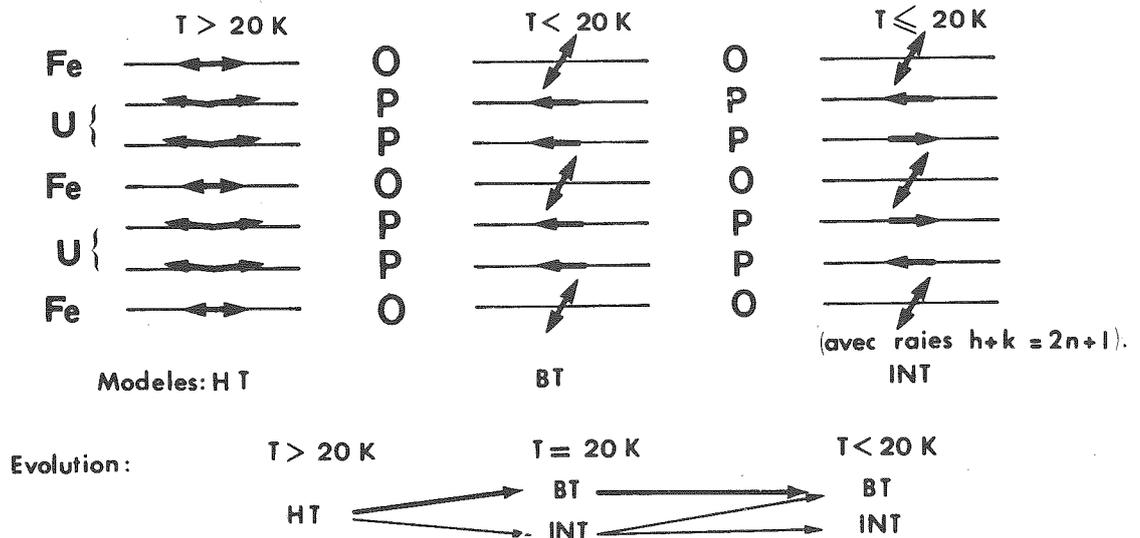


Figure 43.-

Evolution schématique de la structure magnétique de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  durant la transition à 20 K.

TABLEAU XXVII

Facteurs de structures des raies antcentrées de  $\text{FeU}_2\text{S}_5$

h	k	l	Expressions algébriques de facteur de structure	Mode actif	Vue (Oui ou non)
1	0	0	$0,788 \cdot \vec{f} - i \cdot 0,615 \cdot \vec{a}$	$a_{yz}$	Oui
0	1	0	$0,189 \cdot \vec{f} - i \cdot 0,982 \cdot \vec{g}$	$g_{xz}$	Oui
1	0	1	$0,385 \cdot \vec{f} - i \cdot 0,923 \cdot \vec{g}$	g	Oui
-3	0	1	$0,094 \cdot \vec{c} + i \cdot 0,995 \cdot \vec{g}$	g	*Oui (à peine)
-1	0	1	$0,989 \cdot \vec{c} - i \cdot 0,150 \cdot \vec{g}$	g	*Non
3	0	0	$0,406 \cdot \vec{f} + i \cdot 0,914 \cdot \vec{a}$	$a_{yz}$	*Non

\* Ces réflexions sont difficiles à voir du fait de leur petitesse (facteur de Lorentz) et de la présence d'autres réflexions à des angles de Bragg voisins (voir la figure 38).



PARTIE C

SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE  
ET LES PROPRIETES MAGNETIQUES DE L'URANIUM  
DANS LES CHALCOGENURES MIXTES  
AVEC UN METAL DE TRANSITION 3d

---

Les deux aspects les plus remarquables des composés  $MUX_3$  et  $MU_2X_5$  sont la délocalisation des moments magnétiques et l'extrêmement forte anisotropie. La comparaison de nos composés, entre eux et avec d'autres, permet de dégager les différents aspects de cette anisotropie magnétocristalline de l'atome d'uranium. La présence de délocalisation à grande portée des moments magnétiques a pu être rattachée à la structure de bande des composés. Enfin, un schéma du comportement électronique de l'uranium a pu être dégagé.



CHAPITRE VI

ANISOTROPIE ET CHAMP CRISTALLIN

---

VI. 1. EFFET D'UNE ANISOTROPIE INFINIE SUR LES MESURES D'AIMANTATION FAITES SUR DES ECHANTILLONS PULVERULENTS .-

---

Dans un composé présentant une anisotropie infinie, les moments magnétiques sont bloqués sur une de leurs directions de facile aimantation, et ceci, quelles que soient les sollicitations (champ extérieur ou échange inter-atomique). Par contre, il est possible, sous certaines conditions, de faire sauter un moment magnétique d'une direction facile à une autre (s'il en existe plusieurs), ou de le retourner (spin-flip). Dans les champs usuels, l'aimantation  $M_0$  d'un grain monocristallin sera toujours dirigée selon la direction facile la plus voisine de la direction du champ appliqué. Si  $\theta$  est l'angle entre ces deux directions, l'aimantation  $M_p$  d'une poudre est alors :

$$M_p = M_0 \langle \cos \theta \rangle$$

Les signes  $\langle \rangle$  signifient que l'on doit prendre une moyenne sur toutes les directions possibles des grains.

VI. 1. 1. Cas de la direction facile unique

C'est le cas le plus simple ; la direction fait un angle  $\theta$  avec le champ magnétique et la moyenne porte sur  $2\pi$  stéradians.

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi} \cos \theta \cdot d\Omega$$

avec  $d\Omega = 2\pi \cdot \sin \theta \cdot d\theta$

Ceci donne aisément :

$M_p = M_0/2$

VI. 1. 2. Cas des 4 axes [111] du cube comme directions faciles

Ce cas est celui du composé US qui présente une très forte anisotropie à basse température.

L'intégration va porter ici sur 1/8 d'espace ( $\frac{\pi}{2}$  stéradian) limité par les plans (100), (010) et (001) (figure 44). On a l'expression :

$$\cos \theta = \vec{H} \cdot \vec{M} / (H.M)$$

Ceci donne en coordonnées sphériques :

$$\cos \theta = (\cos \alpha + \sin \alpha \cdot \cos \beta + \sin \alpha \cdot \sin \beta) / \sqrt{3}$$

$$\text{avec } \frac{\vec{H}}{H} = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cdot \cos \beta \\ \sin \alpha \cdot \sin \beta \\ \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad \frac{\vec{M}}{M} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

On obtient donc avec :  $d\Omega = \sin \alpha \cdot d\alpha \cdot d\beta$

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{2}{\pi \cdot \sqrt{3}} \cdot \int_{\alpha=0}^{\pi/2} d\alpha \cdot \sin \alpha \cdot \int_{\beta=0}^{\pi/2} [\cos \alpha + \sin \alpha \cdot (\cos \beta + \sin \beta)] \cdot d\beta$$

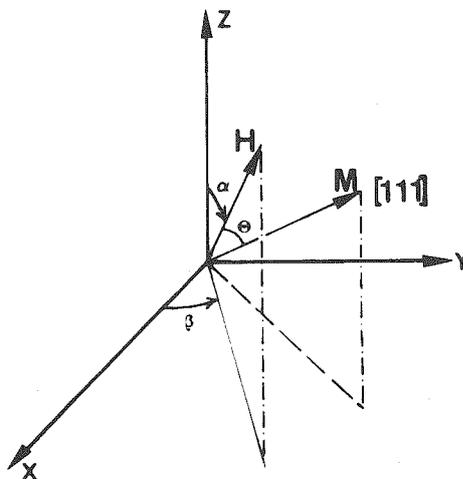


Figure 44.-

Calcul de  $\langle \cos \theta \rangle$  pour un composé cubique à 4 directions de facile aimantation selon les axes [111] -

Ce qui se résoud et donne finalement :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0,8660$$

C'est un résultat qui a déjà été trouvé par GANS {40} .

On a donc, pour un composé cubique dont les axes faciles sont les 4 axes [111] :

$$M_p = 0,8660 \cdot M_o$$

Il ne nous reste plus qu'à comparer les valeurs déduites par ces différentes formules des mesures sur poudre, avec les valeurs obtenues sur monocristal ou par diffraction neutronique.

## VI. 2. EVALUATION DE L'AIMANTATION SPONTANEE DANS LES MONOCRISTAUX A PARTIR DE MESURES SUR POUDRE, COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA DIFFRACTION NEUTRONIQUE

---

Tillwick et Du Plessis {41,42} ont étudié la variation de l'aimantation d'un monocristal de US en fonction de la direction du champ magnétique appliqué. Cette variation est traduite par l'évolution de la composante parallèle au champ de l'aimantation spontanée (figure 45).

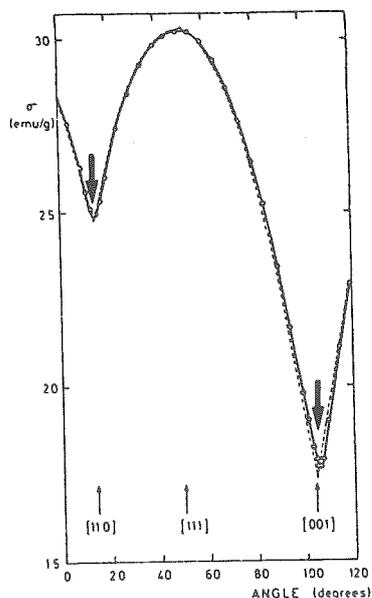


Figure 45

Mesure de l'aimantation d'une sphère monocristalline de US en fonction de l'orientation du champ pour  $T = 65$  K. Les flèches indiquent les sauts entre 2 directions faciles

(D'après Tillwick et Du Plessis) .-

./.

Celle-ci varie comme le cosinus de l'angle que fait le champ magnétique avec la plus proche des directions  $[111]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  ou  $[11\bar{1}]$ . Ce comportement est donc la preuve que le moment magnétique reste selon la direction facile la plus proche du champ quel que soit ce champ. Nous pouvons donc appliquer la relation  $M_p \approx 0,8660 \cdot M_o$ ; Danan et al. {28} ont déjà remarqué que le rapport  $M_p/M_o$  avait bien la valeur de 0,8660 prévue par Gans {40}. En effet,  $M_p$  est évalué à  $1,37 \mu_B/\text{at.}$  {28} et  $M_o$  à  $1,55 \mu_B$  {43}. La valeur obtenue par diffraction neutronique sur monocristal par Wedgwood {9} est  $1,70 \pm 0,03 \mu_B/\text{atome}$ . L'écart entre ces valeurs doit, d'après Wedgwood et Kuznietz {44}, être attribué aux électrons de conduction qui, par leur polarisation inverse, diminueraient l'aimantation globale. Une telle contribution n'est effectivement pas décelable par diffraction neutronique (terme constant de la densité de moment).

On peut donc relier l'aimantation spontanée de nos composés du système  $MX_2(UX_2)_n$  aux valeurs obtenues par diffraction neutronique. Les différences éventuelles peuvent être le fait de la contribution des électrons de conduction, dans la mesure où elles sont significatives. Le tableau XXVIII présente côte à côte ces résultats. L'évaluation de l'aimantation du monocristal déduite de celle de la poudre est dans notre cas basée sur la formule  $M_p = M_o/2$ , valable quand il n'y a qu'une seule direction de facile aimantation. Dans tous les composés, la valeur obtenue par mesure d'aimantation est trop faible (d'environ 3/4 de la valeur obtenue aux neutrons). Comme la résistivité à la température ambiante de  $CrUS_3$  est de l'ordre de  $68 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$  et semble peu dépendre de la température (on trouve  $67 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$  à 77 K), l'hypothèse d'une contribution des électrons de conduction peut paraître acceptable.  $VUSe_3$  présente un écart beaucoup plus grand ( $0,72 \mu_B$  par neutron contre  $0,24 \mu_B$  déduit des mesures sur poudre). Ceci n'est pas expliqué pour le moment. On peut donc conclure à l'examen de ce tableau XXVIII que tous nos composés, même ceux qui ne présentent pas de parois étroites (comme  $FeU_2S_5$ ), sont le siège d'une forte anisotropie, au même titre que les composés  $US$  et  $USe$ .

./.

TABLEAU XXVIII

Comparaison entre les résultantes ferromagnétiques  
et déduites par diffraction neutronique  
et par mesures magnétostatiques

Composé	Tempé- ratures des mesures	Moments magnétiques en $\mu_B$			Directions faciles	Il existe des parois étroites à 4,2 K.	
		Par diffraction des neutrons	Mesurés sur poudre	Déduits pour un monocristal			
NaCl	{ US	4,2	1,70 $\pm$ 0,03	1,33	1,55	[111]	?
	{ USe	4,2	2,0 $\pm$ 0,25	1,31	1,51 ?	[111] ?	?
Fe <sub>3</sub> C	{ CrUS <sub>3</sub>	4,2	0,92 $\pm$ 0,15	0,37	0,75	[010]	Oui
	{ CrUSe <sub>3</sub>	7	0,84 $\pm$ 0,20	0,32	0,64	[100]	Oui
	{ VUS <sub>3</sub>	100	0,82 $\pm$ 0,15	0,29	0,58	[010]	Oui
	{ VUSe <sub>3</sub>	{ 100 10	0,72 $\pm$ 0,10 0,68 <sup>*</sup> $\pm$ 0,2	0,12 0,158	0,24 0,312	{ [010] " }	Oui
Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	{ FeU <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	12	1,16 $\pm$ 0,2	0,47	0,93	[010]	Non
	{ CoU <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	4,2	0,68 $\pm$ 0,2 <sup>*</sup>	0,34	0,68	[010]	Oui

\* Structure magnétique délocalisée imprécise du fait du nombre limité de réflexions utilisées (impuretés).

\* L'accord a été imposé pour améliorer la convergence de l'affinement et est donc artificiel, mais de toutes façons la structure est assez précise.

### VI. 3. ORIGINE DE L'ANISOTROPIE, LE CHAMP CRISTALLIN DE L'ATOME D'URANIUM

---

On considère en général que le champ cristallin est d'un ordre de grandeur de 10 000 K pour les éléments de transition, de quelques 100 K dans les terres rares et de quelques 1 000 K pour la série des actinides.

