THESE

présentée

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

à L'UNIVERSITE DE SAVOIE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Baye KEBE

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE DE COMPOSES TERRES RARES-METAUX DE TRANSITION 3d

---

Soutenue le 28 octobre 1983 devant la commission d'examen.

Président	R. PAUTHENET
Examinateurs	J. CHAPPERT B. CHAPPEY J. DEPORTES W.J. JAMES R. LEMAIRE D. PACCARD

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

année universitaire 1982 - 1983

Président de l'Université : M. TANCHE

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

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

Mlle	AGNIUS DELORS Claudine	Biophysique
	ALARY Josette	Chimie analytique Fac. LA TRONCHE
MM.	AMBLARD Pierre	Clinique dermatologique CHR LES SABLONS
	AMBROISE THOMAS Pierre	Parasitologie CHR LES SABLONS
	ARNAUD Paul	Chimie organique
	ARVIEU Robert	Physique nucléaire I.S.N.
	AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
	AVANT Yves	Physique approfondie
MME	BARBIER Marie - Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean - Claude	Physique expérimentale C.N.R.S. (labo. de magnétisme)
	BARJON Robert	physique nucléaire I.S.N.
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
	BARRA Jean - René	Statistiques - Maths appliquées
	BEAUDOING André	Clinique pédiatrie et puériculture-LATREILLE-
	BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
	BENZAKEN Claude	Mathématiques pures
MME	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie Fac. LA TRONCHE
MM.	BERNARD Alain	Mathématiques pures
MME	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean - Paul	Mathématiques pures
	BEZES Henri	Clinique chirurgicale & traumat. Hôp. SUD
	BILLET Jean	Géographie
	BONNET Jean - Louis	Clinique ophtalmologie Fac. LES SABLONS
	BONNET EYMARD Joseph	Clinique hépato-gastro-entérolo Fac SABLONS
MME	BONNIER Jane Marie	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie Fac. MEYLAN
	BOUCHET Yves	Anatomie Fac. "La Merci"

MM. BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
BUTEL Jean	Orthopédie CHR LES SABLONS
CABANEL Guy	Clinique rhumatologie et hydro. SABLONS -
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie Fac. SABLONS
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHARACHON Robert	Clinique O.R.L. CHR LES SABLONS
CHAMPETIER Jean	Anatomie topographique et-app. Fac. "La Merci"
CHATEAU Robert	Clinique neurologique CHR LES SABLONS
CHIBON Pierre	Biologie animale
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques pures
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique CHR LES SABLONS
CRABBE Pierre détaché	C.E.R.M.O.
CUSSAC Max	Chimie thérapeutique Fac. LA TRONCHE
CYROT Michel	Physique du solide
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Mathématiques appliquées
DELORMAS Pierre	Pneumo-phtisiologie CHR Pav. D1
DEMENGE Charles	Pharmacodynamique Fac. LA TRONCHE
DENIS Bernard	Clinique cardiologique CHR LES SABLONS
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DODU Jacques	Mécanique appliquée IUT 1
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DUCROS Pierre	Cristallographie
FAURE Jacques	Médecine légale (interne & toxicologie) SABLONS
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques pures
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GASTINEL Noël	Analyse numérique Mathématiques appliquées
GAVEND Jean-Michel	Pharmacologie Fac. "La Merci"
GEINDRE Michel	Electro-radiologie CHR LES SABLONS
GERBER Robert	Mathématiques pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie animale

MM.	JANIN Bernard	Géographie
	JEANNIN Charles	Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
	KAHANNE André détaché	Physique
Mme	KAHANNE Josette	Physique
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
	KUPTA Yvon	Mathématiques pures
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie cellulaire Fac. MEYLAN
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique Fac. LA TRONCHE
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	DE LEIRIS Joël	Biologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie virologie Fac. "La Merci"
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires I.S.N.
	LOUP Jean	Géographie
	LUU DUC Cuong	Chimie générale et minérale Fac. LA TRONCHE
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale CHR pav. maternité
Mlle	MARIOTTE Anne-Marie	Pharmacognostie Fac. LA TRONCHE
MM.	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MAZARE Yves	Clinique médicale A CHR pav. D. Villard
	MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie (géologie)
	MICOUD Max	Clinique maladie infectieuses CHR LES SABLONS
	MOURIQUAND Claude	Histologie Fac. "La Merci"
	NEGRE Robert	Génie civil IUT 1
	NOZIERES Philippe	Spectrométrie - Physique
	OMONT Alain	Astrophysique
	OZENDA Paul	Botanique (biologie végétale)
	PAYAN Jean-Jacques détaché	Mathématiques pures
	PEBAY PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Sémeilogie médicales (neurologie)
	PERRIAUX Jacques	Géologie

MM.	PERRIER Guy	Géophysique
	PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
	RACHAIL Michel	Clinique médicale B CHR Calmettes Guérin
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie Fac. LA TRONCHE
MM.	REVOL Michel	Urologie CHR LES SABLONS
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie CERMAV
MM.	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie Fac. LA TRONCHE
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
	SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B CHR LES SABLONS
Mme	SEIGLE MURANDI Françoise	Botanique et crytomanie Fac. MEYLAN
MM.	SENGEL Philippe	Biologie animale
	SERGERAERT Francis	Mathématiques pures
	SIBILLE Robert	Construction mécanique IUT 1
	SOUTIF Michel	Physique
	TANCHE Maurice	Physiologie Fac. "La Merci"
	VAILLANT François	Zoölogie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire I.S.N.
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VAUQUOIS Bernard	Mathématiques appliquées
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
MM.	VERAIN André	Biophysique Fac. "La Merci"
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale Fac. "La Merci"
	VIALLON Pierre	Géologie

PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

MM.	ADIBA Michel	Mathématiques pures
	ARMAND Yves	Chimie IUT 1
	ARMAND Gilbert	Géographie
	AURIAULT Jean-Louis	Mécanique
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
	BOITET Christian	Mathématiques appliquées
	BORNAREL Jean	Physique
	BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
	BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
	BRUN Gilbert	Biologie
	CASTAING Bernard	Physique
	CHARDON Michel	Géographie

MM.	CHEHIKIAN Alain	EEA IUT 1
	CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
	COHENADDAD Jean-Pierre	Physique
	CONTE René	Physique IUT 1
	DENEUVILLE Alain	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUFRESNOY Alain	Mathématiques pures
	GASPARD Francis	Physique
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Maurice	Géologie
	GIGNOUX Claude	Sciences nucléaires I.S.N.
	GOSSE Jean-Pierre	EEA IUT 1
	GROS Yves	Physique IUT 1
	GUITTON Jacques	Chimie
	HACQUES Gérard	Mathématiques appliquées
	HERBIN Jacky	Géographie
	HICTER Pierre	Chimie
	JOSELEAU Jean-Paul	Biochimie
	KERCKOVE Claude	Géologie
	KUHN Gérard	Physique IUT 1
	LEBRETON Alain	Mathématiques appliquées
Mme	LONGEQUEUE Nicole	Sciences nucléaires I.S.N.
MM.	LUCAS Robert	Physiques
	LUNA Domingo	Mathémathiques pures
	MASCLE Georges	Géologie
	MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
Mme	MINIER Colette	Physique IUT 1
MM.	NEMOZ Alain	Thermodynamique (CNRS - CRTBT)
	NOUGARET Marcel	Automatique IUT 1
	OUDET Bruno	Mathématiques appliquées
	PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERARD Jacques	EEA IUT 1
	PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
	PERRIN Claude	Sciences nucléaires I.S.N.
	PFISTER Jean-Claude détaché	Physique du solide
	PIBOULE Michel	Géologie
	PIERRE Jean-Louis	Chimie organique

MM.	RAYNAUD Hervé	Mathématiques appliquées
	ROBERT Gilles	Mathématiques pures
	ROBERT Jean-Bernard	Chimie physique
	ROSSI André	Physiologie végétale
	SAKAROVITCH Michel	Mathématiques appliquées
	SARROT REYNAUD Jean	Géologie
	SAXOD Raymond	Biologie animale
Mme.	SOUTIF Jeanne	Physique
MM.	SCHOOL Pierre-Claude	Mathématiques appliquées
	STUITZ Pierre	Mécanique
	SUBRA Robert	Chimie
	VIDAL Michel	Chimie organique
	VIVIAN Robert	Géographie

PROFESSEUR SANS CHAIRE (médecine)

MM.	BARGE Michel	Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
	BOST Michel	Pédiatrie CHR Enfants 1
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie Hôpital Sud
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie (hormonologie) CHR Pav. P. Gérin
	COLOMB Maurice	Biochimie Hôpital Sud
	COULOMB Max	Radiologie Hôpital Sud
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie Fac. "La Merci"
MM.	GROULADE Joseph	Biochimie (A) CHR LES SABLONS
	HOLLARD Daniel	Hématologie CHR LES SABLONS
	HUGONOT Robert	Gérontologie CHR Pav. Chatin
	JALBERT Pierre	Histologie Fac. "La Merci"
	MAGNIN Robert	Hygiène Fac. "La Merci"
	PHELIP Xavier	Rhumatologie CHR LES SABLONS
	RACINET Claude	Gynécologie obstrétrique Hôpital Sud
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale 1, rue de la Liberté
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie CHR LES SABLONS
	VROUSOS Constantin	Radiothérapie CHR LES SABLONS

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (médecine)

MM.	BACHELOT Yvon	Endrocrinologie CHR LES SABLONS
	BENABID Alim Louis	Médecine et chirurgie CHR LES SABLONS
	BERNARD Pierre	Gynécologie obstrétrique CHR Pav. P. Gérin
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie CHR LES SABLONS

MM.	CROUZET Guy	Radiologie CHR LES SABLONS
	DEBRU Jean-Luc	Médecine interne CHR LES SABLONS
	DUPRE Alain	Chirurgie générale CHR LES SABLONS
	DYON Jean-François	Chirurgie infantile CHR LES SABLONS
	FAURE Claude	Anatomie et organogénèses Fac. "La Merci"
	FAURE Gilbert	Urologie CHR LES SABLONS
	FLOYRAC Roger	Biophysique Fac. "La Merci"
	FOURNET Jacques	Hépato-gastro-entérologie CHR LES SABLONS
	GIRARDET Pierre	Anesthésiologie CHR LES SABLONS
	GUIDICELLI Henri	Chirurgie générale CHR LES SABLONS
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique (réanimation) CHR LES SABLONS
	JUNIEN-LAVILLAUROY Claude	Clinique ORL CHR LES SABLONS
	KOLODIE Lucien	Hématologie biologie CHR LES SABLONS
	DETOUBLON Christian	Chirurgie générale CHR LES SABLONS
	MASSOT Christian	Médecine interne CHR Pav. D. Villars
	MOUILLON Michel	Ophtamologie CHR LES SABLONS
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie CHR Pav. D2
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie CHR Médecine Néonatale
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie CHR LES SABLONS
	SCHAERER René	Cancérologie CHR LES SABLONS
	SEIGNEURIN Jean-Marie	Bactériologie-virologie Fac. "La Merci"
	SOTTO Jean-Jacques	Hématologie CHR LES SABLONS
	STOEBNER Pierre	Anatomie-pathologie CHR LES SABLONS

Le présent travail a été effectué dans le cadre du Laboratoire Louis Néel à Grenoble. J'y ai trouvé une aide, des conditions de travail et d'encadrement dont je tiens à souligner l'efficacité. Grâce à un accord de coopération C.N.R.S.-N.S.F., qui lie le Laboratoire Louis Néel au Materials Research Center de l'Université du Missouri, j'ai séjourné deux ans dans ce centre ; j'y ai beaucoup appris.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Pauthenet pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette Thèse.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de Monsieur le Professeur James, Directeur du Graduate Center for Materials Research de Rolla, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui a toujours suivi mon travail avec intérêt.

Je remercie Monsieur Paccard, Président de l'Université de Savoie d'avoir accepté de participer à cette commission d'examen et d'avoir facilité mon apprentissage d'enseignant dans le cadre d'un accord bilatéral entre l'U.S.M.G. et l'Université de Savoie.

Monsieur Chappert, Directeur-adjoint du Département de Recherche Fondamentale du C.E.N.G., m'a beaucoup appris lors des expériences d'effet Mössbauer ; ses conseils m'ont été très utiles dans l'analyse des résultats. Je lui en suis également très reconnaissant.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur Chappey dont j'apprécie la présence dans ce jury.

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide constante de Remy Lemaire et Jacques Déportes qui m'ont confié ce sujet d'étude ; leur collaboration amicale, leurs qualités scientifiques et humaines m'ont beaucoup aidé. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance.

L'étude par diffraction de neutrons polarisés a été effectuée à l'Institut Laue-Langevin grâce à l'aide de Monsieur F. Tasset ; je l'en remercie sincèrement.

J'ai beaucoup apprécié la collaboration amicale de Rafik Ballou ainsi que celle, pendant mon séjour aux Etats-Unis, de Kay Rhyne, actuellement au N.B.S. (Etats-Unis) ; qu'ils en soient remerciés.

Je n'oublie pas non plus la collaboration efficace de Messieurs R. Chevalier, J. Faivre et J.C. Picoche lors des expériences en champs intenses au Service National des Champs Intenses.

Je remercie également Madame Averbuch et Monsieur Durif du Laboratoire de Cristallographie pour leur contribution efficace lors de l'étude aux rayons X.

A des titres divers, de nombreux membres du Laboratoire : chercheurs, ingénieurs et techniciens ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier B. Gorges, J. Laforest, A. Liénard, P. Molho et E. Siaud ; il m'est agréable de les remercier ici.

Gislaine Menéroud a assuré la dactylographie de cette thèse avec une rapidité et une patience dont je la remercie vivement.
C'est avec plaisir que je tiens à remercier Madame Trévisson qui s'est chargée de l'édition de ce travail.

Enfin, je suis très reconnaissant du soutien moral dont j'ai bénéficié de la part de mes amis Claudine GOIZET et Balla DIARRA.

INTRODUCTION

Les diagrammes d'états entre les métaux de terres rares (R) et les métaux de transition (M) présentent un très grand nombre de composés définis en raison des propriétés chimiques et des dimensions différentes des constituants. L'analyse approfondie des diverses structures rencontrées permet de classer ces composés en deux groupes. L'un est constitué par les composés riches en terre rare qui sont généralement de basse symétrie, l'autre par les composés riches en métal de transition. Notre contribution est relative à l'étude de l'anisotropie magnétocristalline qui caractérise les composés du 2e groupe. Les structures cristallines sont formées à partir d'un même motif fondamental : celui de la phase de Haucke $CaCu_5$. Leur diversité résulte des différentes possibilités d'ordre de défauts dans cette phase :

- Les remplacements ordonnés d'atomes de transition M par des atomes de terres rares R conduisent à des composés déficitaires en métal M. Ainsi sont formées les structures de composés de stoéchiométrie $R_{n+1}M_{5n-1}$. En particulier les composés RM_3, qui correspondent à n = 2, peuvent être considérés comme résultant de la juxtaposition du motif RM_5 et d'une partie du motif de la phase de Laves cubique RM_2 pour lequel n = 1.

- Les composés les plus riches en métal M dérivent de la structure RM_5 par le remplacement d'atomes R par des paires d'atomes de substitution M. On génère ainsi les composés de stoéchiométrie R_2M_{17}.

Dans tous ces composés riches en métal de transition 3d, les distances entre atomes M sont courtes, souvent inférieures à celles rencontrées dans les métaux purs. Les corrélations entre électrons 3d sont fortes et donnent lieu à des interactions magnétiques positives. Les températures d'ordre sont élevées et les structures magnétiques souvent colinéaires. Lorsque le métal de terre rare est magnétique, le couplage entre les spins des atomes de terres rare et de transition est toujours antiparallèle. En raison du couplage Russell-Saunders, il

conduit à un comportement ferrimagnétique des composés avec les terres rares de la seconde série auxquels nous nous sommes plus particulièrement intéressés.

L'anisotropie magnétocristalline, liée au caractère souvent uniaxial des structures cristallographiques provient des effets combinés des anisotropies locales des différents sites des atomes de terres rares et d'éléments 3d. La direction de facile aimantation des atomes de transition est soit parallèle à l'axe de la structure comme dans YCo_3 et YCo_5 soit perpendiculaire à celui-ci comme dans YFe_3 et Y_2Fe_{17}. Selon la forme de la couche 4f, c'est-à-dire selon la terre rare alliée, la direction locale de facile aimantation de chaque site d'atomes de terres rares peut être soit parallèle soit perpendiculaire à l'axe de la structure. Lorsque ces anisotropies locales s'ajoutent, elles confèrent aux composés une anisotropie magnétocristalline exceptionnelle conduisant à des comportements magnétiques métastables responsables de forte coercivité qui, en particulier, donnent d'excellentes propriétés d'aimant permanent à $SmCo_5$. Dans le cas contraire la compétition entre ces anisotropies locales, dont les variations thermiques sont différentes, provoque des réorientations d'aimantation spontanée entraînant la stabilité de structures non colinéaires. Les aimantations des différents atomes n'étant plus dans leur direction de facile aimantation, la contribution orbitale à l'aimantation n'a plus sa valeur maximale. Cette anisotropie de l'aimantation peut être directement mise en évidence par l'application de champs magnétiques intenses permettant de saturer l'aimantation dans une direction de difficile aimantation.

Dans une première partie, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'anisotropie magnétocristalline du fer dans les composés hexagonaux R_2Fe_{17} et nous discutons des conséquences sur la variation du champ hyperfin du fer au cours d'une réorientation de l'aimantation spontanée.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des processus d'aimantation et à la détermination des structures magnétiques des composés rhomboédriques RM_3. Nous discuterons la compétition entre les anisotropies locales des différents types d'atomes magnétiques qui est à l'origine des propriétés magnétostatiques particulières rencontrées : transitions du premier ordre, arrangement non colinéaire des moments magnétiques.

INTRODUCTION

L'yttrium et le terbium ayant des rayons atomiques très voisins le diagramme d'états entre l'yttrium et le fer est analogue à celui entre le terbium et le fer (figure 1). Il existe quatre composés définis : YFe_2, YFe_3, Y_6Fe_{23} et Y_2Fe_{17} [1]. Le composé YFe_2 cristallise dans la phase de Laves cubique de type $MgCu_2$ (Fd3m). La fusion est non congruente et l'obtention d'un échantillon monophase est délicate. YFe_3 cristallise dans une structure rhomboédrique de type $PuNi_3$ ($R\bar{3}m$), qui sera décrite plus en détail dans la deuxième partie de ce travail. La fusion de ce composé n'est pas congruente. Cependant, un monocristal de 80 milligrammes a pu être préparé par la méthode de Czochralski à partir d'un alliage fondu enrichi en yttrium. La structure du composé Y_6Fe_{23} est cubique face centrée de type Th_6Mn_{23} (Fm3m). Elle comporte 116 atomes par maille. Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pas pu obtenir de monocristal de cette phase.

Le composé Y_2Fe_{17} présente deux variétés allotropiques. L'une, hexagonale de type Th_2Ni_{17} ($P6_3/mmc$), cristallise lors de la solidification de l'alliage fondu. L'autre, rhomboédrique, de type Th_2Zn_{17} ($R\bar{3}m$), n'est observée qu'après un recuit prolongé à 950°C. La fusion du composé hexagonal est congruente et la préparation de monocristaux relativement aisée. L'étude de l'anisotropie magnétocristalline du fer dans cette phase hexagonale a été effectuée sur monocristal par mesures d'aimantation, de diffraction de neutrons polarisés, d'effet Mössbauer. L'application de champs magnétiques intenses a permis de diriger, lors des mesures, l'aimantation le long de l'axe sénaire de la structure, axe de difficile aimantation. Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons prélevés sur un même monocristal. Ce cristal a été préparé par la méthode de Bridgman. La pureté des constituants est de 99,9 % pour l'yttrium et de 99,99 % pour le fer. L'alliage est d'abord obtenu à l'état polycristallin par fusion des constituants dans un four à induction. Pour éviter toute contamination, cette fusion est effectuée en lévitation dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau (figure 2). Ce creuset, de forme cylindrique, est divisé en secteurs selon les génératrices du cylindre. Cinq spires tubulaires en cuivre, également refroi-

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE DU COMPOSE Y_2Fe_{17} :

ANISOTROPIE DE L'ENERGIE ET ANISOTROPIE DE L'AIMANTATION

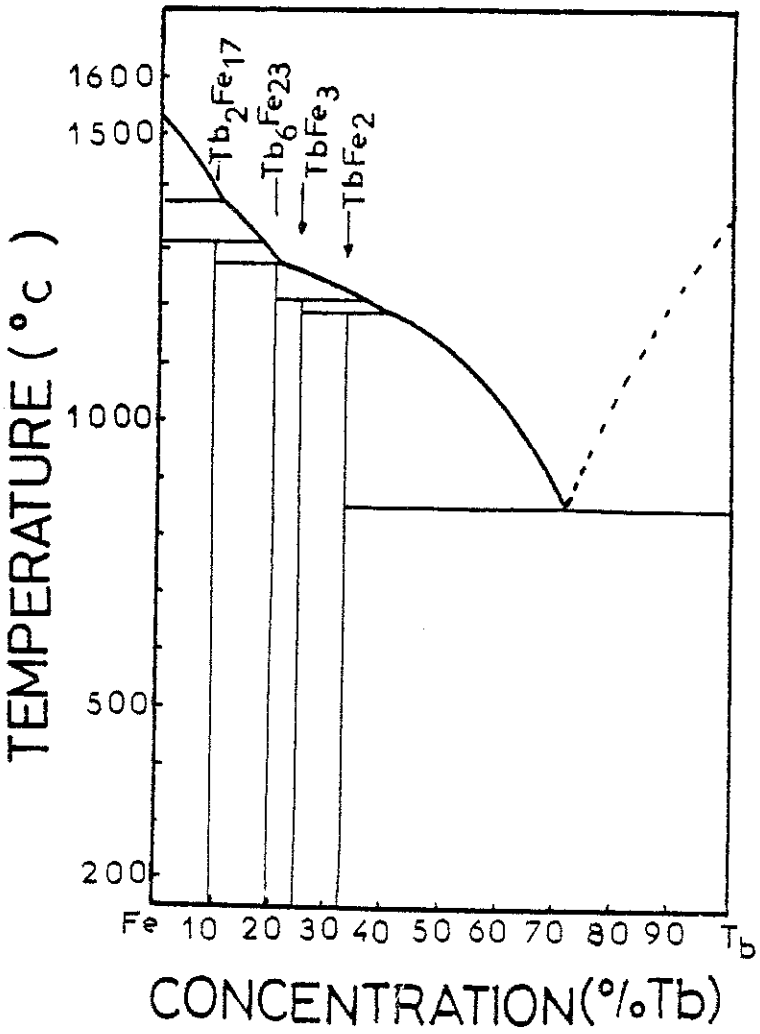


Figure 1 : Diagramme d'états entre le terbium et le fer.

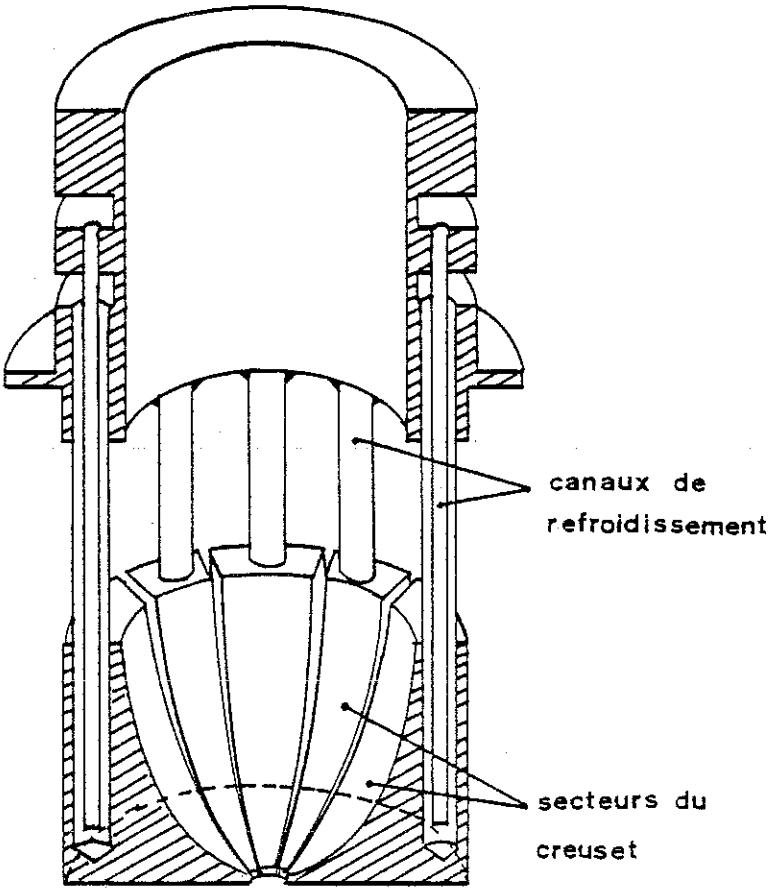


Figure 2 : Schéma du creuset en cuivre refroidi, utilisé pour la fusion des alliages.

dies à l'eau, l'entourent et sont alimentées par un générateur de courant haute fréquence. Les constituants placés dans le creuset sont alors soumis à un champ d'induction électromagnétique. Ils sont le siège de courants induits qui les portent à leur température de fusion. Par ailleurs, la forme des secteurs du creuset est telle que le gradient de champ d'induction crée des forces électromagnétiques dans l'alliage en fusion qui contrebalancent l'action de la pesanteur et réduisent les contacts avec le creuset. De plus, les forces électromagnétiques assurent un brassage énergique des métaux fondus, permettant ainsi une bonne homogénéisation du composé. L'alliage en fusion est alors trempé dans une lingotière en cuivre refroidie. Pour éviter toute oxydation, les composés sont préparés sous atmosphère inerte d'argon en légère surpression (1,1 bar). Le monocristal utilisé a été obtenu par la méthode de Bridgman. La croissance du cristal s'est effectuée par refroidissement

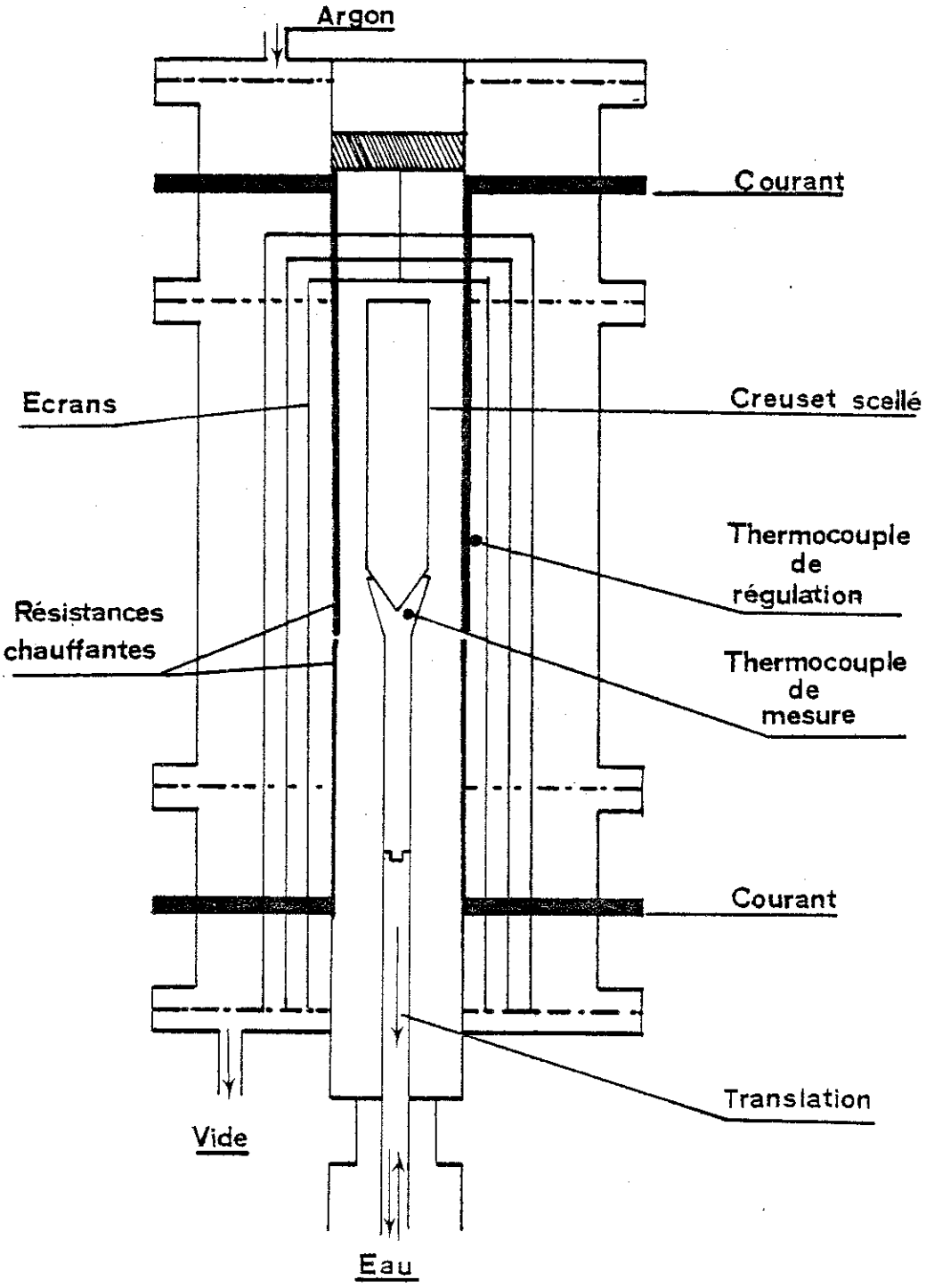


Figure 3 : Schéma du four de type Bridgman utilisé pour la préparation du monocristal Y_2Fe_{17}.

dans un gradient thermique de l'alliage précédent refondu dans un creuset d'alumine recristalisée. Le dispositif expérimental (figure 3) comprend un four vertical constitué de résistances chauffantes en platine (T_{fusion} = 1769°C) le gradient thermique est créé par une chaufferette en molybdène (T_{fusion} = 2610°C), disposée au-dessus du creuset en alumine contenant l'alliage. Le creuset se déplace de haut en bas en partant de la zone chaude vers la zone froide, l'interface liquide-solide progresse alors de bas en haut à l'intérieur du creuset. La solidification est amorcée dans le bas du creuset dont la forme est conique. Si la vitesse de refroidissement est maintenue inférieure à la vitesse de croissance du cristal, le germe initial occupe alors progressivement tout le volume du liquide.

Le meilleur résultat a été obtenu avec une décroissance rapide de la température, d'environ 100 K/heure. Nous sommes ainsi parvenus à préparer un monocristal de 42 grammes qui présente la variété hexagonale. Les paramètres de la maille déterminés par la méthode de Debye-Scherrer sont :

$$a = 8{,}503 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$
$$c = 8{,}332 \pm 0{,}005\ \text{Å}.$$

I - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSÉ Y_2Fe_{17}

Les structures des deux variétés des composés R_2M_{17}, où R est une terre rare, M un métal de transition 3d, et les relations géométriques entre ces deux structures sont bien connues[2]. Cependant, de nombreuses études ont montré des écarts importants à la structure idéale. Ainsi, les composés R_2Fe_{17} avec le cérium et le lutécium ont des compositions $CeFe_8$[3] et $LuFe_{9,5}$[4]. Il est donc nécessaire d'affiner la structure du composé Y_2Fe_{17} étudié.