Le champ cristallin très fort des métaux 3d ne donne en général lieu qu'à de faibles anisotropies. Les règles de Hund ne sont plus respectées, ce qui donne un moment orbital plus faible ou même nul (moment orbital "bloqué") et le couplage spin-orbite est faible, mais croît avec le remplissage de la sous-couche 3d, ce qui explique l'anisotropie notable des composés du cobalt. Dans le cas des atomes de terres rares, le champ cristallin est relativement faible, mais les règles de Hund (qui traduisent l'échange intra-atomique) sont respectées et enfin le couplage spin-orbite est très important. Ces dispositions ont pour conséquence que le couplage Russel - Saunders traduit bien, en général, le comportement des atomes de terres rares. Leur anisotropie peut donc être très importante à basse température. C'est le cas des composés  $Dy_3Al_2$  {13,14},  $TbCo_3$  {17} et  $SmCo_5$  {45} qui présentent tous trois le phénomène des parois étroites.

Dans le cas des actinides, les règles de Hund semblent être, en général, respectées; le champ cristallin est plus élevé mais le couplage spin-orbite est plus faible (les grandeurs sont du même ordre) que pour les terres rares. La principale conséquence en est que le couplage "intermédiaire" est plus réaliste que le couplage Russel - Saunders.

Le calcul complet dans le couplage intermédiaire a été fait par Chan et Lam {46} à partir des données spectroscopiques disponibles {47,48,49}. Ils montrent que le multiplet fondamental est à 89% celui déterminé par les règles de Hund ( $^3H_4$ ), le premier multiplet excité se situant environ 5.000 K au-dessus. Aussi avons-nous travaillé dans le modèle du couplage Russel - Saunders qui sera de toutes façons suffisamment précis par rapport aux déterminations des coefficients de champ cristallin que nous avons dû faire.

Les coefficients  $V_{l,m}$  sont difficiles à obtenir. D'une part, l'étude faite par Danan et al. {28} par la méthode de la diffusion inélastique des neutrons sur US n'a pas pu fournir de résultats tangibles, du fait du caractère de bande de la sous-couche 5f qui a été mis en évidence

D'autre part, pour connaître les différents  $V_{l,m}$  (dans notre symétrie, il y a 15  $V_{l,m}$  non nuls ; symétrie  $m$  pour  $\text{CrUS}_3$ ), il semble difficile de "voir" suffisamment de niveaux pour les déterminer tous. C'est pourquoi, nous avons utilisé le modèle des charges ponctuelles ( $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{S}_I^{2-}$ ,  $\text{S}_{II}^{2-}$ ) pour  $\text{CrUS}_3$  avec une sommation portant sur tous les atomes dans une sphère de 75 Å autour de l'uranium. Les valeurs relativistes de  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$ , et  $\langle r^6 \rangle$  utilisées sont celles calculées par Freeman, Desclaux et al {50}. La méthode de calcul utilise tous les opérateurs équivalents de Stevens {51,52} selon la formule :

$$H_{\text{cristallin}} = \sum_{l=2,4,6} \sum_{m=-l}^{m=+l} V_{l,m} \cdot O_{l,m}$$

Les valeurs propres et vecteurs de cet Hamiltonien  $H_c$  pour le multiplet  ${}^3H_4$  de  $\text{U}^{4+}$  sont regroupés dans le tableau XXIX. Les 9 niveaux obtenus ne sont pas magnétiques en l'absence de champ effectif, du fait que  $\text{U}^{4+}$  n'est pas un ion de Kramers et que le multiplet  $J$  voit sa dégénérescence complètement levée.

Pour qu'un ordre magnétique s'établisse du fait de l'uranium seul, il est nécessaire que l'énergie d'échange soit de l'ordre de grandeur de l'écart entre les deux premiers niveaux {53}. Dans notre cas, cette condition n'est pas utile, car l'échange uranium - métal de transition peut suffire à faire apparaître le moment. La figure 46 représente l'évolution du moment magnétique en fonction du champ effectif auquel l'uranium est soumis et pour différentes directions de ce champ. Ces courbes sont obtenues en diagonalisant l'Hamiltonien  $g_j \cdot \mu_B \cdot \vec{H} \cdot \vec{J} + H_{\text{cristallin}}$  et en calculant les valeurs moyennes de  $\langle \Psi | \vec{M} | \Psi \rangle$  pour la fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  du nouveau niveau fondamental. On remarque que la direction facile  $[1\bar{1}0]$  ne correspond pas à celle expérimentale  $\sim [120]$  de l'uranium dans  $\text{CrUS}_3$ . Ceci traduit l'inexactitude du modèle des charges ponctuelles.

On remarque que l'anisotropie théorique dans le plan (001) est plus forte que dans le plan perpendiculaire  $(1\bar{1}0)$ . En effet, il est plus facile de faire apparaître une composante de moment selon l'axe  $[001]$  que selon la direction  $[110]$  perpendiculaire à l'axe facile  $[1\bar{1}0]$  (figure 46). Ceci est à rapprocher de la structure magnétique de  $\text{CrUSe}_3$  dans laquelle le moment magnétique sort du plan miroir (001). ( $\text{CrUSe}_3$  possède la même structure cristalline que  $\text{CrUS}_3$ , aussi le champ cristallin est-il probablement peu différent). Ce comportement magnétique complexe est, semble-t-il, dû à la participation des quatre premiers niveaux du multiplet  $J = 4$ .

TABLEAU XXIX  
Vecteurs propres et valeurs propres de l'Hamiltonien  $H_{\text{Cristallin}}$

Energie (KELVIN)	4, -4>	4, -3>	4, -2>	4, -1>	4, 0>	4, 1>	4, 2>	4, 3>	4, 4>
-478,3	0,192+i.0,152		-0,092+i.0,569		-0,440-i.0,153		0,282-i.0,502		0,245
-458,8		-0,232-i.0,207		0,417-i.0,479		0,557+i.0,304		-0,146+i.0,275	
-385,4	-0,244+i.0,062		-0,519+i.0,016		-0,575+i.0,072		-0,506+i.0,113		-0,252
-337,9		-0,453-i.0,239		-0,401-i.0,279		-0,468+i.0,140		-0,505+i.0,085	
-94,6	-0,610-i.0,188		-0,098-i.0,142		-0,053+i.0,352		0,135-i.0,107		0,638
-5,1		0,631-i.0,280		-0,136-i.0,070		-0,103-i.0,113		-0,109+i.0,682	
202,4	-0,582-i.0,212		0,187+i.0,283		0,057+i.0,010		0,272-i.0,202		-0,619
759,5		-0,106+i.0,392		0,466-i.0,344		-0,578-i.0,036		0,302+i.0,271	
798,1	-0,272-i.0,112		0,237+i.0,445		0,109-i.0,553		-0,389+i.0,322		0,294

Valeurs des coefficients de champ cristallins  $V_{lm}$  (Rayon d'intégration : 75 Å) en K :

$$\begin{aligned}
 V_{2,0} &= -1548 \text{ K} ; & V_{2,2} &= -35 \text{ K} ; & V_{2,-2} &= -250 \text{ K} \\
 V_{4,0} &= 63 \text{ K} ; & V_{4,2} &= 67 \text{ K} ; & V_{4,-2} &= -78 \text{ K} ; & V_{4,4} &= -247 \text{ K} ; & V_{4,-4} &= 828 \text{ K} ; \\
 V_{6,0} &= -7 \text{ K} ; & V_{6,2} &= -34 \text{ K} ; & V_{6,-2} &= 27 \text{ K} ; & V_{6,4} &= -29 \text{ K} ; & V_{6,-4} &= -37 \text{ K} ; & V_{6,6} &= -11 \text{ K} ;
 \end{aligned}$$

et  $V_{6,-6} = 23 \text{ K} ;$

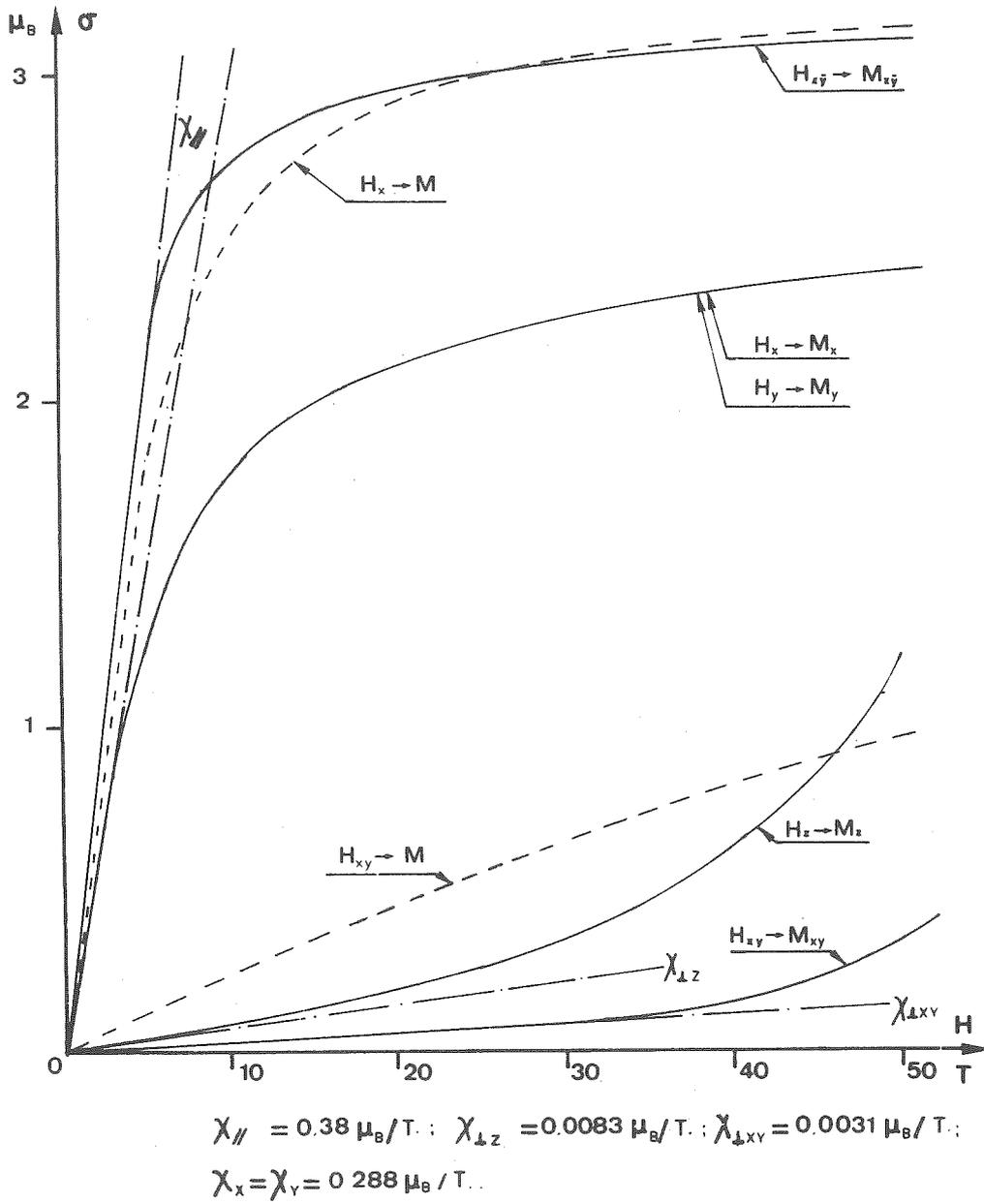


Figure 46.-

Variation théorique du moment magnétique de l'uranium en fonction du champ appliqué.

La figure 47 montre la succession des niveaux de champ cristallin, et aussi celle obtenue en ajoutant un champ effectif de 10 Teslas selon l'axe x ( $[100]$ ). Pour un tel champ effectif, le moment obtenu qui reste très près de la direction facile  $[1\bar{1}0]$  est de  $2,3 \mu_B$  environ (voir figure 46). Le moment magnétique de l'uranium dans  $\text{CrUS}_3$  à l'état ordonné est de  $2,2 \mu_B$  environ à 4,2 K (compte non tenu de la partie délocalisée due vraisemblablement à la contribution des électrons 6d). Nos expériences en champ intense (au SNCI) jusqu'à 15 Teslas ou en champ pulsé jusqu'à 20 Teslas n'ont pas montré l'existence de métamagnétisme (retournement d'un moment sur deux pour obtenir une composante ferromagnétique plus importante). De ceci on peut conclure que le champ d'échange total vu par l'atome d'uranium est au moins de l'ordre de 20 T. On en déduit que le champ cristallin réel sur l'atome d'uranium, qui peut être approximativement évalué à partir de la largeur du pseudo multiplet formé des quatre premiers niveaux (figure 47) est au moins deux fois plus élevé. La figure 48 montre la variation de l'inverse des susceptibilités pour notre champ cristallin (de charges ponctuelles) selon les trois directions perpendiculaires  $[1\bar{1}0]$ ,  $[110]$  et  $[001]$  ainsi que la moyenne  $1/\chi_p$  qui correspond à la poudre. Les constantes de Curie qui s'en déduisent, sont :

$$C_{[1\bar{1}0]} = 1,72 \text{ K.uem/mole/oe. (axe facile)}, \quad C_{[001]} = 1,67 \text{ K.uem/mole/oe} \text{ et} \\ C_{[110]} = 1,58 \text{ K.uem/mole/oe.}$$

La constante de Curie moyenne pour la poudre est alors de  $1,65 \text{ K uem/mole/oe}$  ce qui correspond à un moment effectif  $\mu_{\text{Th,eff}} = 3,63 \mu_B$ . La constante de Curie expérimentale de  $\text{CrUS}_3$  est de  $3,9 \text{ K.uem/oe/mole}$  dont environ  $3,0 \text{ K.uem/mole/oe}$  provient du chrome si l'on se base sur la susceptibilité de  $\text{CrThS}_3$  (chapitre III - A, §4). On peut donc, encore une fois, constater que le modèle des charges ponctuelles ne conduit pas aux susceptibilités observées, mais rend compte de l'existence d'une loi de Curie-Weiss. Aussi ne faut-il considérer que l'aspect qualitatif des résultats de ce calcul. En effet, le modèle des charges ponctuelles néglige les recouvrements d'orbitales et l'écrantage par les bandes de conduction, certainement très importants dans ce type de composé.

#### VI. 4. LES PAROIS ETROITES

---

Barbara {54} a décrit de façon précise les conditions d'existence des parois étroites lors de l'étude de  $\text{Dy}_3\text{Al}_2$ .

./.