1 - DESCRIPTION DES STRUCTURES IDEALES R_2M_{17}

La structure des composés intermétalliques RM_5, où M représente le fer, le cobalt ou le nickel, appartient au type $CaCu_5$. Elle est formée d'un empilement alterné de deux types de couches d'atomes ; le premier type est un arrangement hexagonal d'atomes M, dans le deuxième, chaque atome R est entouré par un hexagone d'atomes M. Les structures des composés R_2M_{17} dérivent de la structure précédente par le remplacement du tiers des atomes de terres rares par une paire d'atomes M plus petits. selon la relation : $3RM_5 - R + 2M = R_2M_{17}$; les deux atomes de métal de transition se placent parallèlement à l'axe $\vec{c}$, de part et d'autre de la couche contenant les atomes de terres rares. Une zone de substitutions est représentée sur la figure 4. Il existe deux variétés allotropiques qui se différencient par l'ordre des substitutions. Dans la forme rhomboédrique de type Th_2Zn_{17}, l'ordre est ABCABC ; dans la forme hexagonale de type Th_2Ni_{17}, il est ABAB, les substitutions n'apparaissent que sur deux chaînes d'atomes R sur trois. Ces deux types de structures sont schématisées sur la figure 5, où seuls les atomes R et les substitutions s sont dessinés. Les composés R_2Fe_{17} ont la symétrie rhomboédrique avec Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y, Th, la symétrie hexagonale avec l'yttrium et les métaux de la deuxième série. La présence de ces paires de substitutions dans le motif $CaCu_5$ entraîne des déformations de ce motif qui conduisent à l'apparition de nouveaux sites. En

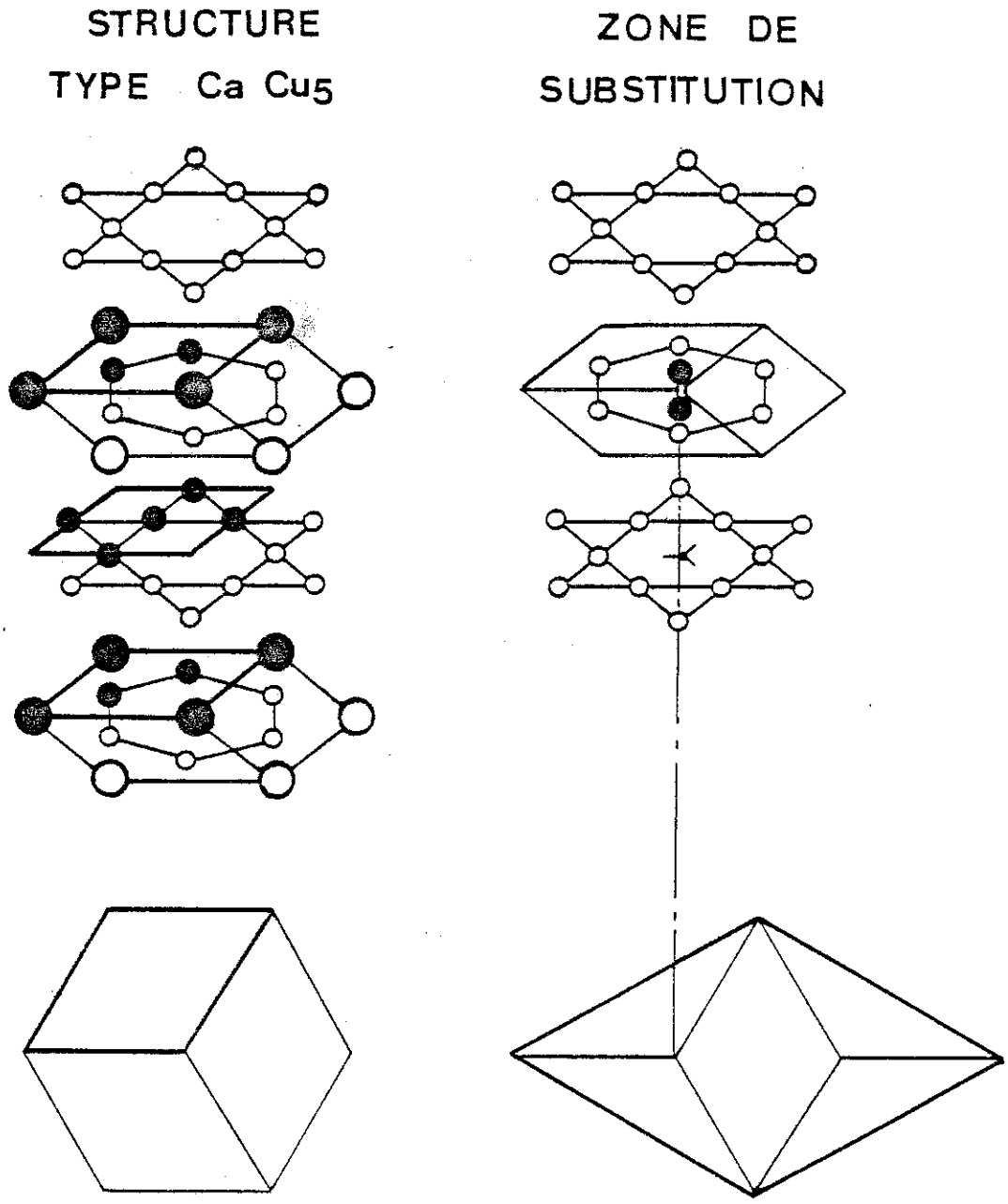


Figure 4 : zone de substitutions dans la phase $CaCu_5$ due au remplacement d'un atome de Ca par une paire d'atomes de Cu.

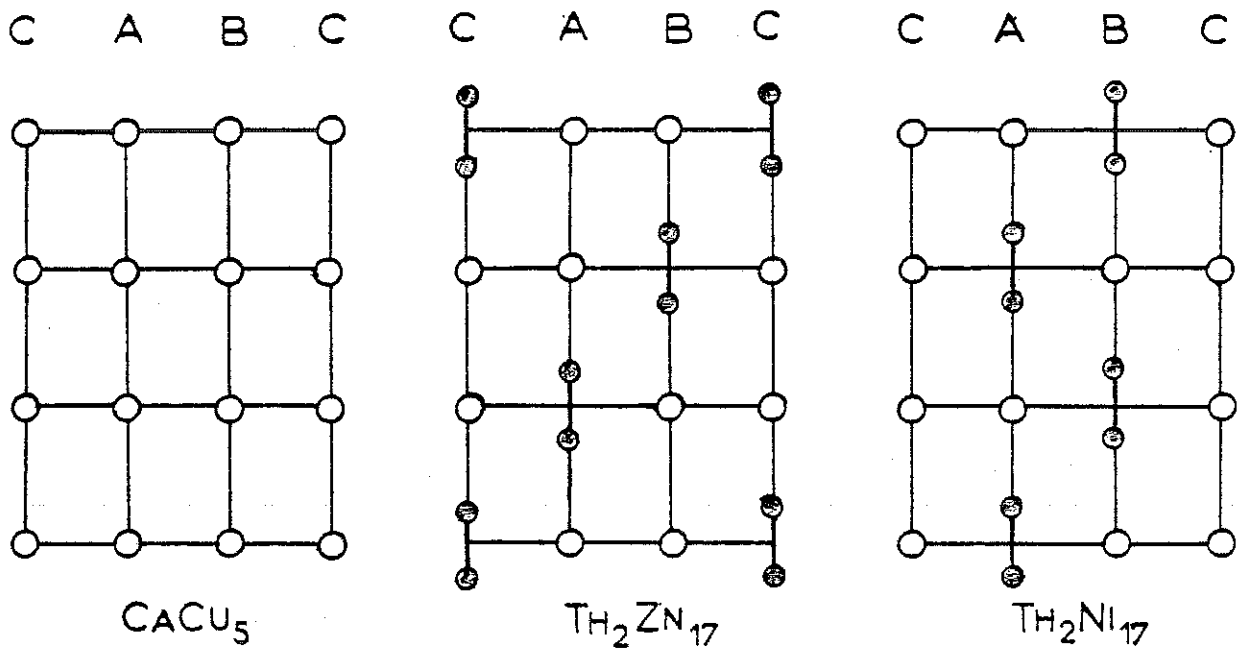


Figure 5 : Représentation schématique des structures $CaCu_5$ et R_2M_{17}.

particulier sur le tableau 1 nous avons comparé les sites de la structure hexagonale Th_2Ni_{17} à ceux de la structure $CaCu_5$ en tenant compte des relations géométriques entre ces structures.

Tableau 1 : Relation entre les positions des atomes dans $CaCu_5$ et Th_2Ni_{17} (notations de Wyckoff).

$CaCu_5$ P_6/mmm		Th_2Ni_{17} $P6_3/mmc$	
Atomes	Sites	Atomes	Sites
Ca	1a	Th_1 Th_2 Ni_1	2b 2d 4f
Cu_1	2c	Ni_3	12j
Cu_2	3g	Ni_2 Ni_4	6g 12k

2 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE REELLE DU COMPOSE Y_2Fe_{17}

a - Méthode expérimentale

Les mesures de rayons X et l'affinement de la structure cristallographique ont été réalisés au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. à Grenoble. Le cristal sélectionné pour cette étude a la forme d'une sphère de 0,12 mm de diamètre. La symétrie de la structure a été confirmée à partir de clichés effectués sur une chambre de Weissenberg. On a utilisé la radiation K_α du cuivre, λ = 1,5418 Å et étudié les strates h,k,l, telles que l = 0,1,2. L'affinement de la structure a été effectué à partir de 353 réflexions indépendantes, collectées par un diffractomètre automatique quatre cercles, en utilisant la radiation K_α de l'argent, λ = 0,56083 Å. Le coefficient d'absorption de l'échantillon pour cette radiation vaut μR = 1. Nous avons affiné simultanément les positions atomiques et les taux d'occupation. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux donnés dans les Tables Internationales de Cristallographie(5).

b - Résultats

Les réflexions hkl et $hk\bar{l}$ ont la même intensité. La structure hexagonale appartient au groupe de Laue 6/mmm. Les réflexions hhl, avec l = 2n+1 ne sont pas observées, ce qui est caractéristique des groupes d'espace $P6_3/mmmc$, $P6_3mc$ et $P\bar{6}2c$. Les intensités des raies telles que h-k = 3n, l = 2n sont en général très fortes et comparables à celles obtenues avec un composé RM_5 de structure $CaCu_5$. Par analogie avec la structure idéale de type Th_2Ni_{17}, le groupe d'espace qui décrit la structure du composé étudié doit être $P6_3/mmc$. Nous n'avons pas observé les raies h-k = 3n et l = 2n+1 ; cette propriété impose le même nombre de substitutions dans les plans perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$. Sur le cliché de Weissenberg de la strate l = 0 intégré, les taches h-k $\neq$ 3n ne sont pas visibles. Si le cristal avait la structure idéale type Th_2Ni_{17}, elles seraient intenses ; à des intensités nulles, doit correspondre un même nombre de substitutions sur les trois chaînes A, B et C, alors que dans la structure type, les substitutions n'apparaissent que sur les chaînes AB. En effet, un affinement effectué en prenant la structure idéale pour modèle ne conduit qu'à un facteur de confiance de 25 % avec des taux d'occupation irréalistes. Ce modèle permet cependant de déterminer les phases des facteurs de structure des réflexions observées. Une section de la structure par le plan (110), obtenue par transformation de Fourier des facteurs de structure (figure 6) confirme

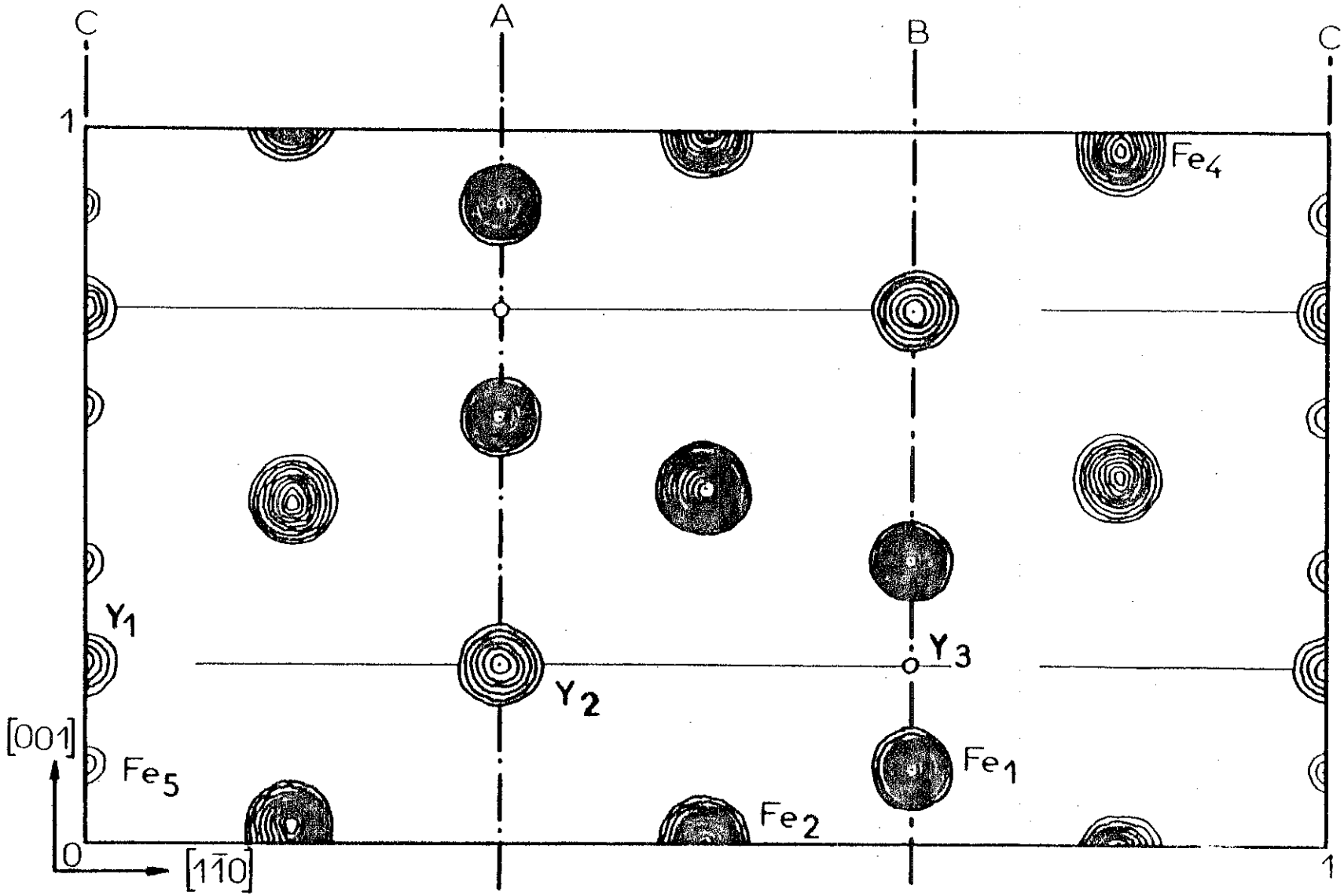


Figure 6 : Section de la structure de Y_2Fe_{17} par le plan (110).

la présence de substitutions désordonnées sur la chaîne C mais montre également l'existence d'atomes d'yttrium non substitués sur les chaînes A et B. La répartition des substitutions peut alors se schématiser comme sur la figure 7. Sur cette figure, les chaînes A et B sont identiques et sont caractéristiques de l'ordre hexagonal des substitutions avec un faible défaut d'ordre lié à la présence désordonnée d'atomes d'yttrium sur les sites de substitutions. Sur la chaîne C des paires d'atomes de fer remplacent aléatoirement des atomes d'yttrium.

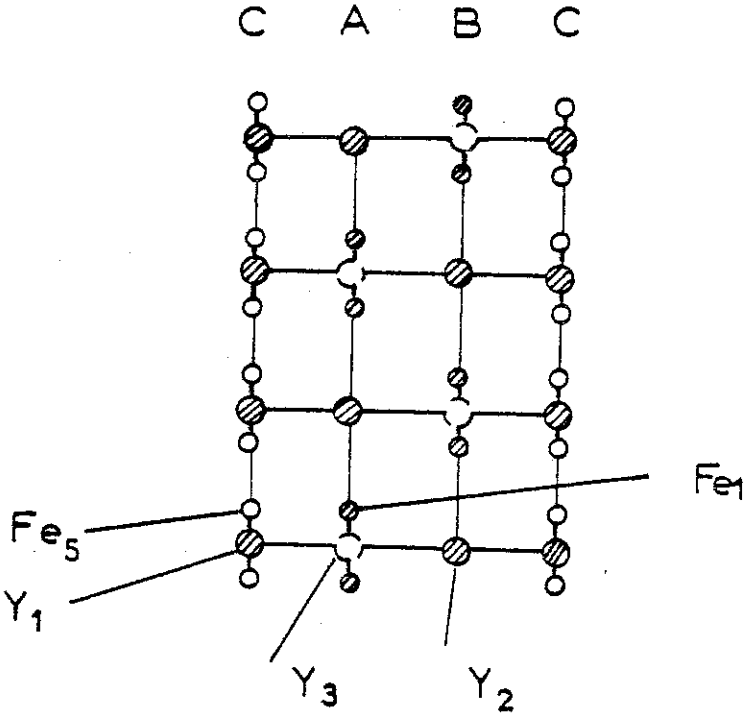


Figure 7 : Représentation schématique de la structure réelle du composé Y_2Fe_{17}. Les atomes hachurés sont ceux de la structure idéale type Th_2Ni_{17}.

Ces résultats sont qualitativement en bon accord avec ceux obtenus lors d'une étude antérieure réalisée sur le composé isostructural Lu_2Fe_{17} par Givord et al[4]. Ces derniers ont montré que l'apparition de telles substitutions supplémentaires provoquait des déformations de la structure idéale type Th_2Ni_{17}, et qu'en particulier, outre l'addition d'un site d'yttrium (Y_3) sur les chaînes A, B (site (2c) : 1/3, 2/3, 1/4) et de paires d'atomes de substitution (Fe_5) sur la chaîne C (site (4e) : 1/3, 2/3, ±z), il était nécessaire de décomposer les sites Fe_3 et Fe_4 en sites Fe_{31}, Fe_{32}, F_{33} et F_{41}, F_{42} partiellement occupés. Le tableau 2 illustre les relations entre les sites de ces deux structures.

Tableau 2 : Relation entre les positions des atomes dans la structure idéale Th_2Ni_{17} et dans la structure réelle de Y_2Fe_{17}.

Th_2Ni_{17}		Y_2Fe_{17}		
Atomes	Sites	Atomes	Sites	taux % d'occupation
Th_1	2b	Y_1 Fe_5	2b 4e	≤ 100
Th_2	2d	Y_2	2d	≤ 100
Ni_1	4f	Fe_1 Y_3	4f 2c	≤ 100
Ni_3	12j	Fe_{31} Fe_{32} Fe_{33}	12j 12j 12j	≤ 100
Ni_2	6g	Fe_2	6g	≤ 100
Ni_4	12k	Fe_{41} Fe_{42}	12k 12k	≤ 100

L'affinement de la structure nous a permis de déterminer les paramètres de positions et les taux d'occupation des différents sites. Le résultat de l'affinement est donné dans le tableau 3. Les facteurs de structure calculés et expérimentaux sont comparés sur le tableau 4 ; le facteur de confiance $R = \Sigma|I_o - I_c|/\Sigma I_o$ est R = 5,6 % sur l'ensemble des raies observées. La composition déduite des taux d'occupation est $YFe_{9,46}$, très supérieure à la composition $YFe_{8,5}$ de la structure idéale. La structure réelle de "Y_2Fe_{17}" est comparée à la structure type Th_2Ni_{17} sur la figure 8.

Tableau 4 : Facteurs de structure observés et calculés de "Y_2Fe_{17}".

h k l	$\lvert F_{obs.}\rvert$	$\lvert F_{cal.}\rvert$	h k l	$\lvert F_{obs.}\rvert$	$\lvert F_{cal.}\rvert$	h k l	$\lvert F_{obs.}\rvert$	$\lvert F_{cal.}\rvert$
3 0 0	269	272	4 6 1	33	32	4 4 2	114	118
4 0 0	22	25	5 6 1	38	30	5 4 2	18	15
6 0 0	400	414	0 7 1	69	73	7 4 2	135	127
9 0 0	30	36	2 7 1	23	19	10 4 2	37	29
10 0 0	16	8,5	3 7 1	38	41	5 5 2	64	60
11 0 0	20	25	5 7 1	18	18	8 5 2	47	44
12 0 0	155	148	1 8 1	43	43	6 6 2	101	97
1 1 0	42	39	4 8 1	15	8,9	7 7 2	110	107
3 1 0	12	16	2 9 1	35	33	0 1 3	59	52
4 1 0	26	23	5 9 1	30	24	0 2 3	197	188
5 1 0	11	12	0 10 1	49	50	1 2 3	98	93
7 1 0	61	55	1 11 1	22	18	1 3 2	23	20
10 1 0	53	51	1 12 1	19	23	2 3 3	108	110
5 2 0	16	16	0 0 2	36	25	0 4 3	26	31
8 2 0	216	212	3 0 2	368	373	2 4 3	107	110
11 2 0	13	19	4 0 2	15	17	3 4 3	23	19
3 3 0	14	144	5 0 2	13	14	0 5 3	103	107
4 3 0	20	24	6 0 2	109	105	1 5 3	100	104
6 3 0	54	56	7 0 2	14	18	3 5 3	73	78
7 3 0	20	11	9 0 2	90	85	4 5 3	64	70
9 3 0	20	14	12 0 2	79	74	1 6 3	27	26
4 4 0	335	337	1 1 2	118	98	2 6 3	111	117
5 4 0	13	6,9	4 1 2	126	117	4 6 3	35	37
7 4 0	95	99	5 1 2	18	23	5 6 3	48	50
10 4 0	187	183	7 1 2	121	116	0 7 3	39	40
6 6 0	178	174	8 1 2	18	13	2 7 3	44	47
7 7 0	79	74	10 1 2	96	91	3 7 3	16	14
0 2 1	34	40	2 2 2	304	318	5 7 3	44	44
1 2 1	38	37	3 2 2	18	25	0 8 3	72	76
1 3 1	36	47	4 2 2	13	16	1 8 3	62	64
2 3 1	60	68	5 2 2	96	87	3 8 3	26	28
0 4 1	99	105	6 2 2	13	10	4 8 3	69	67
3 4 1	61	74	7 2 2	14	15	6 8 3	53	50
0 5 1	52	57	8 2 2	112	109	1 9 3	38	40
1 5 1	57	60	11 2 2	59	53	2 9 3	61	62
3 5 1	39	41	3 3 2	218	246	4 9 3	29	36
4 5 1	43	33	6 3 2	111	108	6 9 3	10	2,2
2 6 1	42	43	9 3 2	66	59	7 9 3	22	25
4 0 1	18	25	1 1 2	118	98	7 6 3	16	13
10 0 3	20	12	0 1 5	51	48	12 6 6	46	41
1 11 3	36	34	0 2 5	16	13	3 3 6	213	205
1 12 3	37	34	1 2 5	88	82	4 3 6	13	12
0 0 4	540	565	1 3 5	25	23	9 3 6	62	66
1 0 4	12	9,1	2 3 5	103	99	4 4 6	42	45
2 0 4	35	36	0 4 5	95	90	5 4 6	16	12
3 0 4	100	89	3 4 5	18	12	7 4 6	131	128
4 0 4	12	11	0 5 5	97	97	5 5 6	78	84
5 0 4	15	16	1 5 5	87	85	8 8 6	46	42
6 0 4	266	254	3 5 5	64	66	6 6 6	67	70
9 0 4	15	20	4 5 5	64	67	0 1 7	53	47
12 0 4	94	91	1 6 5	28	25	0 2 7	105	96
1 1 4	189	171	2 6 5	28	30	1 2 7	18	14
2 1 4	20	17	4 6 5	37	34	1 3 7	61	54
4 1 4	91	88	5 6 5	53	56	5 3 7	9,0	4,3
5 1 4	17	20	0 7 5	30	32	0 4 7	14	8,3
7 1 4	25	27	2 7 5	38	46	2 4 7	65	62
8 1 4	17	14	5 7 5	43	43	1 5 7	18	9,7

h k l	$\lvert F_{obs.}\rvert$	$\lvert F_{cal.}\rvert$	h k l	$\lvert F_{obs.}\rvert$	$\lvert F_{cal.}\rvert$	h k l	$\lvert F_{obs.}\rvert$	$\lvert F_{cal.}\rvert$
2 2 4	222	203	6 7 5	17	20	1 6 7	40	40
3 2 4	25	25	1 8 5	71	71	2 6 7	79	81
4 2 4	96	87	3 8 5	33	31	8 6 7	20	24
5 2 4	84	75	1 9 5	38	40	0 7 7	80	76
6 2 4	18	24	2 9 5	63	61	3 7 7	60	61
8 2 4	132	126	4 9 5	23	27	6 7 7	32	25
10 2 4	19	18	5 9 5	35	37	0 8 7	44	47
11 2 4	29	24	0 10 5	47	44	3 8 7	19	20
3 3 4	26	24	1 11 5	41	41	4 8 7	42	42
6 3 4	25	23	0 0 6	89	71	2 12 7	34	31
12 3 4	25	22	3 0 6	316	300	0 13 7	23	18
4 4 4	222	220	4 0 6	27	29	0 0 8	392	387
5 4 4	20	16	6 0 6	28	24	2 0 8	17	27
7 4 4	24	25	7 0 6	22	15	3 0 8	145	139
8 4 4	19	8,0	9 0 6	96	94	6 0 8	254	251
10 4 4	131	127	4 1 6	134	124	7 0 8	25	17
5 5 4	58	56	7 1 6	124	120	9 0 8	13	23
8 5 4	47	49	10 1 6	99	96	1 1 8	18	15
6 6 4	107	103	2 2 6	155	146	10 1 8	43	46
7 7 4	35	29	5 2 6	104	99	2 2 8	184	178
11 0 5	22	12	8 2 6	66	65	4 2 8	16	20
10 5 5	26	22	1 1 6	128	114	12 0 8	91	96
5 2 8	13	12	0 0 10	21	19	2 7 11	23	19
6 2 8	123	125	3 0 10	151	148	0 8 11	65	69
3 7 8	21	14	4 0 10	20	24	0 0 12	183	190
3 3 8	102	99	5 0 10	16	19	2 0 12	22	30
4 3 8	20	15	6 0 10	41	38	3 0 12	88	80
6 3 8	30	34	9 0 10	25	32	6 0 12	105	111
4 4 8	214	215	4 1 10	18	29	1 1 12	39	31
7 5 8	4,5	2,1	5 1 10	15	22	2 2 12	61	70
6 6 8	102	107	7 1 10	40	44	4 2 12	22	26
7 7 8	61	56	2 2 10	122	114	5 2 12	25	9,8
0 1 9	46	42	3 2 10	16	22	6 2 12	20	28
2 1 9	23	21	5 2 10	19	27	3 3 12	38	43
1 3 9	25	23	8 2 10	75	78	4 3 12	16	13
2 3 9	90	83	3 3 10	81	87	4 4 12	86	94
0 4 9	82	76	6 3 10	36	41	1 0 13	19	12
2 4 9	25	20	4 4 10	46	48	1 2 13	24	27
0 5 9	78	76	7 4 11	60	62	3 2 13	26	37
1 5 9	69	66	0 2 11	7,8	8	0 4 13	87	89
3 5 9	35	34	1 3 11	7,0	1,7	2 4 13	29	32
4 5 9	51	49	2 3 11	51	46	3 4 13	11	12
1 6 9	21	24	0 4 11	44	48	0 5 13	31	34
4 6 9	41	38	2 4 11	82	84	1 5 13	32	34
5 6 9	47	51	3 4 11	21	18	0 0 14	98	82
0 7 9	21	14	0 5 11	40	37	2 0 14	22	25
2 7 9	46	48	1 5 11	47	43	3 0 14	114	121
0 8 9	19	16	3 5 11	28	30	4 0 14	27	33
1 8 9	59	62	4 5 11	30	28	1 1 14	34	43
3 8 9	32	31	2 6 11	108	115	2 2 14	24	22
1 9 9	26	29	4 6 11	40	45	2 2 0	400	427
9 2 9	48	45	0 7 11	32	27	2 11 0	14	19
0 10 9	51	48	10 1 10	38	41	2 12 0	15	14
0 11 9	16	10	12 3 2	45	42	8 8 0	113	111
1 11 9	32	30	10 5 5	27	22	8 8 2	80	70
14 0 2	28	24	12 0 8	91	96	9 6 2	40	35

Tableau 3 : Coordonnées atomiques, facteurs de température et d'occupation du composé "Y_2Fe_{17}", groupe d'espace $P6_3/mmc$.

Atomes	Notation de Wyckoff	10^4 X	10^4 Y	10^4 Z	B($Å^2$)	Occupation des sites %
Y	2b	0	0	1/4	0,47(.05)	71(1)
Fe_5	4e	0	0	3930(10)	0,75(.10)	29(1)
Y_2	2d	1/3	2/3	3/4	0,50(.05)	100
Fe_1	4f	1/3	2/3	1072(10)	0,53(.05)	86(1)
Y_3	2c	1/3	2/3	1/4	0,43(.05)	12(1)
Fe_{31}	12j	3335(10)	9544(10)	1/4	0,47(.05)	71(2)
Fe_{32}	12j	3041(10)	9862(10)	1/4	0,37(.05)	23(2)
Fe_{33}	12j	2912(10)	74(20)	1/4	0,39(.05)	6(2)
Fe_2	6g	1/2	0	0	0,50(.05)	100
Fe_{41}	12k	1669(20)	3336(10)	9811(10)	0,60(.05)	72(2)
Fe_{42}	12k	1654(20)	3308(11)	9970(10)	0,39(.05)	28(2)

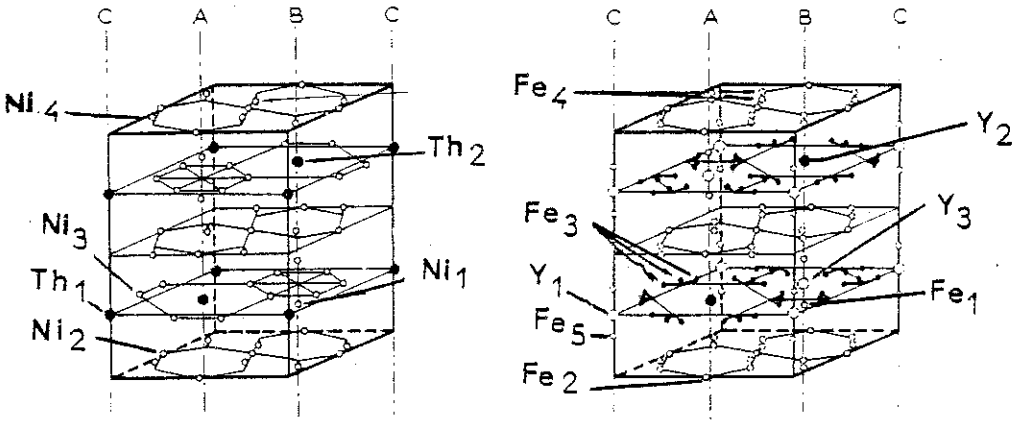


Figure 8 : Comparaison entre la structure idéale de type Th_2Ni_{17} et la structure réelle du composé "Y_2Fe_{17}".

3 - DISCUSSION DE LA STRUCTURE REELLE DE "Y_2Fe_{17}"

Comme dans la structure idéale, les paires d'atomes de fer de substitution sont placées parallèlement à l'axe $\vec{c}$. Selon cette direction, la dimension de la paire est supérieure à celle de l'atome d'yttrium remplacé. Dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$, cette relation est inversée. Effectivement, en comparant les paramètres des phases RM_5 à ceux des phases R_2M_{17} on constate que les substitutions provoquent une augmentation du paramètre c et une diminution du paramètre a. Dans la structure idéale Th_2Ni_{17} présentée par Florio et al[2], les substitutions ne s'effectuent que sur les chaînes A et B. Cette structure n'est pas réaliste puisque l'augmentation du paramètre c doit également induire des substitutions sur la chaîne C. En raison de la symétrie de la structure les substitutions sur les chaînes A et B sont ordonnées alors que celles de la chaîne C sont désordonnées donc moins nombreuses. En effet, le taux de substitutions sur la chaîne C est de 29 % alors que celui des substitutions ordonnées est de 43 % dans le métal étudié. Cette interprétation topologique au niveau de la maille cristallographique peut être étendue à l'ensemble du cristal par l'intermédiaire de fautes d'empilement. En effet la variété hexagonale est caractéristique d'un empilement ABAB alors que la variété rhomboédrique correspond à un empilement ABCA. Pour des raisons stériques la variété hexagonale engendre donc des fautes d'empilement inhérentes à la symétrie, afin de créer des substitutions dans la chaîne C.