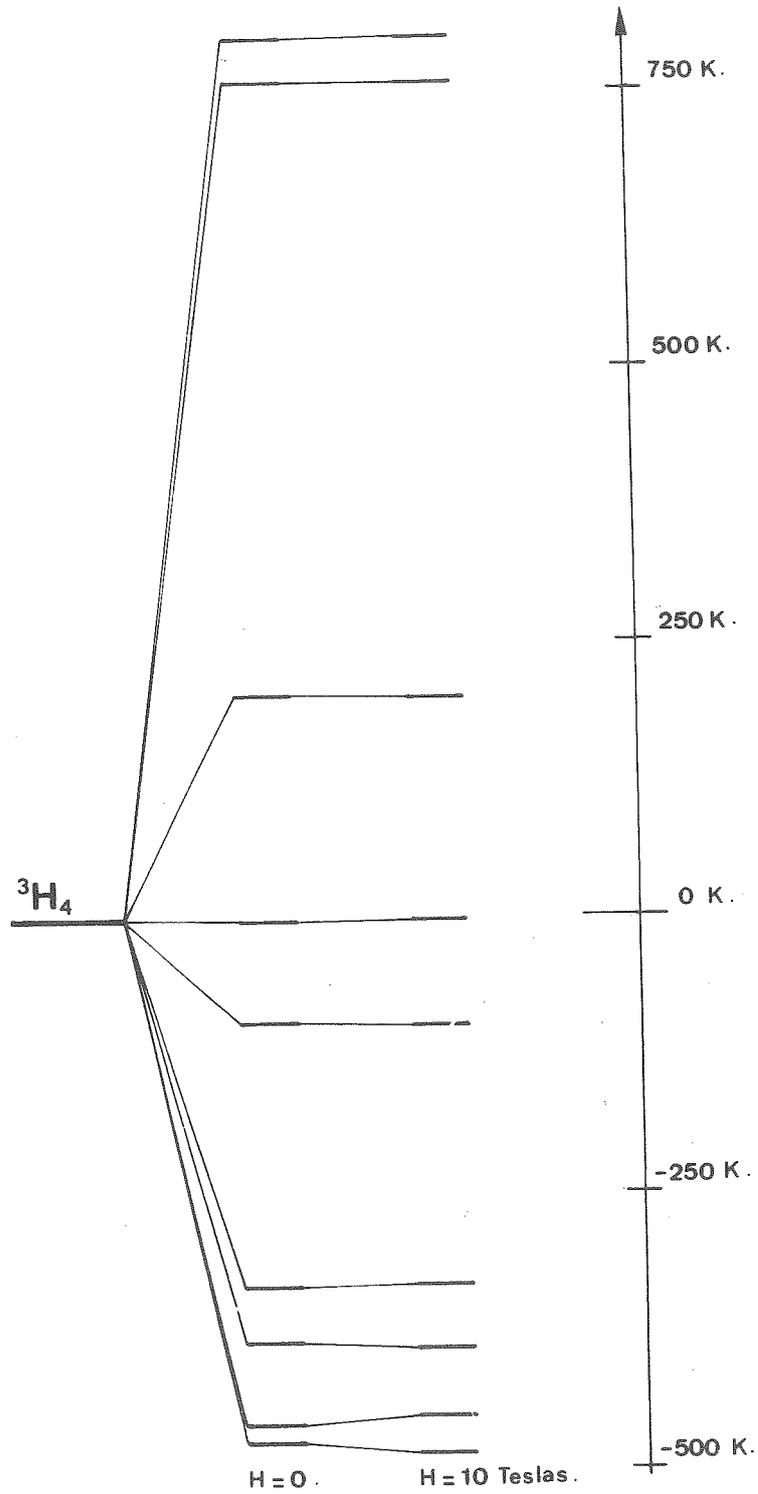


Figure 47.-

Succession des niveaux d'énergie du multiplet  $^3H_4$  de l'atome d'uranium avec et sans champ d'échange (10 Teslas).

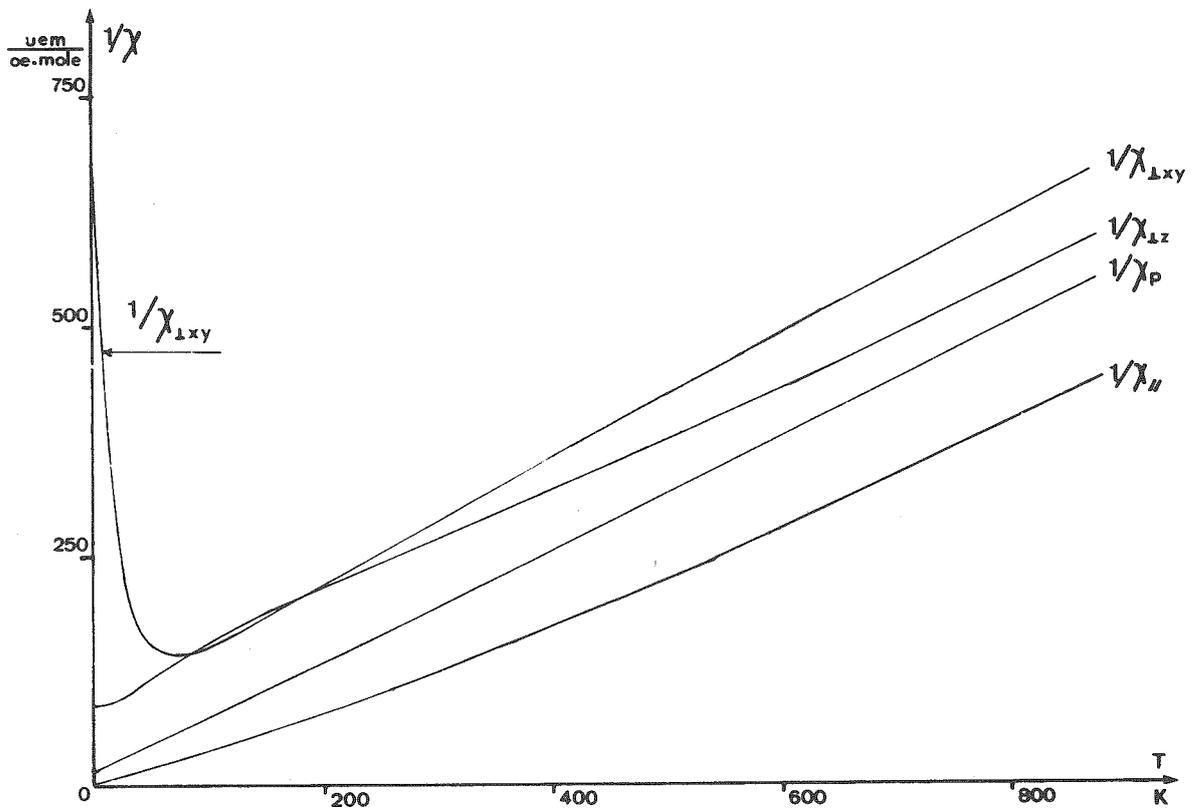


Figure 48.-

Inverses des susceptibilités théoriques.

Si l'on admet l'écriture de l'énergie d'anisotropie  $E_a$  sous la forme classique :

$$E_a = K M^2 \sin^2 \theta_n$$

avec  $K$  = constante d'anisotropie,

$M$  = le moment magnétique

et  $\theta_n$  l'angle entre le moment et la direction facile ;

la largeur de la paroi est liée au rapport  $K/N$  où  $N$  est la constante d'échange. Pour  $K/N \ll 1$ , on obtient une paroi de Bloch; pour  $K/N \geq 4/3$ , la paroi se réduit à une seule distance interatomique, les moments étant alors tous parallèles à la direction facile. La figure 49 représente l'aspect de la paroi en fonction du rapport  $K/N$ . Les auteurs de cette étude ont également étudié le déplacement de ces parois et les ont comparées aux déplacements analogues des parois dans les ferroélectriques {55,56} .

La loi qui a été établie {45} rend compte des déplacements des parois correctement pour tous les composés sur lesquels une étude sur monocristaux a été faite. Cette loi s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot \exp(-\bar{E}(H,T)/kT)$$

$$\text{avec : } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{M_s} \cdot \frac{dM}{dt} \quad (M_s \text{ est l'aimantation spontanée})$$

$$\text{et : } \bar{E}(H,T) = C \cdot \frac{1}{M_s \cdot H} - \frac{1}{M_s \cdot H_0}$$

$H_0$  est le champ coercitif à  $T = 0$  Kelwin,

$H$  est le champ appliqué,

$C$  est une constante liée à l'énergie intrinsèque de la paroi (énergie d'activation),

$\tau_0$  est un temps caractéristique

$1/\tau$  est en quelque sorte une vitesse d'aimantation (inverse d'un temps).

Enfin, les auteurs de cette étude {45} ont proposé une loi de variation du champ minimum de propagation  $H_C$  :

$$1/H_C = (1/H_0) + \frac{M_s}{C} \cdot kT \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (\text{Ln est le logarithme népérien})$$

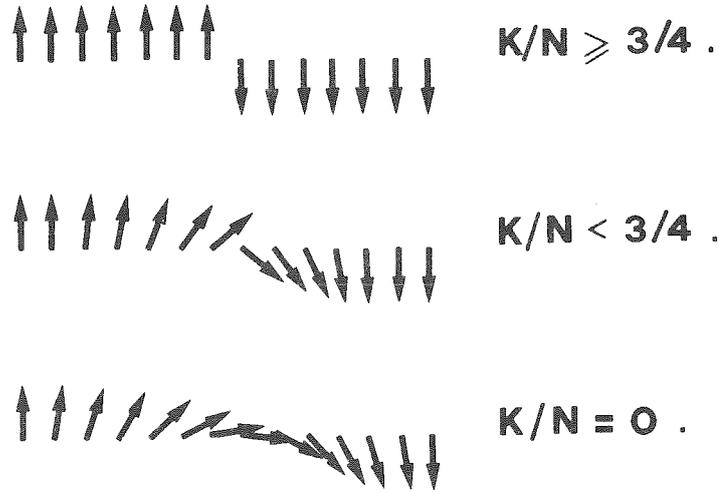


Figure 49.-

Evolution des parois entre domaines magnétiques en fonction du rapport  $K/N$ .

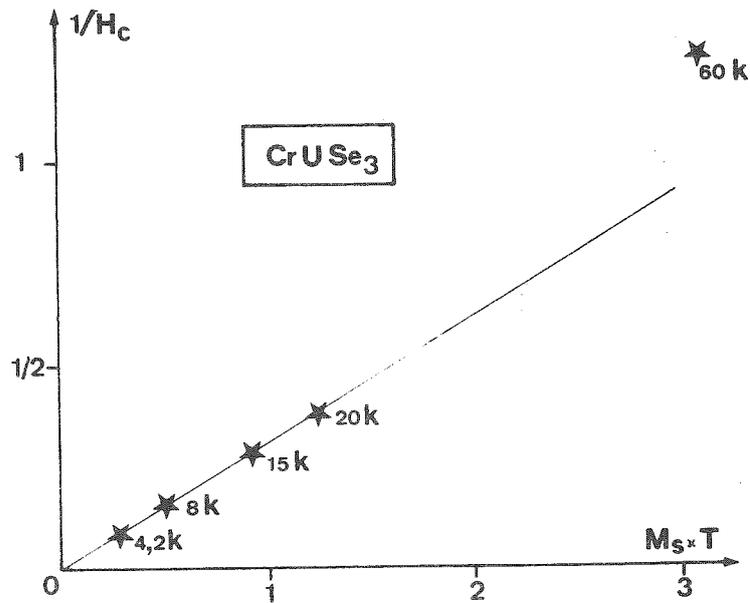


Figure 50.-

Vérification de la loi  $\frac{1}{H_c} = f(M_s \cdot T)$  pour  $CrUS_3$ .

Cette loi lie le champ seuil  $H_C$  au champ coercitif ( $\tilde{a} T = 0 K$ )  $H_0$  et au temps pendant lequel est faite la mesure  $\bar{\tau}$ . L'ordre de grandeur de  $\tau_0$  est  $10^{-11}$  seconde. La figure 50 montre que la variation de  $1/H_C$  (représenté à la figure 23) en fonction de  $M_S.T$  pour  $CrUSe_3$  est linéaire à basse température. Au-dessus de 20 K, la variation de l'énergie de paroi avec la température se traduit par le caractère non linéaire de la fonction  $1/H_C = f(M_S.T)$ ; Remarquons que, à la précision des mesures près, on trouve  $1/H_0 = 0$ , ce qui justifie l'importance particulière de l'anisotropie dans nos composés ( $H_0$  infini correspond à une anisotropie infinie à  $T = 0 K$ ). Ces remarques semblent être également valables pour les autres composés du système  $MX - (UX_2)_n$ .

Pour ce qui est des composés  $CoUS_3$ ,  $CoUSe_3$  et  $FeU_2S_5$ , l'explication la plus simple, qui justifie l'absence de parois étroites, est que l'anisotropie y est beaucoup plus faible,  $K/N$  étant nettement inférieur à 1. La constante de Curie de  $FeU_2S_5$ , égale à 6,3 K.uem/mole/oe. est approximativement la somme des constantes de Curie des ions libres  $U^{4+}$  et  $Fe^{2+}$  :

on a, en effet :

$$\begin{aligned} \cdot \text{ Pour } U^{4+} \quad \mu_{\text{eff}}^2 &= g_j^2 \cdot J \cdot (J+1) = 12,8 & \text{ avec } J = 4 \\ & & \text{ et } g_j = 0,8 \\ \cdot \text{ Pour } Fe^{2+} \quad \mu_{\text{eff}}^2 &= 4 \cdot S \cdot (S+1) = 24 & \text{ avec } S = 2 \end{aligned}$$

$$\text{ce qui donne par mole de } FeU_2S_5 : \mu_{\text{eff}}^2/\text{mole} = 2 \cdot 12,8 + 24 = 49,6$$

soit une constante de Curie de 6,2 K.uem/mole/oe.

Ceci est en accord avec un champ cristallin beaucoup plus faible dans  $FeU_2S_5$  que dans  $CrUS_3$ .



DELOCALISATION DES MOMENTS MAGNETIQUES  
et  
STRUCTURE ELECTRONIQUE

---

VII. 1. ETUDE COMPARATIVE DES STRUCTURES MAGNETIQUES DU SYSTEME  $MX_2(UX_2)_n$

---

LES DELOCALISATIONS 5f et 6d

---

La comparaison des structures magnétiques obtenues pour les différents composés permet de dégager certains traits généraux. La figure 51 rappelle l'environnement magnétique de l'uranium dans son site prismatique, tel qu'il a été établi pour  $CrUS_3$  (chapitre II - A).