En conclusion, la stabilité des phases R_2M_{17} comme celle des phases RM_5 dépend essentiellement de considérations géométriques et en particulier du rapport entre les rayons atomiques du métal de terre rare et du métal de transition. Ces simples considérations sont cependant affectées par la structure de bande car la forte différence d'électronégativité des constituants donne lieu à une hybridation des électrons d entraînant des réductions importantes des distances interatomiques.

II - PROPRIÉTÉS MAGNÉTOSTATIQUES DE "Y_2Fe_{17}"

1 - METHODES EXPERIMENTALES

Les mesures d'aimantation ont été effectuées dans des champs statiques produits par une bobine de type Bitter, au Service National des Champs Intenses à Grenoble. La bobine est formée d'un empilement de 198 disques de cuivre de diamètre utile 50 mm. Pour un champ maximum de 150 kOe, elle absorbe une puissance de 5 MW. Ces disques sont isolés sur une face, à l'exception d'un secteur de 18° assurant le contact électrique avec le secteur non isolé du disque voisin ; ils sont percés de trous parfaitement alignés permettant la circulation de l'eau de refroidissement. Les mesures magnétiques ont été réalisées par la méthode d'extraction axiale entre deux bobines de mesure connectées en opposition. La variation de flux induite par le déplacement de l'échantillon à travers les bobines de détection est intégrée par un voltmètre à affichage numérique. La résolution de la mesure atteint 3.10^{-3} u.e.m. Des mesures d'aimantation ont été effectuées entre 4,2 K et 420 K. Deux calorimètres différents ont permis de couvrir cette gamme de températures. Ils sont tous les deux construits sur le même principe : un enroulement chauffant, bobiné en double spirale, permet de réguler la température de l'échantillon à partir d'un bain cryogénique. Entre 4,2 et 300 K, la régulation s'effectue à partir de l'hélium liquide, entre 77 K et 420 K à partir de l'azote. La stabilité de la température est de l'ordre de 0,1 K. Dans l'intervalle de 77 à 300 K, où les deux gammes se recouvrent, les mesures sont reproduites à mieux que 1 °/₀₀.

Afin d'obtenir un champ démagnétisant homogène, les mesures d'aimantation sont généralement réalisées avec des échantillons de forme sphérique. Mais avec les alliages de terres rares qui présentent une forte anisotropie magnétocristalline, nous avons systématiquement observé un décollage de l'échantillon lorsque le champ est appliqué suivant une direction de difficile aimantation. Nous avons alors taillé des échantillons de forme cubique. Le cube, d'arête a = 2,5 cm, est serré par une vis contre le fond du porte-échantillon de forme cylindrique dont le diamètre intérieur vaut $a\sqrt{2}$. L'espace entre l'échantillon et le porte-échantillon est rempli d'araldite. Par cette méthode nous avons résolu

le problème du décollage des échantillons. La non-homogénéité du champ démagnétisant n'est pas importante, car celui-ci est inférieur de plus d'un ordre de grandeur au champ d'anisotropie et au champ appliqué. De plus, pour réduire cet effet, nous avons arrondi les sommets du cube dont les arêtes sont parallèles aux trois directions principales de symétrie, $\vec{a}$ |100|, $\vec{b}$ |120| et $\vec{c}$ |001|.

2 - MESURES D'AIMANTATION SOUS CHAMPS INTENSES

Les variations de l'aimantation à 4,2 K de "Y_2Fe_{17}" jusqu'à 150 kOe suivant les directions $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont présentées sur la figure 9. Les mêmes variations sont observées dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation. Lorsque le champ est appliqué suivant une direction de ce plan, on détermine un champ démagnétisant qui atteint 6 kOe. Pour les champs plus intenses que ce champ démagnétisant, la variation de l'aimantation est faible et linéaire avec le champ ; la susceptibilité superposée vaut $\chi_p = 9.10^{-8}\ \mu_B.Oe^{-1}/Fe$ L'aimantation spontanée déduite par extrapolation en champ interne nul vaut 2,01 μ_B/Fe ; la concentration en atomes de Fe est celle déduite de l'étude cristallographique $YFe_{9,46}$.

Lorsque le champ est appliqué suivant l'axe $\vec{c}$, la variation de l'aimantation avec le champ est pratiquement linéaire jusqu'à 40 kOe. En champs plus intenses la variation de l'aimantation diminue, elle tend à se saturer, au delà de 50 kOe, vers une valeur nettement inférieure à celle mesurée suivant une direction de facile aimantation. Ce résultat met directement en évidence l'existence d'une anisotropie de l'aimantation des atomes de fer qui atteint environ 0,8 %.

Les variations isothermes de l'aimantation avec le champ parallèle ou perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ ont été effectuées pour différentes températures comprises entre 4,2 et 420 K. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 10 ces variations mesurées à 150, 300, 360 et 420 K. Dans une direction de facile aimantation et aux températures inférieures à 300 K, l'aimantation en champ interne croît faiblement avec le champ et peut s'exprimer sous la forme :

$$M(H,T) = M_s(0,T) + \chi_s(0,T)H.$$

Cette variation permet de déterminer l'aimantation spontanée $M_s(0,T)$ et la susceptibilité superposée à l'aimantation spontanée, $\chi_s(0,T)$. Au-dessus de 300 K, en raison du désordre thermique, l'aimantation ne varie

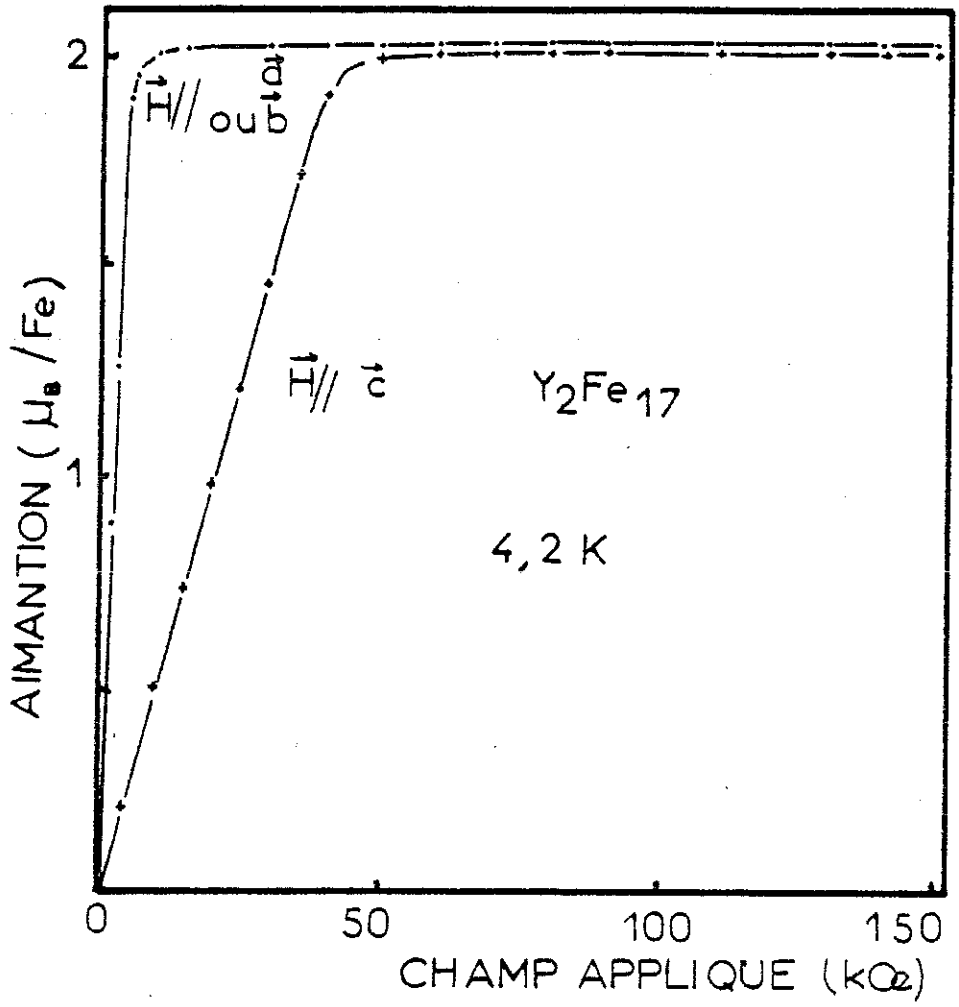


Figure 9 : Variation de l'aimantation de "Y_2Fe_{17}" à 4,2 K lorsque le champ est appliqué suivant les trois directions principales $\vec{a}$ |100|, $\vec{b}$ |120| et $\vec{c}$ |001|.

plus linéairement avec le champ et il devient difficile de déterminer l'aimantation spontanée et la susceptibilité superposée. Cependant, dans ce domaine, voisin de la température de Curie, nous pouvons développer la densité d'énergie libre du cristal dans un modèle de champ moyen[6] suivant les puissances croissantes de l'aimantation :

$$F = (A/2)M^2 + (B/4)M^4 + \ldots - MH.$$

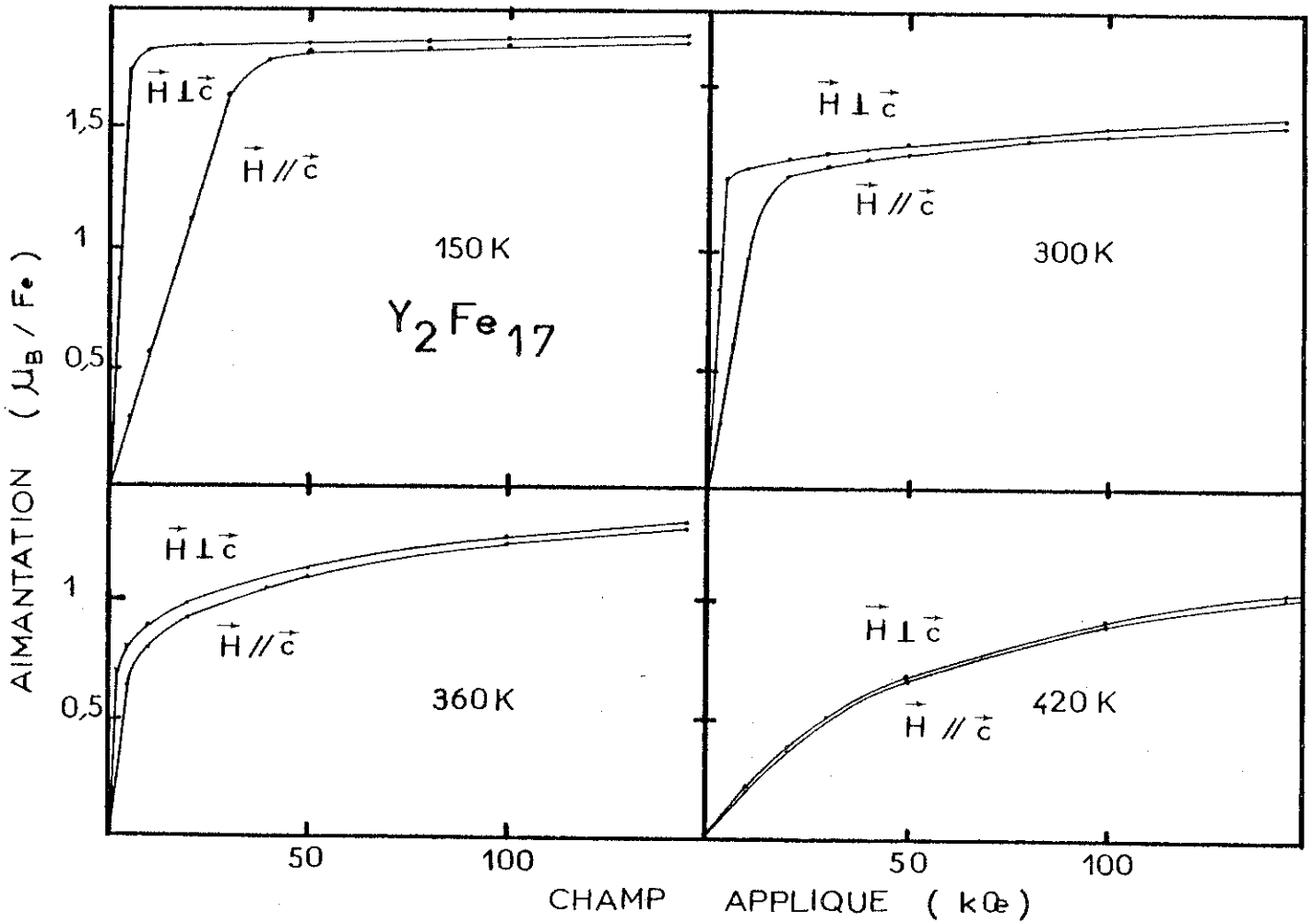


Figure 10 : Variation de l'aimantation avec le champ appliqué perpendiculairement et parallèlement à $\vec{c}$ entre 4,2 et 420 K.

En limitant ce développement au 4e ordre et en minimisant par rapport à l'aimantation, nous obtenons la relation :

$$M^2 = -\frac{A}{B} + \frac{H}{BM}.$$

Le carré de l'aimantation varie alors linéairement en fonction du rapport H/M, ce qui conduit aux tracés d'Arrott[7]. Ces tracés entre 320 et 420 K sont portés sur la figure 11. Les variations ne sont pas linéaires car, comme l'ont montré Givord et al[8], il existe dans les composés R_2Fe_{17} au voisinage de leur température d'ordre magnétique, un ordre à courte distance important résultant de la compétition entre des interactions de signes contraires. Cependant l'extrapolation en champ nul de ces variations conduit à une détermination relativement précise de l'aimantation spontanée. La température de Curie correspond à l'isotherme qui passe par l'origine, T_c = 386 K. La variation thermique de l'aimantation spontanée est représentée sur la figure 12. La décroissance de l'aimantation lorsque la température croît est beaucoup plus rapide que celle associée à une fonction de Brillouin $B_{1/2}$. Cet effet résulte également de la compétition entre les interactions magnétiques dans ce type de matériaux. A une température plus élevée, l'importance des interactions négatives augmente en raison de leur forte dépendance avec la distance et de l'anomalie de dilatation associée à la compétition.

3 - DETERMINATION DES PARAMETRES D'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE

Dans le cas des composés uniaxiaux, l'énergie d'anisotropie par unité de volume peut se développer sous la forme :

$$E_a = K_1 \sin^2\Theta + K_2 \sin^4\Theta + \ldots\ldots \qquad (1)$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie et Θ l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe c de la structure. Sucksmith et Thompson[9] ont étudié l'effet de cette anisotropie sur les processus d'aimantation et défini un tracé $H/M = f(M^2/M_s^2)$ conduisant à la détermination de K_1 et K_2. Lu et al[14] ont généralisé cette méthode lorsque l'anisotropie de l'aimantation n'est plus négligeable. Nous avons adapté leur calcul dans le cas de "Y_2Fe_{17}" dans lequel l'axe $\vec{c}$ est de difficile aimantation.

Pour tenir compte de l'anisotropie de l'aimantation, l'aimantation $M(\Theta)$ est développée au premier ordre selon la relation :

$$M = M_s(1 - p\cos^2\Theta) \qquad (2)$$

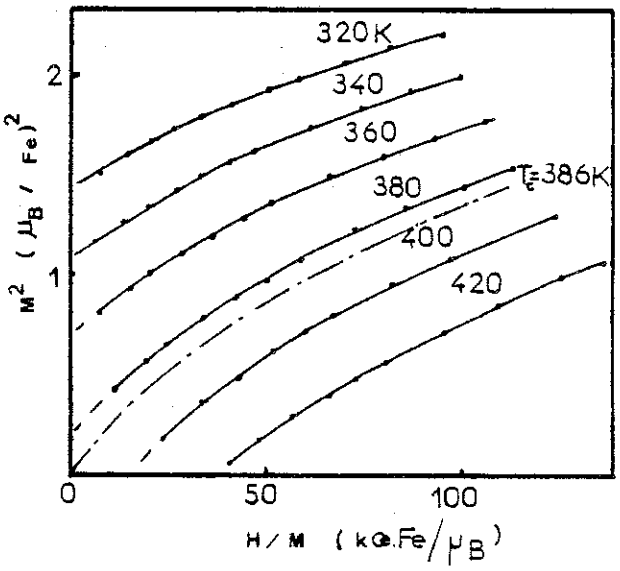


Figure 11 : Tracés d'Arrott au voisinage de la température de Curie de Y_2Fe_{17}, T_c = 386 K.

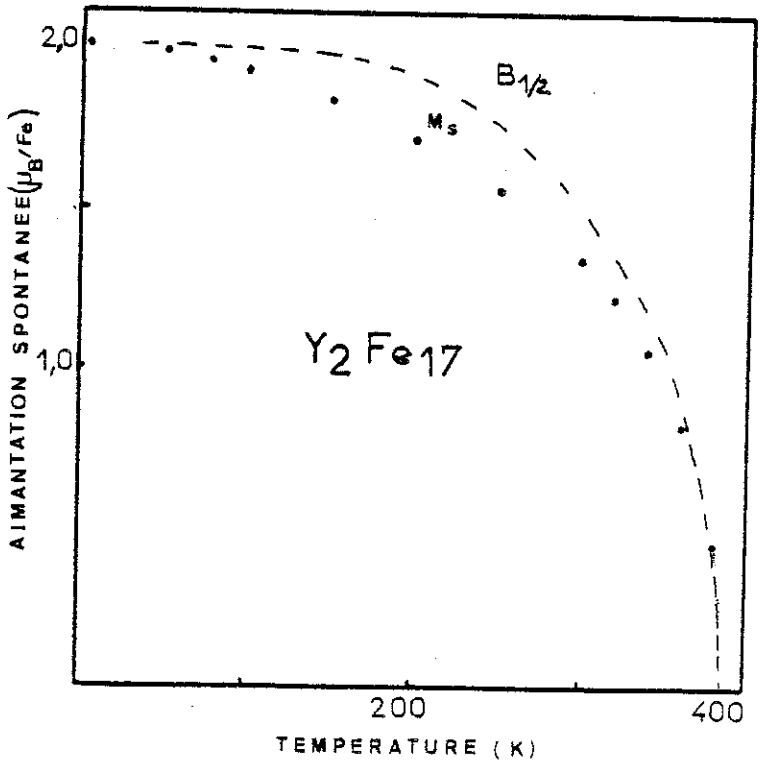


Figure 12 : Variation thermique de l'aimantation spontanée observée et comparaison avec celle calculée à partir de la fonction de Brillouin $B_{1/2}$.

M_s est l'aimantation spontanée mesurée dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$, $\Delta M = p\, M_s$ est l'anisotropie de l'aimantation. Lorsque le champ est appliqué parallèlement à $\vec{c}$ et tant que l'aimantation n'est pas saturée, l'échantillon reste polydomaine. Comme l'ont montré Néel et al[10], l'aimantation macroscopique, donc le champ démagnétisant, varie avec le champ appliqué. En tenant compte de cet effet mais en négligeant une désorientation éventuelle du cristal, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E = K_1 \sin^2\Theta + K_2 \sin^4\Theta - M_s H(1 - p\cos^2\Theta)\cos\Theta + \frac{n}{2} M_s^2 \cos^2\Theta\,(1 - p\cos^2\Theta)^2 \qquad (3)$$

où n est le coefficient de champ démagnétisant.

La condition d'équilibre $\frac{\partial E}{\partial \Theta} = 0$ conduit à :

$$H = n\, M_s(1 - p\cos^2\Theta)\cos\Theta + 2M_s^{-1}\cos\Theta\,(K_1 + 2K_2\sin^2\Theta)(1 - 3p\cos^2\Theta)^{-1} \qquad (4)$$

Or l'aimantation mesurée dans la direction d'application du champ vaut :

$$M_E = M\cos\Theta = M_s(1 - p\cos^2\Theta)\cos\Theta$$

La relation (4) s'écrit alors :

$$\frac{H}{M_E} = n + 2M_s^{-2}(K_1 + 2K_2 - 2K_2\cos^2\Theta)(1 - 3p\cos^2\Theta)^{-1}(1 - p\cos^2\Theta)^{-1} \qquad (5)$$

or p est généralement petit devant 1, d'où

$$\cos\Theta = \frac{M_E}{M_s} + p\left(\frac{M_E}{M_s}\right)^3 + \ldots.$$

La relation (5) devient :

$$\frac{H}{M_E} = n - 2M_s^{-2}(K_1 + 2K_2) + 4M_s^{-2}\left|K_2 - 2(K_1 + 2K_2)p\right| \left(\frac{M_E}{M_s}\right)^2$$

$\frac{H}{M_E}$ s'exprime donc en première approximation linéairement en fonction de $(M_E/M_s)^2$.

A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 13 la variation de H/M_E en fonction de $(M_E/M_s)^2$ à partir des valeurs mesurées à 4,2 K sur le monocristal de "Y_2Fe_{17}". Cette variation est bien linéaire et permet la détermination des différents paramètres d'anisotropie. Le coefficient de champ démagnétisant n = 3,95 est déterminé à partir de la variation de l'aimantation lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à $\vec{c}$.

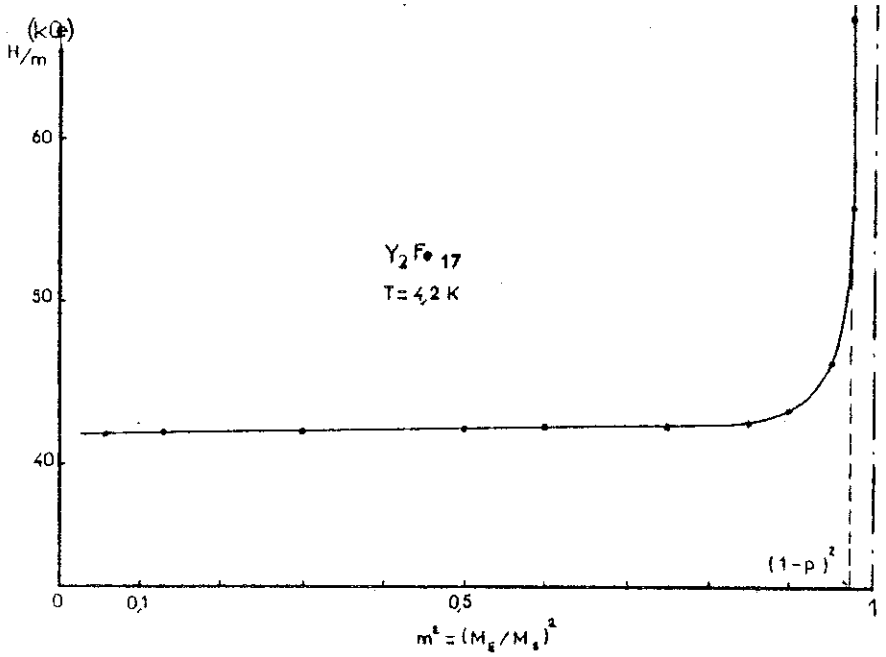


Figure 13 : Détermination expérimentale à 4,2 K des paramètres d'anisotropie K_1, K_2 et p.

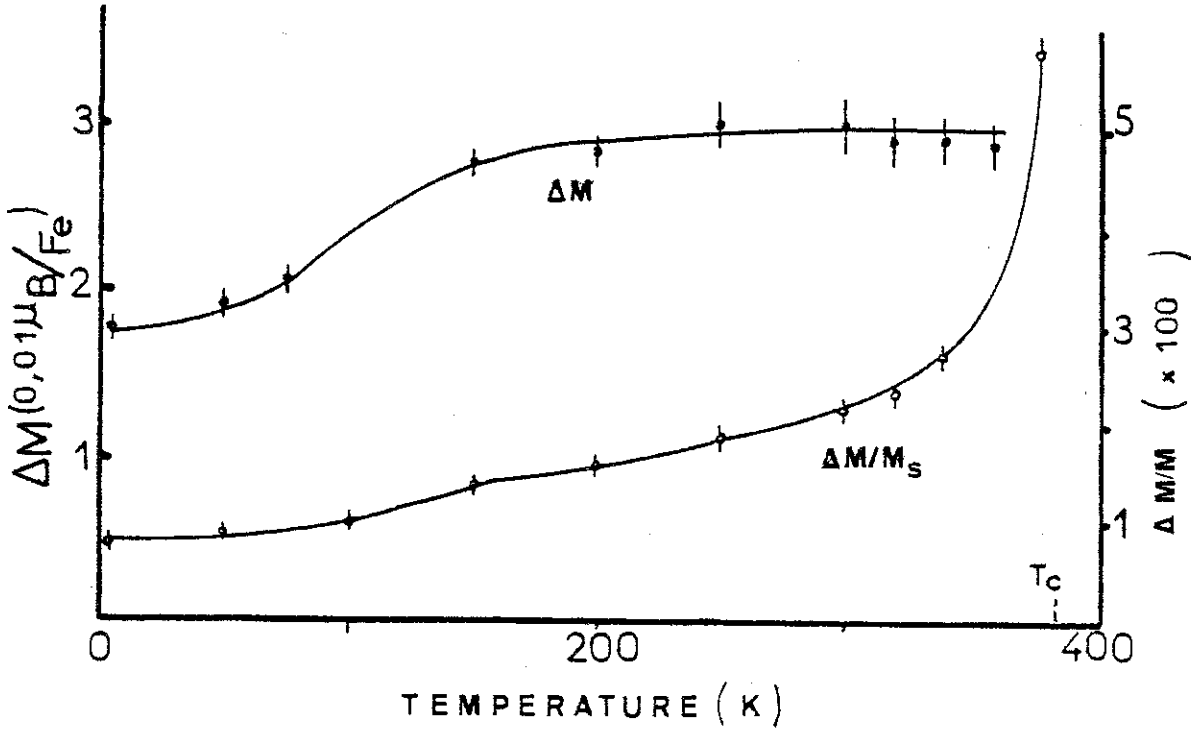


Figure 14 : Variation thermique de l'anisotropie de l'aimantation dans "Y_2Fe_{17}".

A 4,2 K, $K_1 = -(2,3 \pm 0,1)10^7$ erg/cm^3, $K_2 = -(1,1 \pm 0,8)10^5$ erg/cm^3, $p = (8,0 \pm 0,8)10^{-3}$. A la constante K_1 négative, correspond bien un plan de facile aimantation perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. La valeur de K_2 est connue avec imprécision ; la pente de la variation linéaire dépendant non seulement de K_2 mais aussi de K_1 et p ; cependant, K_2 étant de deux ordres de grandeur inférieur à K_1, sa valeur peut être négligée. L'anisotropie relative de l'aimantation atteint 8 °/₀₀. Les paramètres d'anisotropie K_1, K_2 et p ont pu être déterminés par la même méthode jusqu'à 300 K. Au-dessus de 300 K la détermination est beaucoup plus imprécise car il convient de tenir compte de la susceptibilité superposée qui devient dépendante du champ appliqué. Les variations thermiques de ΔM et de p sont représentées sur la figure 14. ΔM et p croissent avec la température ; seul ΔM tend à se saturer pour les températures supérieures à 200 K. Au-dessus de la température de Curie, $T_c = 386$ K, l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique décroît rapidement lorsque la température croît. A 420 K, l'anisotropie relative de l'aimantation induite sous 100 kOe n'est plus que de 2 % alors que p atteint 5,8 % à 380 K. La variation thermique de K_1 est portée sur la figure 15 ; K_1 est pratiquement nul à 370 K. K_2 aux larges erreurs d'expérience près paraît indépendant de la température.

4 - DISCUSSION

Le magnétisme 3d est associé au remplissage progressif d'une couche à l'extérieur de laquelle ne se trouvent que des électrons de type 4s participant à la liaison. Les orbitales 3d sont alors en partie déterminées par les effets du champ cristallin généralement supérieurs au couplage spin-orbite et à l'échange. Bien que le champ cristallin ait tendance à réduire fortement le moment orbital, le couplage spin-orbite introduit une dépendance de l'énergie magnétique et de l'aimantation avec la direction cristallographique. En fait, dans les composés intermétalliques, la situation est encore plus complexe car les électrons 3d participent à la structure de bande et l'anisotropie magnétocristalline résulte de la levée de dégénérescence des états proches du niveau de Fermi par le couplage spin-orbite[11].

En considérant un système classique de moment magnétique, et en étudiant l'effet du désordre thermique, Zener[12] a établi les lois régissant la variation thermique de l'anisotropie. Callen et Callen[13] ont généralisé ces lois dans un modèle quantique de moments localisés. A basse température, les coefficients d'anisotropie associés au développement de l'énergie d'anisotropie à l'aide des harmoniques sphériques

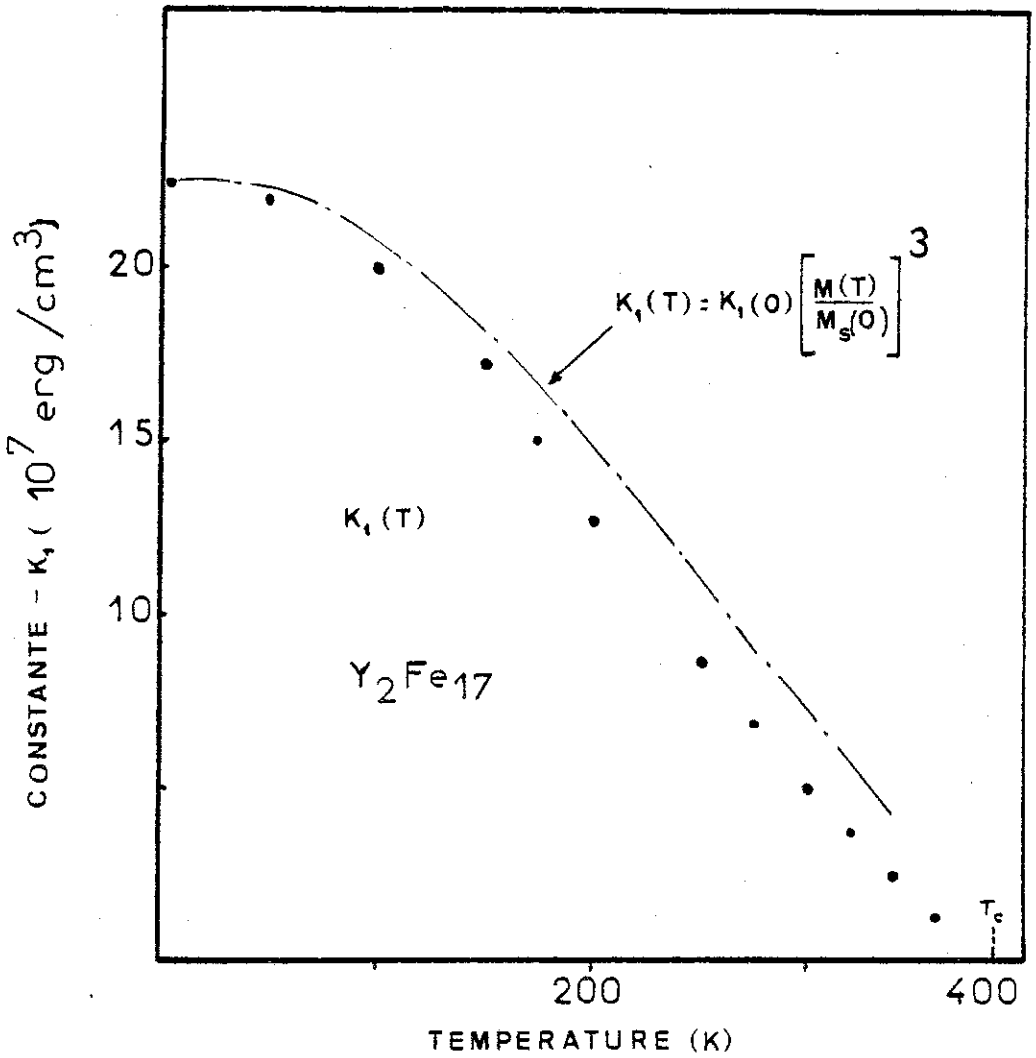


Figure 15 : Variation thermique observée de la constante d'anisotropie K_1 et variation calculée dans le modèle de Callen et Callen.

doivent varier proportionnellement à la puissance $l(l+1)/2$ de l'aimantation réduite, l étant l'ordre de l'harmonique sphérique correspondant au coefficient considéré.