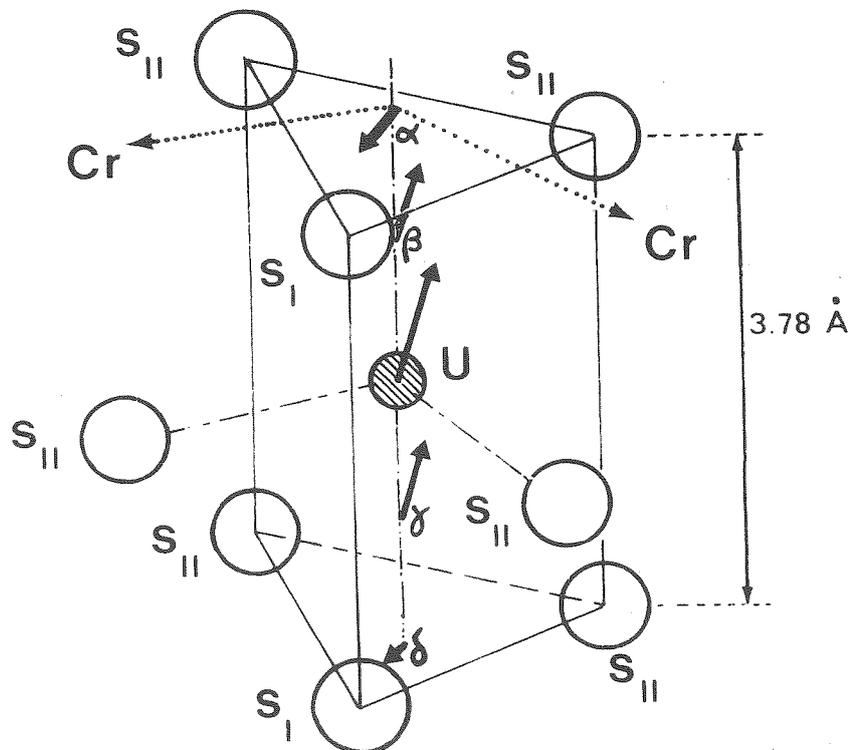


Figure 51.- Environnement de l'atome d'uranium dans  $CrUS_3$  ; les sites  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont représentés avec leurs moments magnétiques.

En se basant sur notre raisonnement concernant CrThS<sub>3</sub> (chapitre III - A), nous attribuons à la bande 5f de l'uranium les moments magnétiques des sites β, γ, et U (le site de l'uranium lui-même). Le rapport  $(\vec{\beta} + \vec{\gamma}) / (\vec{\beta} + \vec{\gamma} + \vec{U})$  nous donne une évaluation de la délocalisation des électrons 5f de l'uranium pour tous les composés de la série MUX<sub>3</sub> (tableau XXX).

TABLEAU XXX

Composé	Contribution 5f (μ <sub>B</sub> )	Délocalisation 5f ρ (%)	Contributions 6d				3d metal (μ <sub>B</sub> )
			$ \vec{\alpha} $ (μ <sub>B</sub> )	$ \vec{\delta} $ (μ <sub>B</sub> )	6d sym. (μ <sub>B</sub> )	6d antisym. (μ <sub>B</sub> )	
CrUS <sub>3</sub> (T = 4,2 K)	2,3 <sub>0</sub>	51%	0,5 <sub>1</sub> Somme : 0,7 <sub>2</sub>	0,2 <sub>1</sub>	0,4 <sub>1</sub>	0,5 <sub>4</sub>	2,4 <sub>2</sub>
CrUS <sub>3</sub> (T = 7 K)	2,6 <sub>2</sub>	3%	0,6 <sub>3</sub> Somme : 1,3 <sub>0</sub>	0,7 <sub>7</sub>	0,7 <sub>8</sub>	0,7 <sub>1</sub>	2,2 <sub>3</sub>
VuS <sub>3</sub> (T = 100 K)	2,5 <sub>1</sub>	15%	0,3 <sub>1</sub> Somme : 0,3 <sub>9</sub>	0,0 <sub>8</sub>	0,3 <sub>2</sub>	0,1 <sub>5</sub>	2,0 <sub>9</sub> VUS <sub>3</sub> (2,5 μ <sub>B</sub> à 4,2 K estimé)
VUSE <sub>3</sub> * (T = 10 K)	2,6 <sub>6</sub>	15%	0,7 <sub>0</sub> Somme : 1,2 <sub>9</sub>	0,5 <sub>9</sub>	0,1 <sub>1</sub>	1,9 <sub>0</sub>	2,6 <sub>6</sub>
VUSE <sub>3</sub> * * (T = 100 K)	2,5 <sub>2</sub>	24%* ?	0,2 <sub>8</sub> Somme : 0,6 <sub>9</sub>	0,4 <sub>1</sub>	0,1 <sub>3</sub>	1,1 <sub>7</sub>	2,2 <sub>5</sub>

- . La contribution 5f est donnée par la formule :  $|\vec{\beta} + \vec{\gamma} + \vec{U}|$
- . La contribution 6d sym. (symétrique), par la formule :  $|\vec{\alpha} + \vec{\delta}|$
- . La contribution 6d antisym. (antisymétrique), par la formule :  

$$|0,98 \cdot (\vec{\alpha} - \vec{\delta}) + 0,64 (\vec{\beta} - \vec{\delta})|$$
- . Le pourcentage ρ est donné par la formule :  $\rho = |\vec{\beta} + \vec{\gamma}| / |\vec{\beta} + \vec{\gamma} + \vec{U}|$

\* Le modèle délocalisé a été choisi pour ce calcul bien qu'ici il soit peu crédible.

\* La structure de VUSE<sub>3</sub> est moins précise que les autres (impuretés).

On peut remarquer que ce rapport n'est réellement important que pour le composé  $\text{CrUS}_3$ . La variation de moment 5f entre les sulfures et les sélénures est manifeste. Elle a vraisemblablement la même origine que celle qui est observée dans les composés de type NaCl. En effet, le moment de l'uranium passe de  $1,7 \mu_B$  pour  $\text{US}$ , à  $2,0 \mu_B$  pour  $\text{USe}$  et à  $2,2 \mu_B$  pour  $\text{UTe}$  {44} ; il en est de même pour le moment effectif dans l'état paramagnétique :

$$\text{US} : \mu_{\text{eff}} = 2,25 \mu_B \text{ \{57 à 61\} ; USe : } \mu_{\text{eff}} = 2,4 \mu_B \text{ \{62\} \quad \text{et}$$

$$\text{UTe} : \mu_{\text{eff}} = 2,6 \mu_B \text{ \{63,64\} .}$$

Le fait de remplacer le chrome par du vanadium ne semble pas devoir modifier le moment de l'uranium. Aussi, semble-t'il raisonnable de rattacher l'augmentation du moment 5f à la distance  $\Delta$  qui sépare deux atomes d'uranium. Hill {65} a montré qu'il existe une distance critique en-dessous de laquelle il n'y a plus de moment magnétique 5f. Lorsque  $\Delta$  croît au-delà de la valeur limite, les électrons 5f se localisent et un moment magnétique apparaît et augmente avec  $\Delta$ . Quand on passe du sulfure  $\text{CrUS}_3$  ( $\Delta = 4,32 \text{ \AA}$ ) au sélénure  $\text{CrUSe}_3$  ( $\Delta = 4,51 \text{ \AA}$ ), le moment magnétique croît de  $2,3$  à  $2,6 \mu_B$  (à  $T \approx 4,2 \text{ K}$ ). Dans le cas des composés  $\text{VUS}_3$  et  $\text{VUSe}_3$  ( $\Delta = 4,25 \text{ \AA}$  et  $\Delta = 4,43 \text{ \AA}$ ), le phénomène n'est pas net. En effet, la délocalisation du moment 5f ne semble pas évoluer et la grandeur du moment magnétique non plus. Il semble que la nature de l'élément de transition 3d influe sur la valeur critique de  $\Delta$ , qui est évaluée à  $3,5 \text{ \AA}$  environ pour les composés du type NaCl.

Les moments magnétiques des sites  $\alpha$  et  $\delta$  sont attribués à la contribution des électrons  $6d_{z^2}$  (voir chapitre III - A). Dans le cas des sulfures, il y a dissymétrie très nette, le site  $\alpha$  portant l'essentiel du moment magnétique 6d. Ceci traduit la polarisation de cette bande par l'atome de transition (polarisation que nous avons déjà discutée à propos de  $\text{CrThS}_3$  au chapitre III - A). Cette bande 6d peut être considérée comme hybridée avec les orbitales du métal 3d (3d ou 4s). Pour les sélénures, il y a aussi une dissymétrie entre les sites  $\alpha$  et  $\delta$ , mais celle-ci porte sur la direction des moments plutôt que sur les modules. De plus, cette dissymétrie se retrouve également dans les valeurs des moments des sites  $\beta$  et  $\gamma$ .

./.

Nous avons donc décomposé la contribution 6d en deux parties: 6d sym. qui est la somme vectorielle  $|\alpha + \delta|$ , représente la partie symétrique (la contribution à 6d sym. des sites  $\beta$  et  $\gamma$  est négligée du fait des confusions possibles avec la délocalisation 5f), tandis que 6d antisym. représente la partie anti-symétrique qui change de signe pour une translation  $a/2$  dans le cristal. La première correspond à un vecteur de propagation nul et la seconde au vecteur de propagation  $\vec{q} = (1,0,0)$ . On a donc la formule :

$$6d \text{ anti-sym.} = |(\vec{\alpha} - \vec{\delta}) \cdot \cos 2\pi (x_{\alpha} - x_U) + (\vec{\beta} - \vec{\gamma}) \cdot \cos 2\pi (x_{\beta} - x_U)|$$

soit, en reportant les valeurs de  $x_{\alpha}$ ,  $x_{\beta}$  et  $x_U$  du tableau VIII, ch. III - A :

$$6d \text{ anti-sym.} = |0,98. (\vec{\alpha} - \vec{\delta}) + (\vec{\beta} - \vec{\gamma}) \cdot 0,64|$$

On constate (Tableau XXX) que ces contributions sont équilibrées pour  $\text{CrUSe}_3$  et que la contribution anti-symétrique est prépondérante pour  $\text{VUSe}_3$ .

La diffraction neutronique sur poudre ne permet d'évaluer que les contributions locales les plus importantes, telles que les moments magnétiques le long de l'axe des prismes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $U$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . En fait, la bande 6d fait partie de la bande de conduction (probablement avec la bande 4s du métal 3d et peut-être en partie la bande 3d). Elle a donc une densité électronique non nulle dans toute la maille et est liée par échange avec les bandes 5f et 3d. Elle peut donc donner lieu à un couplage d'échange du type RKKY {66,67,68}. Il est vraisemblable que le degré de remplissage de cette bande 6d soit un facteur important de la variation des températures de Curie observées dans les divers composés. Les électrons cédés par le métal de transition 3d pour remplir cette bande 6d semblent pouvoir justifier la petitesse du moment magnétique du chrome, qui serait plus compatible avec une configuration électronique  $3d^3$  (plutôt que  $3d^4$ ). Dans le cas du vanadium, ce serait aussi la configuration  $3d^3$  qui rendrait le mieux compte du moment magnétique ordonné (Tableau XXX).

Les composés  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  et  $\text{CoU}_2\text{S}_5$  présentent certainement des propriétés identiques, mais, du fait de la basse symétrie  $C2/c$ , il semble difficile d'obtenir des informations sur les contributions magnétiques délocalisées 6d ou 5f avec la diffraction neutronique sur poudre (la diffraction des neutrons polarisés sur monocristaux semble être la seule voie possible dans ce cas).

Il est malgré tout probable que le phénomène de magnétisme 6d soit plus faible, car il y a deux fois plus d'uranium (et donc d'orbitale  $6d_{z^2}$ ) pour chaque électron fourni par l'atome de transition. La proportion métalloïde/métal étant plus importante dans les composés  $MU_2X_5$  que dans la série  $MUX_3$ , le potentiel moyen des électrons de conduction (énergie d'extraction d'un électron) sera plus petit.

Ceci conduit à admettre qu'il y a moins d'électrons 6d dans ces composés que dans ceux de la série  $MUX_3$ . En attendant des mesures de conduction précises pour chacun de ces produits, on peut remarquer que l'accord entre les modèles de structure magnétique proposés (sans délocalisation) et les observations, est généralement bon, ce qui confirme la faiblesse de la polarisation magnétique des électrons 6d, et, par voie de conséquence, la plus faible densité de ces derniers.

## VII. 2. LA BANDE 6d ET LE REEQUILIBRAGE DES VALENCES METALLIQUES

---

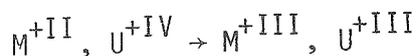
La comparaison des résultats de diffraction neutronique sur nos différents composés nous a amenés à attribuer un rôle particulier à la bande 6d de l'uranium (bande de conduction). Un modèle moléculaire des liaisons a été développé par F.L. Carter pour le composé  $CrUS_3$  {69}. Celui-ci est basé sur la théorie semi-empirique des rayons métalliques de Pauling {70,71} et sur une méthode originale de détermination des fonctions d'ondes des liaisons covalentes, la B.O.A. (Bidirectional - Orbital - Approach) {72}. Ce modèle des liaisons de l'uranium, dans son environnement prismatique d'atome de soufre, illustre d'une façon quantitative la disponibilité de l'orbitale  $6d_{z^2}$  qui n'est pas utilisée pour l'édification des orbitales moléculaires (la méthode B.O.A. est dérivée de la méthode L.C.A.O., bien connue). Un calcul plus complet, tenant compte des disparités des extensions radiales et des énergies, des sous-couches 5f, 6d, 7s et 7p, devrait être mené à bien. Du fait de leur position en énergie, près du niveau de Fermi, les orbitales  $6d_{z^2}$  forment une bande qui, par comparaison avec US et UP, a été identifiée avec la bande de conduction (étude de  $CrThS_3$  - chapitre III - A). L'étude comparative des structures magnétiques des composés de la série  $MUX_3$  nous a conduits à faire l'hypothèse d'un transfert électronique de la sous-couche 3d du métal de transition vers cette bande 6d (principalement  $6d_{z^2}$ ). Ce transfert peut être interprété comme un rééquilibrage des valences respectives de l'uranium et du métal de transition.