Dans la symétrie hexagonale de "Y_2Fe_{17}" les coefficients d'anisotropie sont reliés aux constantes d'anisotropie par les relations :

$$k_2 = 4/15\ (5\Pi)^{1/2}\ (K_1 + 8K_2/7 + \ldots)$$

$$k_4 = 16/105\ (\Pi)^{1/2}(K_2 + \ldots)$$

K_2 étant négligeable devant K_1, la variation thermique de K_1 est analogue à celle k_2. Nous ne discuterons pas la variation thermique de K_2 dont la détermination est très imprécise.

La variation thermique de $K_1(T)/K_1(0)$ est du même ordre de grandeur que celle correspondant à une puissance 3 de l'aimantation réduite comme le prévoit la loi de Callen et Callen. L'accord n'est que qualitatif en raison du caractère itinérant des électrons 3d. En fait, la décroissance de $K_1(T)$ est plus rapide que celle calculée pour des moments localisés en raison de l'étalement de la densité d'états au niveau de Fermi par l'agitation thermique. Cette décroissance supplémentaire est due à une diminution de l'anisotropie intrinsèque résultant des excitations individuelles dans la bande 3d du fer. Une analyse plus quantitative nécessiterait non seulement la connaissance de la structure de bande mais aussi des effets du couplage spin-orbite sur celle-ci.

L'anisotropie de l'aimantation mesurée à 4,2 K atteint $1{,}6.10^{-2}$ μ_B par atome de fer. Elle est exceptionnellement élevée pour un métal 3d, de deux ordres de grandeur supérieure à celle du nickel métallique, mais cependant moitié de celle observée pour le cobalt dans YCo_5 [14]. Cette valeur intrinsèque résulte de la variation de la structure de bande avec la direction de l'aimantation en raison des effets anisotropes du couplage spin-orbite sur les états proches du niveau de Fermi. Ces effets sont plus importants pour une symétrie locale axiale des atomes magnétiques car la levée de dégénérescence des états est plus complète. Une telle situation est effectivement rencontrée dans "Y_2Fe_{17}" et dans YCo_5. Dans "Y_2Fe_{17}", l'anisotropie de l'aimantation croît avec la température. Callen et Callen ont montré qu'associée à l'anisotropie de l'énergie, il existe en plus de l'anisotropie de l'aimantation intrinsèque, une anisotropie de l'aimantation d'origine purement thermique.
En effet, dans une direction de facile aimantation, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, en réduisant le désordre thermique des moments, conduit à une valeur plus élevée de l'aimantation que dans une direction de difficile aimantation [15].

III - DÉTERMINATION DES VALEURS DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DANS "Y_2Fe_{17}" PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISÉS

Les mesures d'aimantation effectuées sur le monocristal nous ont permis de mettre en évidence une forte anisotropie de l'aimantation que nous avons rapportée par atome de Fe. En fait, l'étude de la structure cristallographique montre que les atomes de fer sont répartis sur huit sites cristallographiques d'environnements différents. En conséquence, l'anisotropie de l'aimantation ne doit pas être la même sur tous les sites. La valeur déduite des mesures d'aimantation ne correspond donc qu'à une valeur moyenne. Afin de déterminer la dépendance des aimantations des différents sites, en fonction de la direction de ces aimantations dans le cristal, nous avons effectué une série d'expériences de diffraction de neutrons polarisés sur un échantillon monocristallin. Une telle expérience, lorsque la structure cristallographique est bien connue, permet une mesure précise des facteurs de structure magnétique qui pour chaque raie de Bragg sont des combinaisons linéaires différentes des aimantations des atomes de fer.

1 - PRINCIPE DE LA MESURE

Dans un cristal magnétique l'interaction du neutron avec la matière conduit à une diffusion magnétique qui s'ajoute à la diffusion nucléaire:lorsque les neutrons sont polarisés,l'interférence entre la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique permet une détermination précise des facteurs de structure magnétique. Le principe de la mesure consiste à comparer les intensités diffractées dans les deux états de polarisation. On définit le rapport de polarisation $R(\vec{k})$ comme le rapport de ces deux intensités :

$$R(\vec{k}) = \frac{I_+}{I_-} = \frac{F_N^2(\vec{k}) + 2q^2\ F_N(\vec{k})\ F_M(\vec{k}) + q^2\ F_M^2(\vec{k})}{F_N^2(\vec{k}) - 2q^2\ F_N(\vec{k})\ F_M(\vec{k}) + q^2\ F_M^2(\vec{k})}$$

où F_N est le facteur de structure cristallographique,
F_M le facteur de structure magnétique
$\vec{k}$ est le vecteur de diffusion de la réflexion considérée,

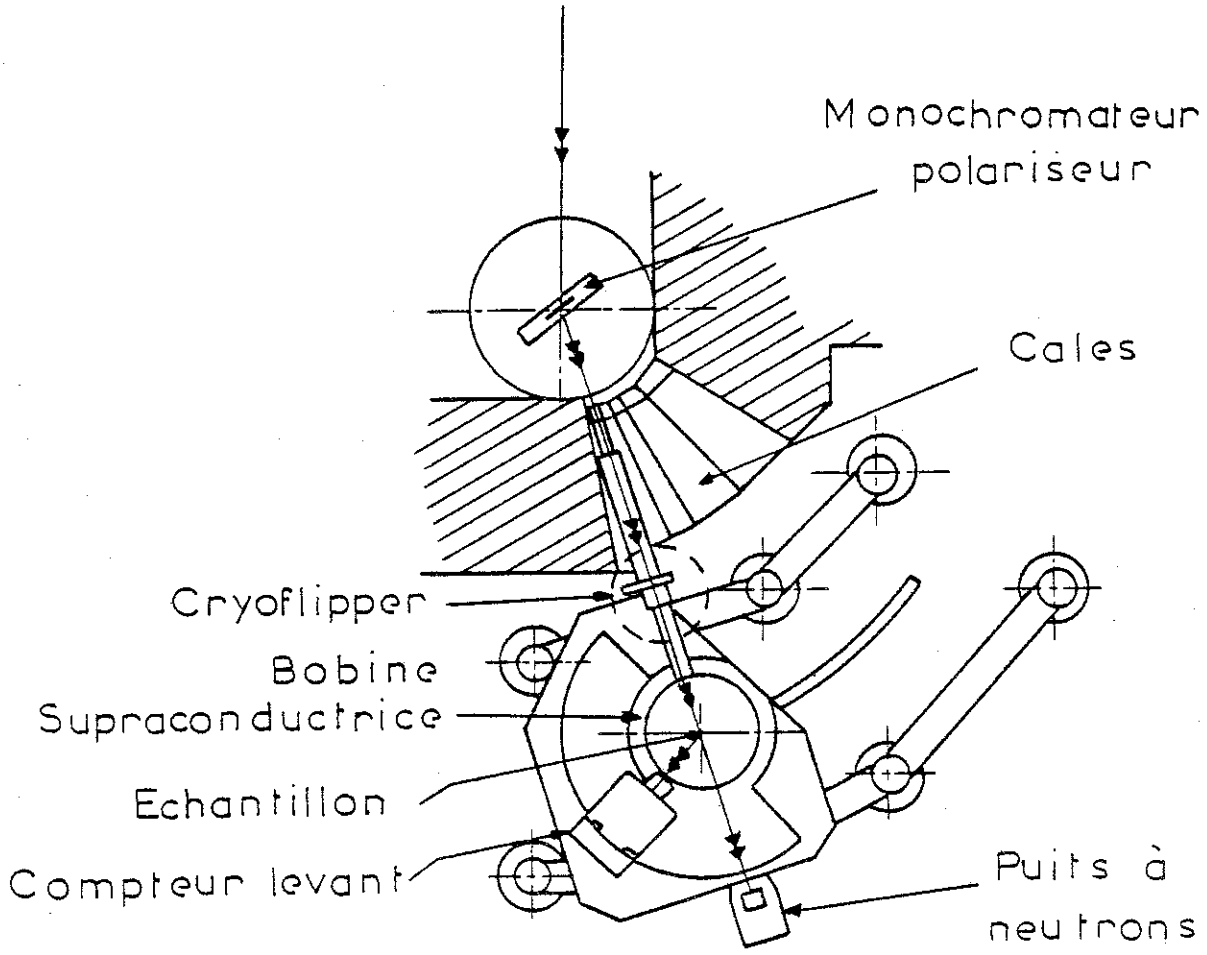


Figure 16 : Schéma de principe du diffractomètre à neutrons polarisés.

q est un facteur géométrique qui, lorsque l'aimantation est saturée selon le champ appliqué, traduit l'angle α entre le vecteur de diffusion et la direction de l'aimantation : $q^2 = \sin^2\alpha$.

Si la structure est centrosymétrique, $F_N(\vec{k})$ et $F_M(\vec{k})$ sont réels ; on définit alors :

$$\gamma(\vec{k}) = \frac{F_M(\vec{k})}{F_N(\vec{k})}$$

Le rapport de polarisation s'écrit :

$$R = \frac{1/q^2 + 2\gamma + \gamma^2}{1/q^2 - 2\gamma + \gamma^2}$$

La connaissance des F_N, déterminés par l'étude de la structure cristallographique, et celle des γ, déterminés par la mesure des rapports de polarisation, permet de calculer les facteurs de structures magnétiques F_M.

2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'expérience de diffraction de neutrons polarisés a été réalisée à l'aide du diffractomètre D3 de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble. Le schéma de principe de l'appareillage est représenté sur la figure 16. Le faisceau de neutrons non polarisés est diffracté par un monochromateur qui a le double rôle d'extraire un faisceau de neutrons monocinétiques et de le polariser. Dans notre cas, ce monochromateur est un cristal de cobalt-fer, dont on utilise la réflexion de Bragg (200) pour laquelle le rapport $\gamma = F_M/F_N$ est égal à +1. Un champ magnétique "polarisateur" vertical rend le cristal monodomaine, celui-ci ne réfléchit plus alors que les neutrons d'un des deux états de spin. La polarisation est maintenue sur tout le trajet du faisceau incident par un champ guide d'une centaine d'Oersteds. Le renversement du sens de cette polarisation est obtenu par le retournement brusque du champ guide grâce à la présence d'un écran supraconducteur.

L'échantillon monocristallin de "Y_2Fe_{17}" a la forme d'une plaquette de 4 x 4 x 0,5 mm taillée de telle sorte qu'un axe $\vec{b}$ de facile aimantation et un axe $\vec{c}$ de difficile aimantation soient dans le plan de la plaquette. Il a été placé au centre d'une bobine supraconductrice fournissant un champ vertical de 46 kOe. Deux séries de mesures ont été effectuées, le champ magnétique étant successivement parallèle aux axes

$\vec{b}$ et $\vec{c}$. Afin que l'aimantation soit saturée lorsque le champ était parallèle à l'axe $\vec{c}$ de difficile aimantation, les expériences ont été réalisées à 250 K. La longueur d'onde des neutrons utilisés était λ = 0,9128 Å. Un filtre d'erbium absorbait les neutrons de longueur d'onde $\lambda/2$. Une étude de la polarisation du faisceau a montré que la dépolarisation par l'échantillon était négligeable dans les deux expériences réalisées. Ne pouvant faire varier la longueur d'onde, en raison d'une défaillance technique, les paramètres d'extinction n'ont pu être déterminés avec précision. L'étude des intensités intégrées des raies d'une même multiplicité a cependant permis de montrer que les corrections d'extinction étaient faibles. Pour s'en affranchir nous n'avons mesuré que des raies peu intenses, caractéristiques de l'ordre des paires d'atomes de fer.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

29 rapports de polarisation ont été mesurés lorsque le champ est parallèle à une direction de facile aimantation et 28 lorsque le champ est parallèle à $\vec{c}$, direction de difficile aimantation. Ces rapports sont respectivement reportés dans les tableaux 5 et 6. Les facteurs de structures nucléaires utilisés pour la détermination des facteurs de structures magnétiques ont été calculés à partir des résultats de l'affinement de la structure cristallographique effectué à 300 K et présenté précédemment. En raison du nombre relativement restreint des facteurs de structures magnétiques ainsi déduits et de leur faible précision nous avons dû réduire le nombre des moments magnétiques à déterminer. Les atomes de fer Fe_1 et Fe_5 forment les paires d'atomes de substitution et nous leur avons attribué un même moment magnétique m_1. Les atomes Fe_2, Fe_{41}, Fe_{42} ont des environnements semblables ; il en est de même pour les atomes Fe_{31}, Fe_{32}, Fe_{33}. Dans chaque groupe d'atomes ils doivent alors être porteurs de moments magnétiques très voisins, respectivement m_2 et m_3.

Pour chaque direction d'application du champ, les valeurs des moments m_1, m_2 et m_3 ont été obtenues par la méthode de moindres carrés à partir des facteurs de structure magnétique. Nous avons utilisé le facteur de forme théorique du fer calculé par Freeman et Watson[16]. Les résultats de ces affinements sont portés dans le tableau 7. L'aimantation spontanée macroscopique déduite de ces résultats est de 1,60 ± 0,05 μ_B/Fe, valeur en bon accord avec celle de 1,57 μ_B obtenue par mesures d'aimantation. Le moment m_1 correspondant aux atomes de fer

Tableau 5 : Rapports de polarisation et facteurs de structures magnétiques déduits lorsque le champ est appliqué parallèlement à une direction $\vec{b}$ de facile aimantation.

h k l	sinθ/λ	F_N	R	F_M
1 0 0	0,0683	- 2,3 ± 0,1	5,1 ± 0,2	- 1,26 ± 0,04
2 0 0	0,1367	1,0 ± 0,05	0,7 ± 0,1	- 0,06 ± 0,05
4 0 0	0,2733	- 6,6 ± 0,3	2,62 ± 0,04	- 2,14 ± 0,04
5 0 0	0,3416	- 0,66 ± 0,03	2,3 ± 0,7	- 0,15 ± 0,06
2 1 0	0,1808	- 0,39 ± 0,02	0,8 ± 0,2	0,03 ± 0,06
3 1 0	0,2464	- 3,2 ± 0,2	3,8 ± 0,2	- 1,16 ± 0,03
5 1 0	0,3804	2,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,02 ± 0,05
6 1 0	0,4480	- 0,95 ± 0,05	1,6 ± 0,4	- 0,12 ± 0,03
3 2 0	0,2978	1,8 ± 0,1	0,80 ± 0,04	- 0,11 ± 0,02
4 2 0	0,3615	1,1 ± 0,05	1,0 ± 0,1	0,04 ± 0,03
6 2 0	0,4927	1,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	- 0,13 ± 0,08
7 2 0	0,5593	1,49 ± 0,1	0,6 ± 0,4	- 0,2 ± 0,5
4 3 0	0,4156	- 6,3 ± 0,3	1,73 ± 0,03	- 0,86 ± 0,02
5 3 0	0,4783	- 1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,7	- 0,25 ± 0,17
7 3 0	0,6073	- 4,76 ± 0,2	1,23 ± 0,02	- 0,24 ± 0,02
8 3 0	0,6729	- 6,4 ± 0,3	1,14 ± 0,1	- 0,27 ± 0,15
5 4 0	0,5336	2,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,10 ± 0,06
6 4 0	0,5956	- 1,04 ± 0,05	1,3 ± 0,1	- 0,07 ± 0,02
8 4 0	0,7231	- 0,56 ± 0,03	3 ± 2	0,16 ± 0,08
6 5 0	0,6518	- 2,44 ± 0,1	0,5 ± 0,2	- 0,1 ± 0,3
7 5 0	0,7133	0,70 ± 0,03	0,7 ± 0,6	0,09 ± 0,05
1 0 1	0,0910	- 6,11 ± 0,3	10,8 ± 0,1	- 4,25 ± 0,02
2 0 1	0,1493	- 2,07 ± 0,1	0,31 ± 0,01	0,77 ± 0,03
4 0 1	0,2798	-24,5 ± 0,8	2,44 ± 0,01	7,20 ± 0,01
5 0 1	0,3469	- 8,2 ± 0,4	1,163 ± 0,007	- 0,41 ± 0,02
1 0 2	0,1384	0,09 ± 0,01	1,1 ± 0,2	0,01 ± 0,01
2 0 2	0,1821	- 2,73 ± 0,1	2,8 ± 0,1	- 0,83 ± 0,03
4 0 2	0,2986	- 5,0 ± 0,3	1,91 ± 0,07	1,02 ± 0,05
5 0 2	0,3622	- 2,5 ± 0,1	1,17 ± 0,07	- 0,15 ± 0,04