./.

Il permet de justifier la faiblesse du moment magnétique de l'élément de transition (de l'ordre de  $2,5 \mu_B$  aussi bien pour  $VUS_3$ ,  $VUSe_3$ ,  $CrUS_3$  que  $CrUSe_3$ ). Si la bande 6d était constituée des seules orbitales  $6d_{z^2}$  de chacun des atomes d'uranium, elle ne pourrait contenir que deux électrons par formule  $MUX_3$ . Dans ce cas, le vanadium dans  $VUS_3$  prendrait la configuration  $3d^{2,5}$  en fournissant 0,5 électron à la bande  $6d_{z^2}$  ; le chrome dans  $CrUS_3$  aurait aussi la configuration  $3d^{2,5}$  avec 1,5 électrons dans la bande  $6d_{z^2}$ . Quand on passe de  $VUS_3$  à  $CrUS_3$ , la bande  $6d_{z^2}$  passe donc de l'état "moins-qu'à-moitié-remplie" à l'état "plus qu'à-moitié-remplie". Ceci se traduit par un changement de signe des échanges entre  $6d_{z^2}$  et les moments localisés 3d et 5f, ce qui provoque le renversement de la polarisation magnétique de  $6d_{z^2}$ . Ce renversement est effectivement observé ; le moment magnétique du site  $\alpha$  est de  $+0,31 \mu_B$  pour  $VUS_3$  (à 100 K) et de  $-0,5 \mu_B$  selon l'axe y ( $\vec{b}$ ) pour  $CrUS_3$  (à 4,2 K). Dans le cas des composés  $VUSe_3$  et  $CrUSe_3$ , la polarisation  $6d_{z^2}$  est plus difficile à interpréter du fait des différences entre les structures magnétiques de  $CrUSe_3$  et  $VUSe_3$ .

Dans le cas des composés  $MU_2X_5$ , ce phénomène de rééquilibrage de valence est beaucoup plus faible, comme nous l'avons expliqué au paragraphe précédent (bande  $6d_{z^2}$  moins favorable énergétiquement et 2 uraniums par métal 3d). Ceci ne signifie pas que l'effet n'existe pas. Il est probable que dans le composé  $FeU_2S_5$ , le fer tend à se rapprocher de la configuration  $3d^5$  qui est plus stable. Ceci expliquerait d'une part l'importance du moment magnétique du fer ( $4,7 \mu_B$  à 12 K) et d'autre part la correspondance moins bonne entre intensités observées et calculées pour certaines réflexions. Ce désaccord serait alors dû aux contributions de la polarisation magnétique de  $6d_{z^2}$  à la structure magnétique, contributions que nous avons négligées. Dans le cas de  $CoU_2S_5$ , le moment du cobalt est très voisin de  $3 \mu_B$  ; aussi ne doit-il pratiquement pas y avoir d'électron dans la bande  $6d_{z^2}$  ; c'est ce que confirme l'excellent accord entre les intensités observées et calculées avec le modèle de structure localisée présenté (chapitre IV).

Il semble donc que l'on puisse généraliser ce concept de rééquilibrage des valences dans les composés du système  $MX - (UX_2)_n$  où grâce à la bande 6d, un transfert d'électron se fait, qui tend à ramener à des valeurs voisines les valences du métal 3d et de l'uranium, ce phénomène étant surtout important dans le cas  $n = 1$ , où les configurations des atomes ont tendance à suivre l'évolution



si l'on accepte d'associer la bande  $6d_{z^2}$  à une orbitale de l'uranium.

R E F E R E N C E S

- {1} HENDRICKS SB., Z. Krist. 74 534-545 (1930)
- {2} FRUCHART R., Thèse, Lille (1958), Ann. Chim. 1 Vol. 13, 1247 (1959)
- {3} FRUCHART R., Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 2652 (1963)
- {4} NOEL H., PADIOU J. et PRIGENT J., C.R. Hebd. Scéan. Acad. Sci. C 280, 123 (1975)
- {5} NOEL H., C.R. Hebd. Scéan. Acad. Sci. C 277, 463 (1973)
- {6} BERTAUT E.F., "MAGNETISM", G.T. RADO et H.SHUL ed.,VOL III, Academic Press N.Y. P.149 (1963)
- {7} WOLFERS P., FILLION G., BACMANN M., et NOEL H. Journal de Physique 37, 233 (1976)
- {8} ALLEMAND R., BOURDEL J., ROUDAULT E., CONVERT P., IBEL K., JACOBÉ J., COTTON J.P., et FARNOUX B., Nucl. Instrum. Methods 126, 29 (1975)
- {9} WEDGWOOD F.A., J. Phys. C Solid St. Phys. 5, 2427 (1972)
- {10} WATSON R.E. et FREEMAN A.J., Acta Crystallogr. 14, 27 (1961)
- {11} WOLFERS P. Thèse 3ème cycle, GRENOBLE, (1970)
- {12} HERPIN A., dans "Théorie du Magnétisme", page 533, Presse Universitaire de France, PARIS (VI) (1968)
- {13} BARBARA B. Thèse Doctorat es-sciences, GRENOBLE (1972)
- {14} BARBARA B. BECLE C., LEMAIRE R. et PACCARD D., Journal de Physique, Colloque, 32 C1 299 (1971)
- {15} VAN DER BROEK J.J. et ZIJLSTRA H., IEEE Trans. magn. 7, 226 (1971)
- {16} BARBARA B., FILLION G., GIGNOUX D., et LEMAIRE R., Solid St. Comm 10, 1149 (1972)
- {17} GIGNOUX D., Journal de Physique 35, 455 (1974)
- {18} GIGNOUX D., Thèse Doctorat es-sciences, GRENOBLE (1974)
- {19} GRUNZWEIG-GENOSSAR J., KUZNIETZ M., et FRIEDMAN F. Phys. Rev. 173, 562 (1968)
- {20} SUSKI W.J., Solid State Chem. 7, 385 (1973)
- {21} NOEL H., Communication personnelle

Références (Suite)

- {22} WOLFERS P., et FILLION G., Congrès International sur les composés d'éléments de Transition UPPSALA (1976)
- {23} WOLFERS P., et FILLION G., C.I.M. 76, AMSTERDAM Proceeding à paraître 5F7 (1976)
- {24} NOEL H., Thèse Doctorat es-science RENNES (1977)
- {25} GREINER J.P., et SMITH J.F., Phys. Rev. B 4, 3275 (1971)
- {26} KOELLING D.D., et FREMAN A.J., Solid State Commun. 9, 1369 (1971)
- {27} DAVIS H.L., In "Plutonium 1970 and other Actinides" (W.N. Miner ed.) 209-218, Met. Soc. AIME, New-York (1970)
- {28} DANAN J., DE NOVION C.H., GUERIN Y., WEDGWOOD F.A., KUZNIETZ M., Le Journal de Physique 37, 1169 (1976)
- {29} BROWN P.J., CAPIOMONT A., CHENAVAS P., RADHAKRISNA P., SCHWEIZER J., Proceeding of the conference on Neutron Scattering 2, 650 (1976)
- {30} NOEL H., WOLFERS P., FILLION G., IIth. international conference on the electronic structure of the actinides. WROCLAW (1976)
- {31} GORDON J.D., HORNREICH R.M., SHTRIKMAN S., et WANKLYN B.M., Phys. Rev. 13 B 7, 3012 (1975)
- {32} SAMARAS D., Thèse Doctorat es-sciences, GRENOBLE (1976)
- {33} SAMARAS D., COLLOMB A., JOUBERT J.C., BERTAUT E.F., j. of solid State chem., 12, 127-134 (1975)
- {34} IGAKI K., OHASHI N, et MIKAMI M., Journal of Phys. Soc. of Japan 31, 5, 1424 (1971)
- {35} VAN LAAR B., Phys. Rev. 156, 2, 654 (1967)
- {36} HAGG G., Z.f. Phys. Chem. B 6, 221 (1929), B 12, 33 (1931)
- {37} SENATEUR J.P., Ann. chim. t. 2, 103-122 (1967)
- {38} NOEL H., POTEI M., PADIOU J., Acta Cryst., B 32, 605 (1976)
- {39} WOLFERS P., BACMANN M., IIth. international conference on the electronic structure of the actinides WROCLAW (1976)
- {40} GANS R., Ann. Phys. Leipzig, 15, 28-44 (1932)
- {41} TILLWICK D.L. et du PLESSIS P.de V., Journal of magn. and magn. mat. 3 319-328 (1976)
- {42} TILLWICK D.L. et du PLESSIS P.de V., Journal of magnetism and magn. mat. 3, 329-336 (1976)

Références (Suite)

- {43} GARDNER W.E. et SMITH T.F., Proc. 11th Int. Conf. on Low Temperature Physics, St. Andrews eds. J.F. Allen, D.M. Finlayson and D.M. Mc Call 2, 1377-1382 (1968)
- {44} WEDGWOOD F.A. et KUZNIETZ M., J. Phys. C : Solid State Phys., 5, 3012-3020 (1972)
- {45} BARBARA B., UEHARA M., IEEE transactions on Magnetics, MAG 12, 6, 997 (1976)
- {46} CHAN S.K. et LAM D.J., dans "The actinides, electronic structure and related properties", Ed. par FREEMAN A.J. et DARBY J.B., Academic Press, NEW-YORK, tome 1, page 20 (1974)
- {47} CONWAY J.G., J. Chem. Phys. 31, 1002 (1959)
- {48} Mc LAUGHLIN R., J. Chem. Phys. 36, 2699 (1962)
- {49} SATTEN R.A., YOUNG D., et GRUEN D.M., J. Chem. Phys. 50, 1241 (1960)
- {50} FREEMAN A.J., DESCLAUX J.P., LANDER G.H., et FABEB Jr., Phys. Rev. B 13, 1168 (1976)
- {51} STEVENS K.W.H., Proc. Phys. Soc. London. Sect. A, 65, 209 (1952)
- {52} HUTCHINGS M.T., Solid State Phys. 16, 227 (1964)
- {53} WANG Y.L., et COOPER B.R., Phys. Rev. 172, 539 (1968) ; 185, 696 (1969)
- {54} BARBARA B., Le journal de Physique 34, 1039 (1973)
- {55} MERZ W.J., Phys. Rev. 95, 690 (1954)
- {56} MILLER R.C., WEINREICH G., Phys. Rev. 117, 1460 (1960)
- {57} ALBUTT M., JUNKINSON A.R. et DELL R.M., in "Compounds of interest in Nuclear Reactor Technology" (WABER J.T., CHIOTTI P., and MINER W.N., eds.), P. 65-81, MET. Soc. AIME, NEW-YORK (1964)
- {58} SUSKI W. et TRZEBIATOWSKI W., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 12, 277 (1964)
- {59} TRZEBIATOWSKI W. et PALEWSKI T., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. sci. Chim., 19, 83 (1971)
- {60} GRIVEAU B., MARCON J.P. et GATESOUBE J.P., J. Inorg. Nucl. Chem., 34 1535 (1972)

Références (Suite)

---

- {61} CHECHERNIKOV V.I., PECHENNIKOV A.V., YAREMBASH E.I., MARTYNOVA L.F.,  
et SLOVYANSKIKH V.K., Sov. Phys. JETP 26, 328 (1968)
- {62} SUSKI W., RAO V.U.S., TROC R., et WALLACE W.E., J. Solid State Chem. 4,  
223 (1972)
- {63} CHECHERNIKOV V.I., PECHENNIKOV A.N., BARYKIN M.E., SLOVYANSKIKH V.K.,  
YAREMBASH E.I., et ELLERT G.V., Sov. Phys. JETP, 25  
560 (1967)
- {64} TRZEBIATOWSKI W., et SEPICHOWSKA A., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci.  
Chim., 8, 457 (1960)
- {65} HILL H.H., dans "Plutonium 1970" (W.N. MINER, ed.), P 2-19, Met. Soc.  
AIME, New-York (1970)
- {66} RUDERMAN M.A. et KITTEL C., Phys. Rev. 96, 99 (1964)
- {67} KASUKA T., dans "Magnetism" (G. T. RADO and H. SUHL ed.) Academic Press  
inc., New-York, Vol. II B (1966)
- {68} YOSIDA K., Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- {69} CARTER F.L., WOLFERS P., et FILLION G., 12th Rare Earth Research Confe-  
rence, July 18-22, Vuil COLORADO - Proceeding  
page 1111 (1976)
- {70} PAULING L., "Nature of the Chemical Bond", 3rd. ed. (Cornell University  
press, Ithaca, New-York, 1960)
- {71} PAULING L., Proc. Roy. Soc. 196 A, 23 (1949)
- {72} CARTER F.L. "Density of States". Symposium ed. by BENETT L., N.B.S.  
Special Publication 323 (Dec. 1970)

oo0oo

## C O N C L U S I O N

Dans ce mémoire, nous avons exposé nos premiers résultats concernant l'étude des chalcogénures mixtes d'uranium et de métaux de transition 3d de formule générale  $\text{MX} - (\text{UX}_2)_n$  (avec M = métal 3d, X = S ou Se, n = 1 ou 2). Ces composés sont préparés par H. Noël à Rennes au laboratoire du Professeur J. Prigent [1].

La faible symétrie de ces composés offre trois avantages :

- . L'anisotropie de champ cristallin, élevée pour les actinides, lève en général la dégénérescence et ne donne lieu qu'à une seule direction stable du moment magnétique de l'uranium.
- . Une délocalisation éventuelle du moment magnétique peut être plus intense sur un site de basse symétrie, si elle est uniaxiale en particulier.
- . Le nombre des structures magnétiques possibles (pour un même diffractogramme de poudre) est limité au minimum, dans la mesure où la résolution angulaire des goniomètres à neutrons permet leurs déterminations.
- . Les composés  $\text{MX} - (\text{UX}_2)_n$  étudiés répondent aux conditions énumérées ci-dessus. Ils présentent tous un comportement de faible ferromagnétique. Leur étude a été subdivisée en deux parties : l'étude de la série  $\text{MUX}_3$  et celle de la série  $\text{MU}_2\text{X}_5$ .

### Etude de quelques $\text{MUX}_3$ .

Elle comprend les composés :  $\text{CrUS}_3$ ,  $\text{VUS}_3$ ,  $\text{CrUSe}_3$  et  $\text{VUSe}_3$ . Ils appartiennent à une famille d'isotypes, dont la structure cristalline est très proche de celle de la cémentite  $\square\text{CFe}_3$  (M  $\rightarrow$   $\square$ , X  $\rightarrow$  Fe, U  $\rightarrow$  C). Les atomes d'uranium sont aux centres de prismes droits de chalcogènes et ceux du métal M (métal 3d) occupent un site octaédrique vacant dans la cémentite.

Les structures magnétiques ont été déterminées par diffraction neutronique sur poudre. Les atomes de transition 3d et d'uranium sont tous deux porteurs de moments magnétiques et une forte délocalisation uniaxiale du moment magnétique de l'uranium est mise en évidence {2,3,4,5} . Elle est traitée par un modèle simple, qui consiste en la représentation de la densité de moments par une distribution discrète de centres porteurs de moments magnétiques.

Les comportements sous champs de ces composés sont similaires. Nous tentons de montrer le caractère exceptionnel de l'anisotropie de ces matériaux, et ses conséquences sur la propagation des parois de domaines. Ces parois ne s'étendent, en effet, que sur quelques distances interatomiques (parois étroites), et présentent des champs seuils de propagation très importants (à  $T = 4,2$  K :  $H_c = 9,5$  T. pour  $\text{CrUS}_3$  ;  $H_c \approx 14,5$  T. pour  $\text{CrUSe}_3$ ). La comparaison avec d'autres composés d'uranium nous permet de souligner le caractère général de l'anisotropie de l'atome d'uranium. Nous montrons par ailleurs qu'un modèle de charges ponctuelles dans l'approximation du couplage Russel - Saunders (qui est vrai à 90% pour l'ion  $\text{U}^{4+}$ ) rend compte qualitativement de cette anisotropie.

Une étude parallèle du composé  $\text{CrThS}_3$  (isomorphe à  $\text{CrUS}_3$ ), et l'analyse des résultats de la diffraction neutronique concernant les modèles localisés et délocalisés des composés  $\text{MUX}_3$ , nous amènent à distinguer deux contributions à la délocalisation des moments magnétiques. L'une, à faible portée, n'est notable que pour le composé  $\text{CrUS}_3$  ; l'autre est à grande portée. La première est attribuée aux électrons 5f, beaucoup plus délocalisés dans le composé  $\text{CrUS}_3$  que dans tous les autres. La seconde est rattachée à la polarisation magnétique de la bande de conduction, constituée principalement à partir des orbitales 6d (en particulier  $6d_{z^2}$ ) de l'uranium. Cette bande semble être le support d'interaction d'échange du type RKKY entre les moments localisés. Le remplissage de cette bande, qui dépend de la nature du métal de transition et du chalcogène, peut expliquer les variations importantes des points d'ordre des différents composés  $\text{MUX}_3$ . Ceci permet également de relier les valeurs des moments magnétiques des métaux de transition à leurs aptitudes à fournir plus ou moins d'électrons à cette bande (chapitre VII - C).

Etude de quelques  $MU_2X_5$

$FeU_2S_5$  et  $CoU_2S_5$  sont deux composés isomorphes faisant partie d'une série plus large. Leur structure cristalline est à rapprocher de celle du carbure de Hägg  $\square C_2Fe_5$  ( $M \rightarrow \square$ ,  $X \rightarrow Fe$ ,  $U \rightarrow C$ ) de formule usuelle  $Fe_5C_2$ . Ces composés présentent des températures de Curie voisines de l'ambiante en-dessous desquelles l'élément de transition s'ordonne antiferromagnétiquement. La faible composante ferromagnétique est attribuée à une légère polarisation du moment de l'atome d'uranium. Cette dernière augmente progressivement quand la température décroît, pour tendre vers un ordre ferromagnétique non colinéaire des moments des atomes d'uranium. L'évolution est progressive pour  $CoU_2S_5$ , tandis qu'elle provoque une transition bien marquée, avec abaissement de symétrie dans le cas de  $FeU_2S_5$  {6}. Enfin, pour ce dernier, un modèle phénoménologique de la transition est proposé.

Les comportements sous champs de ces deux composés sont très différents.  $CoU_2S_5$  présente le phénomène des parois étroites à toute température inférieure à  $T_c = 270$  K, tandis que  $FeU_2S_5$  s'aimante notablement sous des champs de quelques centaines d'oersteds (même pour  $T = 4,2$  K). Le moment magnétique de l'atome de fer ( $FeU_2S_5$ ) vaut  $4,7 \mu_B$ , ce qui est grand pour du fer divalent ( $3d^6$ ) et nous conduit à proposer une configuration électronique proche de  $3d^5$ ; l'électron perdu par le fer est alors récupéré par la bande 6d de l'uranium. Dans le cas du composé  $CoU_2S_5$ , ce transfert d'électron n'aurait pas lieu, ce qui conduit à attribuer au cobalt la configuration  $3d^7$  et un moment magnétique de  $3 \mu_B$  en bon accord avec l'expérience. Cette remarque qui permet de rendre compte du meilleur accord d'un modèle localisé pour  $CoU_2S_5$  (pas de polarisation possible de la bande 6d qui est vide), peut justifier également une anisotropie beaucoup plus grande dans le cas de  $CoU_2S_5$  que dans celui de  $FeU_2S_5$ , ce dernier composé ayant une structure électronique assez différente.

./.

De ce travail, on peut dégager deux points importants :

. L'anisotropie magnétocristalline extrêmement grande de l'uranium.

Elle est due à l'effet du champ cristallin sur les électrons de la sous-couche 5f. Nous montrons que ces électrons sont relativement localisés.

. L'importance de la bande 6d.

Celle-ci est responsable d'une polarisation magnétique à grande portée, qui semble très importante dans les composés  $MX_3$ . Nous pensons qu'elle est responsable d'un rééquilibrage des valences des métaux de transition et de l'uranium.

Il est remarquable de constater qu'en 1949 Elliott {7} a proposé la configuration  $6d^2$  (spin seul) pour l'ion  $U^{4+}$  dans  $UF_4$ , puis que, par la suite, cette hypothèse ayant été démentie par les faits, la configuration officielle de l'uranium tétravalent devenait alors  $5f^2$ .

Aussi, en guise de conclusion de cet ouvrage, proposons-nous la configuration électronique  $5f^2, 6d^x$  pour les composés d'uranium covalents ou métalliques.

oo000oo

Références de la conclusion

- {1} NOEL H., PADIOU J. et PRIGENT J., C.R. Hebd. Scéan. Acad. Sci. C 280, 123 (1975)
- {2} WOLFERS P., FILLION G., BACMANN M., et NOEL H., Journal de Physique 37, 233 (1976)
- {3} WOLFERS P., et FILLION G., Vème Congrès International sur les composés d'éléments de transition, UPPSALA (1976)
- {4} WOLFERS P., et FILLION G., C.I.M. 76, AMSTERDAM-5F7 in proceeding à paraître
- {5} NOEL H., FILLION G., et WOLFERS P., IInd international conference on the electronic structure of the actinides. WROCLAW (1976), proceeding à paraître
- {6} WOLFERS P., et BACMANN M., IInd international conference on the electronic structure of the actinides. WROCLAW (1976), proceeding à paraître
- {7} ELLIOTT N., Phys. Rev., 76, 498 (1949)





A N N E X E

sur

LES METHODES EXPERIMENTALES EN DIFFRACTION DE NEUTRONS SUR POUVRE

Pour mener à bien l'étude des propriétés magnétiques des composés faisant l'objet de ce présent mémoire, de nouvelles méthodes de traitement des résultats des expériences de diffraction neutronique ont dû être développées. En effet, la précision obtenue et l'évaluation des erreurs expérimentales ont seules rendu possible la mise en évidence des structures magnétiques à grande diffusion spatiale des moments. Avant de décrire ces méthodes, nous présentons brièvement l'appareillage qui a permis d'atteindre cette précision. Cet instrument, possédant des caractéristiques inédites, tant du point de vue de la résolution que du point de vue de la stabilité dans le temps, est le multidétecteur D1B de l'Institut Max Von Laue - Paul Langevin. A la fin de ce bref exposé, une application originale et maintenant courante à l'Institut est présentée : il s'agit de l'étude de la cinétique d'une réaction chimique.

1. L'avènement des multidétecteurs

Les appareillages conventionnels de mesure de diffraction neutronique utilisent toujours un goniomètre équipé d'un détecteur qui explore point par point l'espace d'analyse. Le principal défaut d'une telle méthode est le temps souvent long de la mesure ; pour y remédier, un ou plusieurs détecteurs ont été ajoutés. Dans la méthode d'origine, chaque compteur explorait une partie donnée de l'espace d'analyse, une région de recouvrement entre chaque zone étant conservée pour pouvoir normaliser entre eux les comptages des différents détecteurs. C'est la méthode qui a été utilisée sur l'instrument DN1 (réacteur Siloe, C.E.N.G.). Du fait de la dispersion inévitable des propriétés de chaque détecteur, due en général aux défauts des fentes de Soller qui les équipent, la résolution, et par là même, la forme des raies de diffraction, peuvent changer d'un compteur à l'autre ; ce dernier point rend hasardeuse la normalisation des compteurs les uns par rapport aux autres.

./.

Une autre approche du problème a été de regrouper tous les compteurs en un seul bloc (figure 1), chaque compteur explorant entièrement l'espace d'analyse ;

Les diagrammes de chaque compteur sont ensuite ajoutés, ce que l'on fait en général sur ordinateur. Cette dernière méthode d'abord développée à Harwell, en Angleterre, a été introduite à l'Institut Laue - Langevin sur les instruments D2 (4 compteurs décalés de 6 degrés) et ensuite D1A (8 compteurs décalés de 6 degrés). L'inconvénient principal de cette méthode est qu'une partie, parfois fort importante, du temps gagné (le temps passé sur un point est divisé par le nombre de compteurs) est perdue, du fait de l'écartement des détecteurs.

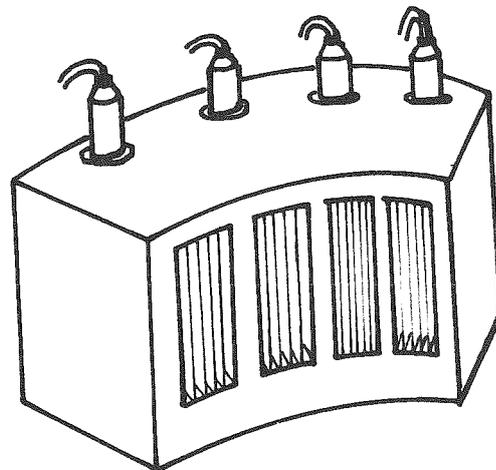


Figure 1 - EX

Un bloc de 4 compteurs avec leur protection et les fentes de Soller

Celui-ci contraint l'expérimentateur à augmenter le domaine angulaire exploré de telle façon que tous les compteurs aient balayé la même zone primitivement désirée. Le tableau I donne le rendement par compteur pour 1 à 8 détecteurs en gardant toujours entre eux un décalage de 6 degrés et pour une zone analysée  $Z = 40$  degrés.

TABEAU I

Nombre de compteurs $n$	1	2	3	4	5	6	7	8
Zone à balayer : $Z + 6 \cdot (n - 1)$	40	46	52	58	64	70	76	82
Gain en temps : $P = Zn / (Z + 6 \cdot (n - 1))$	1	1,7	2,3	2,8	3,1	3,4	3,7	3,9
Rendement par compteur : $Z / (Z + 6 \cdot (n - 1))$	1	0,86	0,77	0,70	0,62	0,57	0,53	0,49

Gain en temps  $\frac{t(n)}{t(1)}$  en fonction du nombre de compteurs utilisés  $n$  pour une zone angulaire d'analyse  $Z = 40$  degrés.  
(  $t(n)$  est le temps mis quand il y a  $n$  compteurs d'utilisés).

Pour remédier à ce défaut, on pourrait envisager de rapprocher davantage les compteurs, mais l'obligation de garder entre eux une protection efficace condamne cette possibilité. La solution définitive consiste à remplacer les systèmes précédents par un unique détecteur de localisation. Dans ses réalisations actuelles, qui doivent être considérées comme des prototypes (opérationnels : D.N. SILOE et D1B (I.L.L.) (2 versions), en cours d'installation : à Saclay et à Berlin), le multidétecteur est constitué d'une chambre d'ionisation unique de grande dimension remplie d'un gaz de détection ( $\text{BF}_3$  ou  $^3\text{He}$ ). Les différentes cellules y sont constituées par une série d'électrodes jouant les rôles d'anode et de cathode (figure 2). Les nombres de cellules sont actuellement de 400 tant pour D1B que pour l'instrument à SILOE.

Cet appareil développé à Grenoble {1,2} existe en 2 exemplaires actuellement opérationnels : un multidétecteur de 400 cellules à SILOE (CENG) et un autre plus récent installé à l'Institut Laue - Langevin D1B de 400 cellules également. La conception de ces instruments permet de réaliser aisément des expériences pratiquement impossibles auparavant, à moins de posséder de très hauts-flux de neutrons. Presque toutes les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées sur D1B (I.L.L.). Ce multidétecteur est l'équivalent de 400 détecteurs élémentaires régulièrement répartis sur un arc de cercle d'angle au centre de 80 degrés et de 1,50 m de rayon. Cette "banane" rigidement liée à un goniomètre se déplace sur coussin d'air (figure 3). Les comptages de chacune des 400 cellules sont stockés dans une mémoire tampon DIDAC avec visualisation. Cette dernière est reliée par une interface GAMAC (dont dépendent aussi une horloge et un compteur monté sur le faisceau incident (moniteur)) à un ordinateur type T - 2000. Cet ensemble d'acquisition Electronique - Informatique est commandé depuis un terminal situé aux côtés de l'instrument (figures 4 et 5).

L'ordinateur, par l'exécution de programmes en FORTRAN, que nous avons conçus, peut lancer ou arrêter un comptage, enregistrer en mémoire les résultats, faire une renormalisation en fonction de l'efficacité de chaque cellule et enfin sortir les résultats corrigés sur télétype, bande perforée et dans tous les cas sur bande magnétique. Toutes ces opérations peuvent être commandées en une seule fois pour un très grand nombre de mesures indépendantes, alors qu'un paramètre de l'échantillon évolue ; ce paramètre peut être le temps ou la température, par exemple. Chaque mesure élémentaire peut durer de 30 secondes à plusieurs heures.

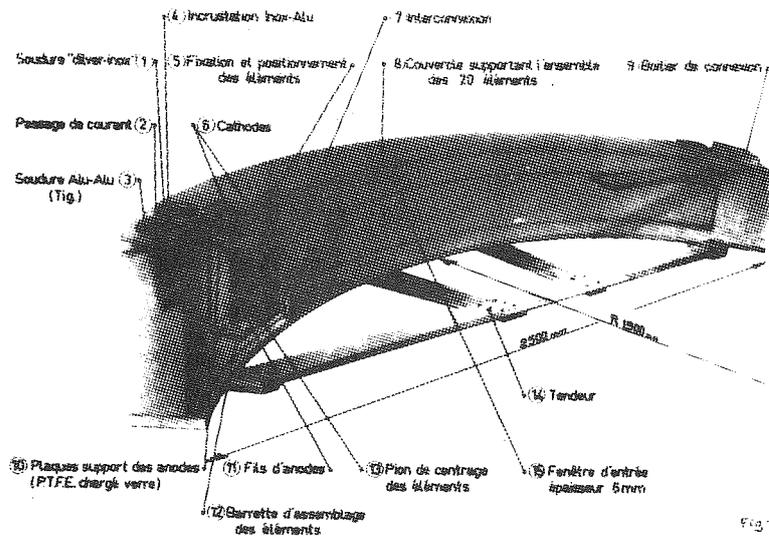


Fig. 5

MULTIDECTEUR LINEAIRE LC 400 CD

Fig. 2-EX - Multidecteur linéaire 400 cellules i.L.L. (LC 400 CP) - Vue éclatée.

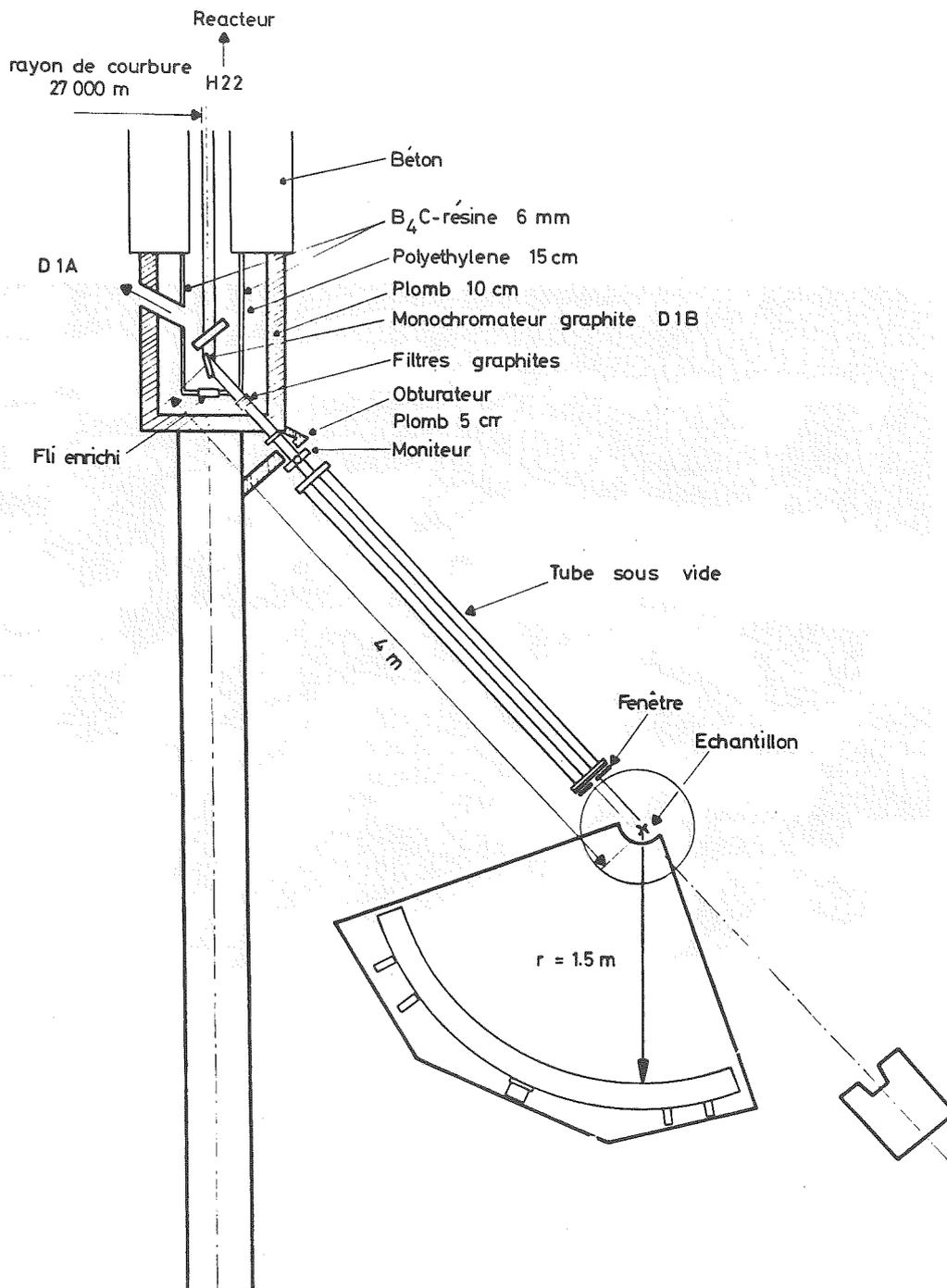


Fig. 3-EK DIFFRACTOMETRE A POUVRE D1B  
SCHEMA GENERAL



Fig. 4-BX Photo de l'ensemble de l'expérience D1B.

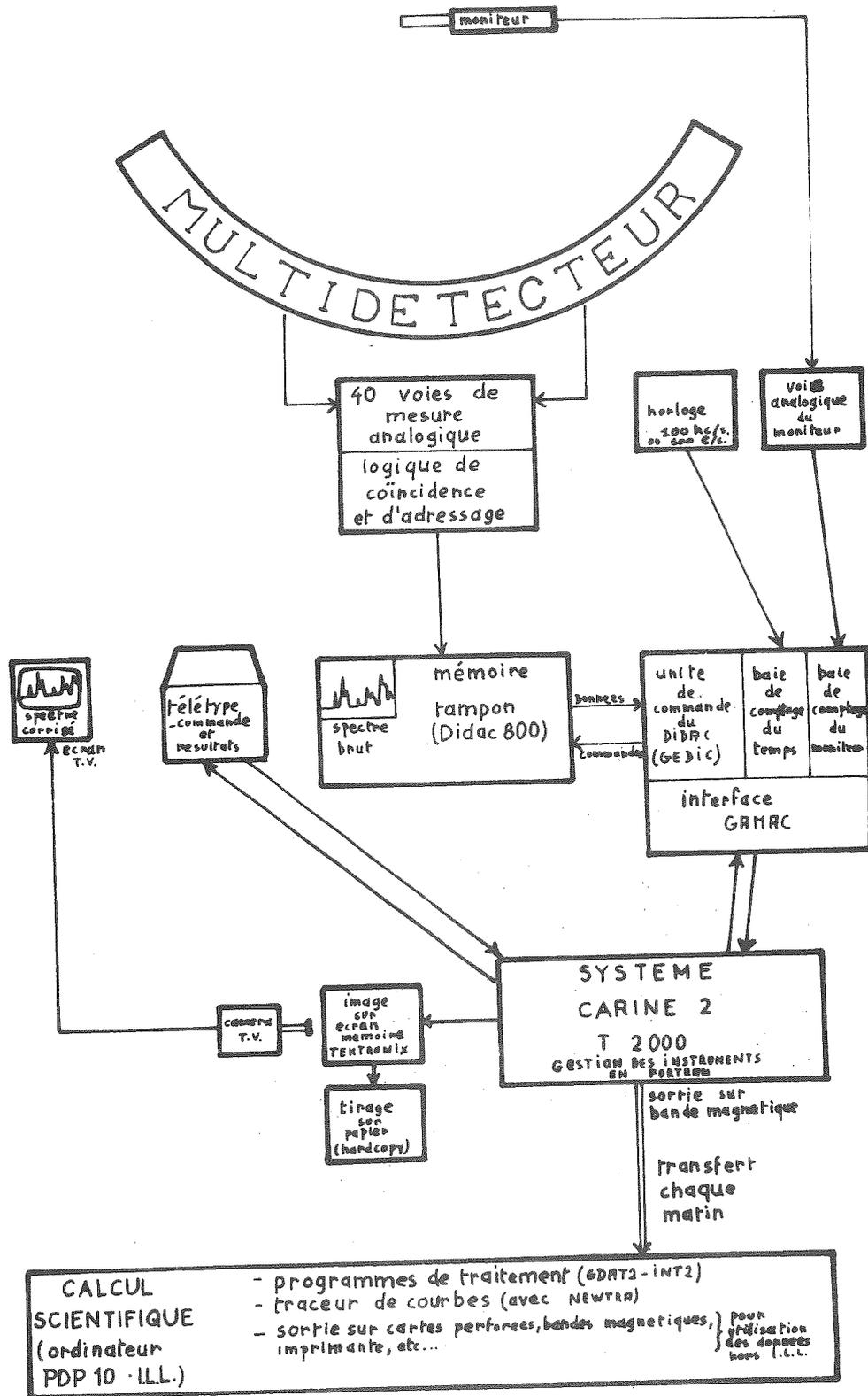


Fig. 5-EX Schéma synoptique de l'ensemble électronique, acquisition des données et traitement, de D1B.

Pour des durées inférieures à 30 secondes, la statistique est généralement insuffisante. La longueur d'onde habituelle de fonctionnement est actuellement de 2,4 Å mais peut être ramenée à 1,4 Å éventuellement. Une fois l'expérience terminée, la bande magnétique écrite par le T - 2000 est lue sur le PDP - 10 de l'Institut (calculateur principal). Sur ce dernier, différents programmes ALGOL que nous avons écrits, rendent possibles : soit une mise en forme au choix de l'utilisateur sur bande magnétique, cartes perforées, ou liste sur imprimante; soit le traitement complet qui fournit les intensités intégrées à partir de chaque diagramme.

## 2. Défauts propres aux multidétecteurs actuels

A ce jour, 3 "bananes" (nom donné aux multidétecteurs) ont été utilisées.

- A SILOE, le multidétecteur de 400 cellules fonctionnant sur le principe de la collection directe de charge.
- L'ancienne "banane" de D1B à 300 cellules construite sur le même principe que celle de SILOE.
- L'actuelle "banane" D1B à 400 cellules qui fonctionne en régime proportionnel.

Tous les autres appareillages à l'étude (à I.L.L. (600 cellules) et au LETI 800 cellules) ou en cours d'installation, ou de mise au point (à Berlin chez DACHS, à Saclay) utilisent le régime proportionnel.

Ces différents appareils, en tant que prototypes (ceux du CENG (SILOE) et de l'I.L.L. (D1B) en particulier) présentent certains défauts qui ont été complètement décrits par Pierre CONVERT {2}. Ces défauts sont principalement de trois types :

Les "Flashes" sont des points aberrants dûs en général à une mauvaise tenue des isolants à l'intérieur de l'enceinte du multidétecteur. Ce défaut se rencontre principalement sur les multidétecteurs à régime proportionnel. Il est peu gênant la plupart du temps, car il ne concerne que quelques cellules isolées.

L'effet de "moustaches" est une particularité des "bananes" actuelles ; il est dû au fait qu'une forte réflexion tombe sur une jonction entre deux cathodes (chaque cathode est en vis à vis de 20 anodes qui matérialisent 20 cellules). Il consiste en des points aberrants situés à 20 cellules de part et d'autre de la jonction des cathodes en question.

L'effet "d'ailes" apparaît sur des raies très fortes et a pour conséquence un renforcement des comptages aux pieds des raies ; ceci est dû à la diffraction des neutrons par la face avant (en aluminium) de la "banane".

Les effets des "flashes et de "moustaches" sont facilement corrigés par nos programmes, actuellement en service. L'effet "d'aile" pourrait être corrigé aisément, mais est en général très faible et négligé. Ce dernier est de toute façon proportionnel à l'intensité de la réflexion et ne joue la plupart du temps que sur le facteur d'échelle de toutes les réflexions.

### 3. Le Facteur de Lorentz et l'aberration aux petits angles

Le facteur de Lorentz applicable à un cristallite donné de la poudre utilisée comme échantillon est :

$$\frac{1}{\sin^2 \theta}$$

Cette formule doit être appliquée à chaque cristallite de la poudre en position de réflexion. La proportion de cristallite en position de réflexion est donnée par l'expression :

$$\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{d\Omega}{d\theta} = \frac{1}{2} \cdot \cos(\theta)$$

Chaque volume  $dt$  de poudre produit un cône de diffraction de demi-ouverture  $2\theta$ . Soit la sphère  $S$  de rayon  $R$  dont le centre est au milieu du faisceau, sur l'axe du goniomètre qui s'appuie sur la surface sensible des détecteurs. Comme cette dernière est mal définie, on peut confondre la sphère  $S$  avec toute sphère centrée sur un point quelconque de l'échantillon pulvérulent et s'appuyant aussi sur les détecteurs. Cette approximation permet de prendre l'intersection du cône de diffraction avec la sphère  $S$  comme étant toujours un cercle. Le rayon  $r$  de ce cercle est :  $r = R \sin(2\theta)$

./.

Si on appelle  $l$  la longueur de l'arc de ce cercle qui passe au travers de la surface sensible des détecteurs (figure 6a), l'intensité  $dI$  produite par un élément de volume  $d\tau$  est donnée par la formule ci-dessous :

$$dI = I_0 \frac{d\tau}{V} \cdot \frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta} \cdot \frac{\cos \theta}{2}$$

où  $I_0 = C.p|F|^2$  = intensité corrigée de Lorentz

$V = 2\pi\rho^2 h$  = volume de l'échantillon

$\rho$  = rayon du porte échantillon

$h$  = demi-hauteur du porte échantillon centré sur le centre de la sphère  $S$

soit encore :

$$dI = I_0 \cdot \frac{1}{4\pi \cdot R \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(2\theta)} \cdot \frac{Id\tau}{V}$$

Si  $l$  est constant en longueur, ce qui est le cas des grands angles, alors on retrouve le facteur de Lorentz classique des poudres :

$$\frac{1}{\sin(\theta) \cdot \sin(2\theta)}$$

soit  $2H$  la hauteur des cellules (détecteurs individuels ou cellules de multidétecteur). La projection de l'échantillon et de la surface sensible des détecteurs sur le plan du cercle de diffraction (rayon  $r$ ) est représentée par la figure 6b. En posant  $l = r(\alpha_1 + \alpha_2)$  avec  $\alpha_1 = \text{Arcsin}\left(\frac{H+x}{r}\right)$  et  $\alpha_2 = \text{Arcsin}\left(\frac{H-x}{r}\right)$ , la diffraction par l'élément de volume  $d\tau = \pi\rho^2 dx$  situé à la côte  $x$  du centre du faisceau s'écrit, si on se limite au cas où  $H+h < r$  :

$$dI = \frac{I_0}{h} \cdot \frac{\alpha_1(x) + \alpha_2(x)}{8\pi \sin(\theta)} \quad ./.$$

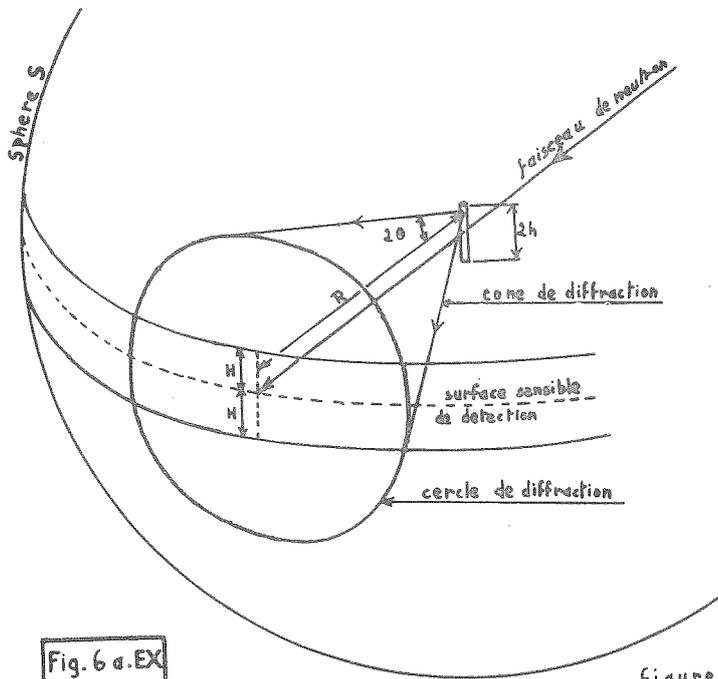


Fig. 6 a. EX

Figure 6 - calcul de l'aberration aux petits angles.

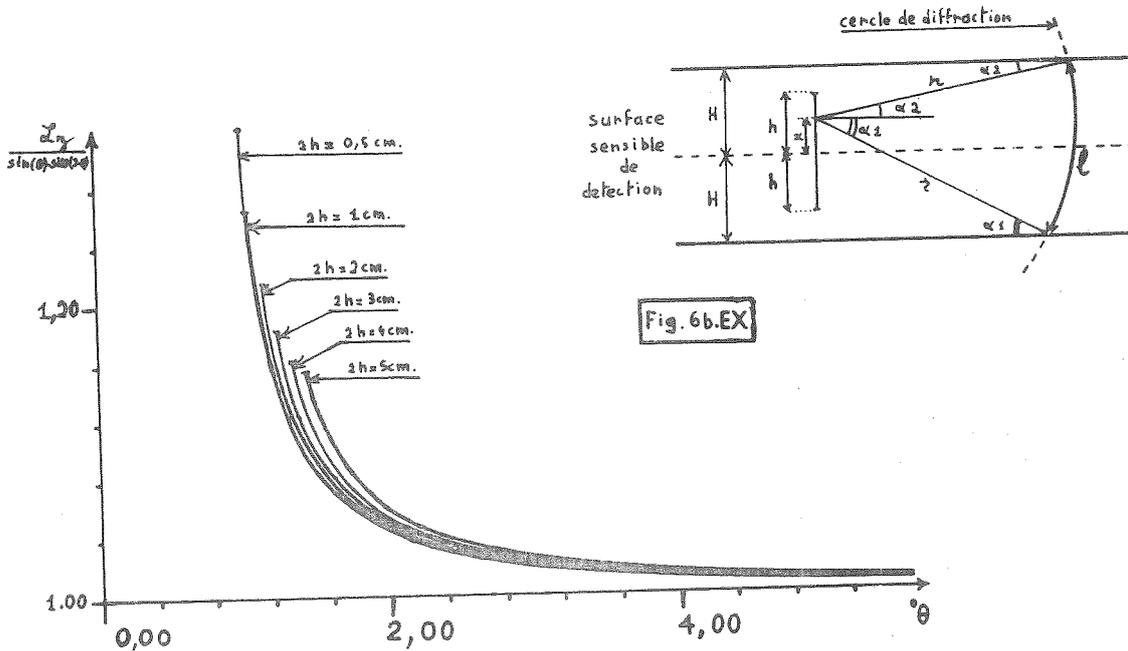


Fig. 6b. EX

Figure 7. EX

l'aberration aux petits angles - calcul pour différentes  
taille de l'échantillon (2h).

soit encore en intégrant :

$$I = \frac{I_0}{h} \cdot \frac{1}{8\pi \cdot \sin(\theta)} \cdot \left[ \int_{-h}^h \text{Arcsin}\left(\frac{H+x}{r}\right) dx + \int_{-h}^h \text{Arcsin}\left(\frac{H-x}{r}\right) dx \right]$$

Ceci peut se résoudre et donne :

$$I = \frac{I_0}{8\pi h \cdot \sin(\theta)} \cdot \left[ (H+h) \cdot \text{Arcsin}\left(\frac{H+h}{R \cdot \sin(2\theta)}\right) - (H-h) \cdot \text{Arcsin}\left(\frac{H-h}{R \cdot \sin(2\theta)}\right) \right. \\ \left. + R \cdot \sin(2\theta) \cdot \left(1 - \left(\frac{H+h}{R \cdot \sin(2\theta)}\right)^2\right)^{1/2} - R \cdot \sin(2\theta) \cdot \left(1 - \left(\frac{H-h}{R \cdot \sin(2\theta)}\right)^2\right)^{1/2} \right]$$

A partir de cette formule en écrivant que  $\frac{H \pm h}{R \cdot \sin(2\theta)} \ll 1$ , on retrouve encore la forme classique de l'intensité (I') :

$$I' = \frac{I_0 \cdot H}{2R \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(2\theta)}$$

Le rapport  $\frac{I}{I'}$  nous permet d'évaluer le phénomène de l'"aberration aux petits angles" ; sa variation en fonction de l'angle de Bragg  $\theta$  est représentée sur la figure 7 pour différentes géométries.

La condition  $H + h < r = R \sin(2\theta)$  définit l'angle limite  $\theta_L$  en-dessous duquel la réflexion de Bragg s'étend continûment par-dessus le faisceau direct (figure 6b). Pour DIB avec  $2H = 10$  cm,  $2h = 5$  cm,  $R = 150$  cm, on obtient :

$$\theta_L = 1,43 \text{ degrés}$$

pour les angles  $\theta \leq \theta_L$ , le cercle de diffraction se referme autour du faisceau direct, pour une partie au moins de l'échantillon, et l'évaluation des intensités de diffraction devient compliquée. On peut ramener l'angle  $\theta_L$  à des valeurs plus faibles en utilisant des caches qui limitent la hauteur utile (2H) de la surface de détection. Sur DIB avec  $2H = 5$  cm et  $h = 5$  cm, on aurait  $\theta_L = 0,96$  degré. Cet effet devient rapidement négligeable quand  $\theta$  croît (pour  $\theta = 5$  degrés sur DIB, négliger le phénomène revient à faire une erreur de 1% sur l'intensité).

./.

Il apparaît sur tous les instruments, mais peut être ramené à des angles très faibles pour certaines géométries (moins de 1 degré sur DN1, l'ancien goniomètre à poudre de SILOE). Comme il est rare d'avoir des réflexions à des angles aussi petits sur D1B ( $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$ ), nous n'avons jamais prévu cette correction dans nos programmes ; ceux-ci utilisent le facteur de Lorentz classique :  $1/(\sin \theta \cdot \sin 2\theta)$ .

#### 4. Exemple : Etude de la réaction chimique $\text{TaS}_2 + \text{ND}_3 \rightarrow \text{TaS}_2\text{ND}_3$ {3}

L'étude de la cinétique des réactions chimiques a été la raison initiale de l'écriture de nos programmes capables de traiter aisément un très grand nombre de diagrammes. Leur utilisation a, par la suite, été étendue à l'étude des transitions en fonction de la température comme cela a été fait pour les composés  $\text{CrThS}_3$ ,  $\text{FeU}_2\text{S}_5$  et  $\text{CoU}_2\text{S}_5$ . Nos programmes GDATA et INT2 {4} se commandent à partir d'un fichier de données où l'on indique les différentes étapes du travail à faire ainsi que, éventuellement, les séquences à exécuter plusieurs fois, les branchements à effectuer, conditionnels ou non.

La structure cristalline de  $2\text{H} - \text{TaS}_2$  (groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) {5} présente un arrangement en couches perpendiculaires à l'axe c. Lors de la réaction



les molécules  $\text{ND}_3$  s'intercalent entre ces couches. Le paramètre de maille c évolue de façon importante et traduit l'écartement des nappes  $\text{TaS}_2$ . 183 diagrammes ont été réalisés sur le multicompteur D1B à raison d'un diagramme toutes les 100 secondes. La réaction avait lieu dans un tube de quartz de 15 mm de diamètre et de 100 mm de long, 15 g de  $\text{TaS}_2$  ont été utilisés. La figure 8 montre quelques-uns des diagrammes réalisés tandis que la figure 9 montre la variation des intensités en fonction du temps. On y remarque l'apparition puis la disparition d'une phase intermédiaire (notée A).

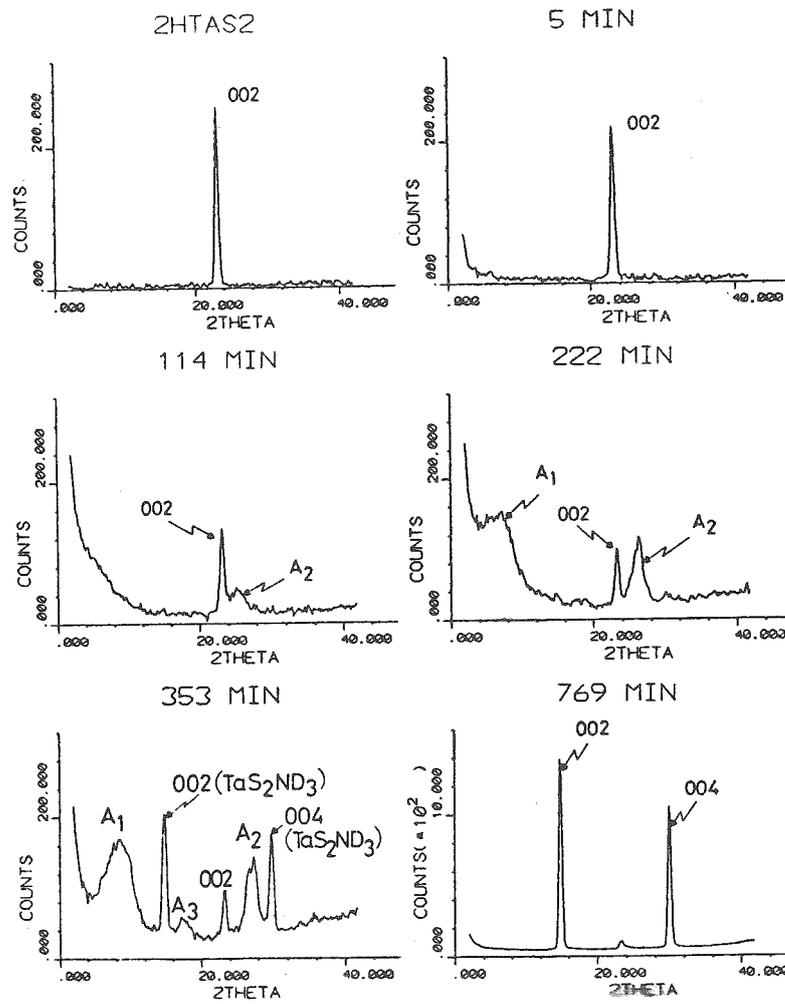


Figure 8 - EX .-

Quelques-uns des clichés pris durant la réaction.

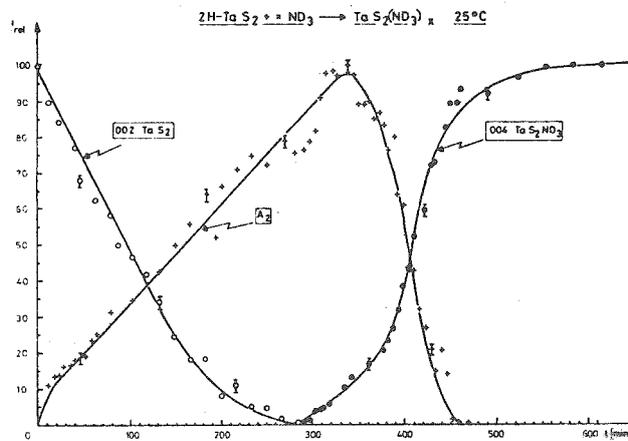


Figure 9 - EX .-

Variation des intensités 002 (TaS<sub>2</sub>), 004 (TaS<sub>2</sub>ND<sub>3</sub>) et A<sub>2</sub>.

REFERENCES DE LA PARTIE EXPERIMENTALE

---

- {1} ALLEMAND R., BOURDEL J., ROUDAULT E., CONVERT P., IBEL K., JACOBE J.,  
COTTON J.P., et FARNOUX B.,  
Nuclear Instrumental Methods 126, 2427 (1972)
  
- {2} CONVERT P., Thèse Doctorat d'Université - GRENOBLE (1975)
  
- {3} RIEKEL C. et SCHOELLHORN R., Mat. Res. Bull. 11 369 (1976)
  
- {4} WOLFERS P., GDAT2, INT2 and NEWTRA Programms USER'S HANDBOOK
  
- {5} JELLINEK F., J. Less-Common Metals, 4, 9-15 (1962)

oOo