Tableau 6 : Rapports de polarisation et facteurs de structures magnétiques déduits lorsque le champ est appliqué parallèlement à la direction $\vec{c}$ de difficile aimantation.

h k l	sinΘ/λ	F_N	R	F_M
1 0 0	0,0683	- 2,3 ± 0,1	10,3 ± 0,5	- 1,27 ± 0,02
2 0 0	0,1367	1,0 ± 0,05	0,70 ± 0,08	0,09 ± 0,03
4 0 0	0,2733	- 6,6 ± 0,3	3,42 ± 0,02	- 2,04 ± 0,01
5 0 0	0,3416	- 0,66 ± 0,03	1,6 ± 0,5	0,11 ± 0,04
7 0 0	0,4783	- 7,21 ± 0,3	1,47 ± 0,02	- 0,71 ± 0,02
8 0 0	0,5466	- 5,18 ± 0,3	1,5 ± 0,1	- 0,5 ± 0,1
10 0 0	0,6833	- 3,58 ± 0,2	1,1 ± 0,1	- 0,06 ± 0,04
11 0 0	0,7516	-11 ± 0,5	0,97 ± 0,07	0,1 ± 0,2
2 1 0	0,1808	0,39 ± 0,02	1,47 ± 0,5	0,05 ± 0,02
3 1 0	0,2464	- 3,2 ± 0,2	4,3 ± 0,3	- 1,20 ± 0,03
5 1 0	0,3804	2,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,06 ± 0,06
6 1 0	0,4480	- 0,95 ± 0,05	1,6 ± 0,3	- 0,13 ± 0,03
8 1 0	0,5838	1,2 ± 0,05	1,2 ± 0,4	0,1 ± 0,1
3 2 0	0,2978	1,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	- 0,14 ± 0,06
6 2 0	0,4927	1,70 ± 0,1	0,8 ± 0,2	- 0,1 ± 0,1
7 2 0	0,5593	1,49 ± 0,1	0,5 ± 0,4	0,2 ± 0,4
9 2 0	0,6934	1,04 ± 0,1	1,1 ± 0,7	- 0,1 ± 0,3
4 3 0	0,4156	- 6,3 ± 0,3	1,67 ± 0,02	- 0,84 ± 0,02
5 3 0	0,4783	- 1,70 ± 0,1	2,2 ± 0,5	- 0,37 ± 0,08
7 3 0	0,6073	- 4,76 ± 0,2	1,16 ± 0,05	- 0,18 ± 0,05
8 3 0	0,6729	- 6,4 ± 0,3	1,4 ± 0,2	- 0,6 ± 0,2
5 4 0	0,5336	2,5, ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,14 ± 0,07
6 4 0	0,5956	- 1,04 ± 0,05	1,04 ± 0,01	- 0,07 ± 0,02
2 0 2	0,1821	- 2,73 ± 0,1	1,7 ± 0,1	- 0,70 ± 0,07
4 0 2	0,2986	5,0 ± 0,3	1,79 ± 0,1	0,88 ± 0,09
5 0 2	0,3622	- 2,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	- 0,12 ± 0,06
7 0 2	0,4932	5,7 ± 0,3	1,31 ± 0,06	0,41 ± 0,06
10 0 2	0,6938	2,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	- 0,16 ± 0,11

Tableau 7 : Valeurs des moments magnétiques des atomes de fer dans "Y_2Fe_{17}" à 250 K.

moments	type d'atomes	aimantation // à $\vec{b}$ direction de facile aimantation	aimantation // à $\vec{c}$ direction de difficile aimantation
m_1	Fe_1 4f Fe_5 4e	1,83 ± 0,06	1,77 ± 0,06
m_2	Fe_2 6g Fe_{41} 12k Fe_{42} 12k	1,60 ± 0,05	1,59 ± 0,05
m_3	Fe_{31} 12j Fe_{32} 12j Fe_{33} 12j	1,65 ± 0,06	1,67 ± 0,06

qui forment les paires d'atomes de substitution semble être plus grand lorsqu'il est parallèle à la direction de facile aimantation. Cependant l'anisotropie de l'aimantation obtenue reste à l'intérieur des barres d'erreur. Ce fait montre la limitation des déterminations des moments atomiques, par diffraction de neutrons polarisés lorsque les structures cristallographiques sont trop complexes et que les paramètres d'extinction ne peuvent être déterminés avec précision. Pour obtenir une information plus précise sur l'anisotropie de l'aimantation au niveau de chaque site de fer nous avons étudié la variation des champs hyperfins de ces atomes en fonction de la direction de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques.

IV - ETUDE PAR EFFET MÖSSBAUER DE L'ANISOTROPIE DE LA CONTRIBUTION ORBITALE DE L'AIMANTATION DES ATOMES DE FER DANS "Y_2Fe_{17}"

Le champ hyperfin agissant sur le moment nucléaire des atomes de fer reflète la nature de l'aimantation de ces atomes. En effet, trois mécanismes essentiels sont à l'origine du champ hyperfin. L'un correspond à l'interaction de contact des électrons s avec le noyau ; il caractérise par l'intermédiaire des interactions spin-spin la contribution de spin à l'aimantation. La contribution orbitale à l'aimantation résulte de l'effet du courant électronique, qui par l'intermédiaire de la loi de Biot et Savart crée un champ sur le noyau. La troisième origine du champ hyperfin est beaucoup plus faible ; elle provient de l'interaction dipolaire entre le moment nucléaire et les diverses aimantations environnant le noyau. L'étude de l'anisotropie du champ hyperfin doit donc permettre de préciser la nature de l'anisotropie de l'aimantation précédemment mise en évidence. L'effet Mössbauer sur les atomes de fer est une technique particulièrement adaptée car en raison de sa résolution, il peut mettre en évidence les comportements spécifiques des différents sites de fer dans "Y_2Fe_{17}".

1 - PRINCIPE DE LA MESURE

Certains noyaux radioactifs emprisonnés dans un réseau cristallin émettent ou absorbent un rayonnement γ sans qu'il y ait transfert d'énergie au cristal. L'étude en énergie d'un rayonnement absorbé permet l'analyse des niveaux nucléaires du noyau absorbeur. Le dispositif expérimental d'un spectromètre Mössbauer est schématisé sur la figure 17. L'analyse en énergie est obtenue par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à l'échantillon absorbant. La structure hyperfine des niveaux nucléaires résulte des interactions électriques et magnétiques agissant sur le noyau. Sur la figure 18, nous avons reporté les différents types d'interactions hyperfines et leurs conséquences sur le spectre d'absorption obtenu dans le cas du ^{57}Fe.

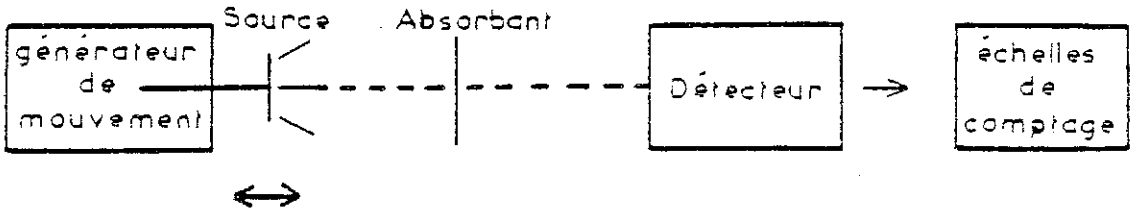


Figure 17 : Schéma d'une installation Mössbauer.

D'un point de vue de physicien du solide, le déplacement isomérique résulte de la différence de probabilité de présence du nuage électronique dans les volumes nucléaires de l'émetteur et du récepteur. Il ne provoque qu'une translation des spectres expérimentaux.

L'interaction quadrupolaire électrique traduit le couplage du moment quadrupolaire du noyau avec le gradient de champ électrique local. Lorsqu'elle agit seule sur un noyau de fer elle conduit à un dédoublement de la raie Mössbauer.

L'interaction hyperfine magnétique représente l'effet du champ magnétique hyperfin sur les spins nucléaires. Dans le cas du ^{57}Fe, elle conduit à six transitions permises, schématisées sur la figure 18.

Dans la plupart des cas, ces trois interactions coexistent : la position des raies d'absorption dépend non seulement de l'amplitude du champ hyperfin et de l'interaction quadrupolaire mais aussi de l'angle β entre le gradient de champ électrique et la direction des spins électroniques. Elle dépend en particulier d'un facteur d'anisotropie $x = 3\cos^2\beta - 1$. Par ailleurs, l'intensité relative des six raies du spectre est fonction de l'angle φ entre la direction du rayonnement γ et celle du champ hyperfin, c'est-à-dire en première approximation celle du moment magnétique.

$$I\{|3/2\rangle_f \rightarrow |1/2\rangle_e\} = I\{|-3/2\rangle_f \rightarrow |-1/2\rangle_e\} = 3(1 + \cos^2\varphi)/4$$

$$I\{|1/2\rangle_f \rightarrow |1/2\rangle_e\} = I\{|-1/2\rangle_f \rightarrow |-1/2\rangle_e\} = \sin^2\varphi$$

$$I\{|1/2\rangle_f \rightarrow |-1/2\rangle_e\} = I\{|-1/2\rangle_f \rightarrow |1/2\rangle_e\} = (1 + \cos^2\varphi)/4$$

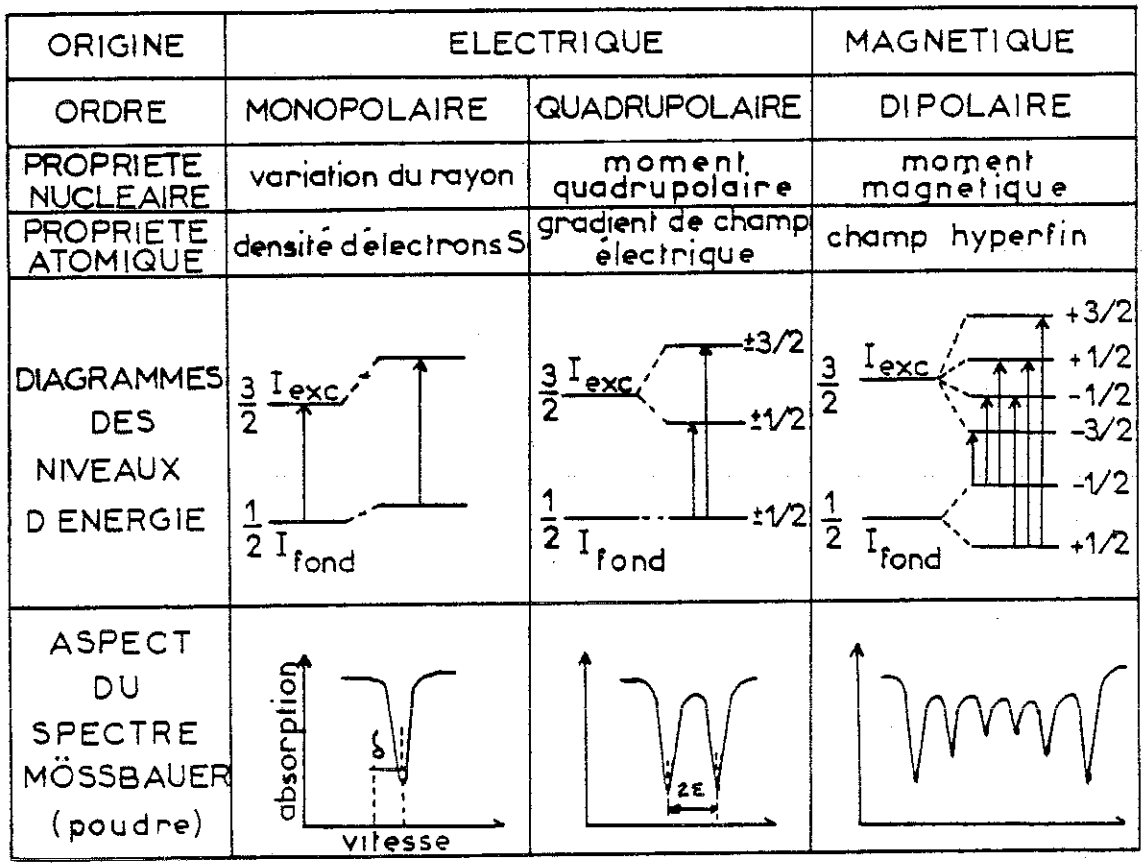


Figure 18 : Interactions hyperfines sur le noyau de ^{57}Fe et aspect du spectre Mössbauer résultant.

2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Afin d'étudier l'effet de la direction de l'aimantation sur le champ hyperfin, nous avons enregistré les spectres d'absorption Mössbauer d'un échantillon monocristallin soumis à l'application d'un champ magnétique intense parallèle à la direction de difficile aimantation. Pour corriger l'effet, sur le champ hyperfin, du champ magnétique appliqué nous avons également étudié les spectres Mössbauer lorsque le champ est appliqué dans la direction de facile aimantation. Nous avons donc utilisé deux plaquettes monocristallines d'environ 1 cm^2, l'une perpendiculaire à un axe $\vec{b}$ de facile aimantation, l'autre perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ de difficile aimantation. Le rayonnement γ et le champ magnétique appliqué sont perpendiculaires à la plaquette. Pour réduire l'absorption, l'épaisseur des plaquettes a été réduite à 50 μ par polissage.

Les différents spectres Mössbauer ont été enregistrés à 4,2 K. Une série d'expériences a été réalisée au Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. Le champ magnétique est créé par une bobine supraconductrice ; sa valeur maximum est de 48 kOe, valeur trop faible pour saturer l'aimantation dans la direction $\vec{c}$ de difficile aimantation en raison de l'importance du champ démagnétisant (16 kOe). Une deuxième série d'expériences a dû être réalisée au Service National des Champs Intenses de Grenoble. Le champ produit par une bobine de Bitter peut alors atteindre 100 kOe. Ce type de bobine refroidi par une circulation d'eau sous pression perturbe le mouvement de la source par rapport à l'échantillon. Pour s'affranchir de cet effet, une série d'amortisseurs est placée entre la bobine et le support du cryostat. La linéarité du déplacement de la source a été vérifiée en coupant la circulation d'eau. Le calibrage en vitesse est obtenu en enregistrant le spectre Mössbauer connu du fer pur.

3 - ETUDE DES SPECTRES REALISES EN CHAMP NUL

Le plan perpendiculaire à $\vec{c}$ étant un plan de facile aimantation, le champ démagnétisant fixe, pour les deux échantillons, l'aimantation dans le plan de la plaquette ; situation qui est schématisée sur la figure 19.

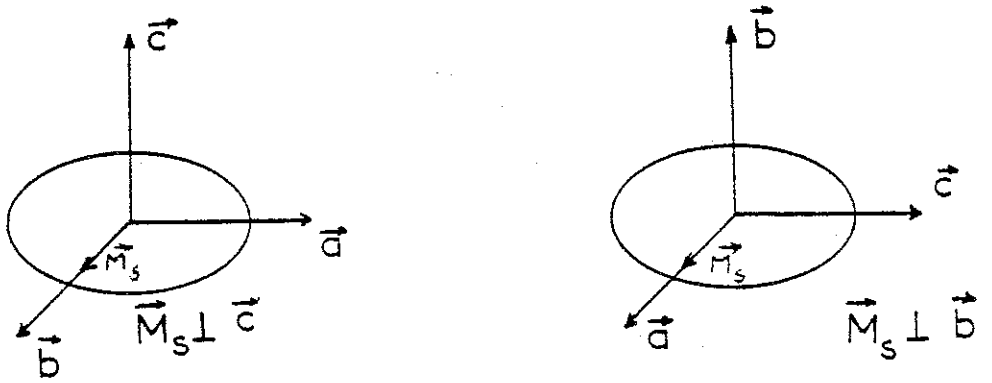


Figure 19 : Orientation des deux échantillons monocristallins et direction de l'aimantation en champ nul.

Sur les figures 20 et 21, nous avons reporté les spectres enregistrés à 4,2 K correspondant à chacune des plaquettes. Ces deux spectres sont identiques. Ils sont caractérisés par sept raies d'absorption relativement larges. En fait, ces spectres sont la superposition de plusieurs spectres à six raies correspondant aux différents sites

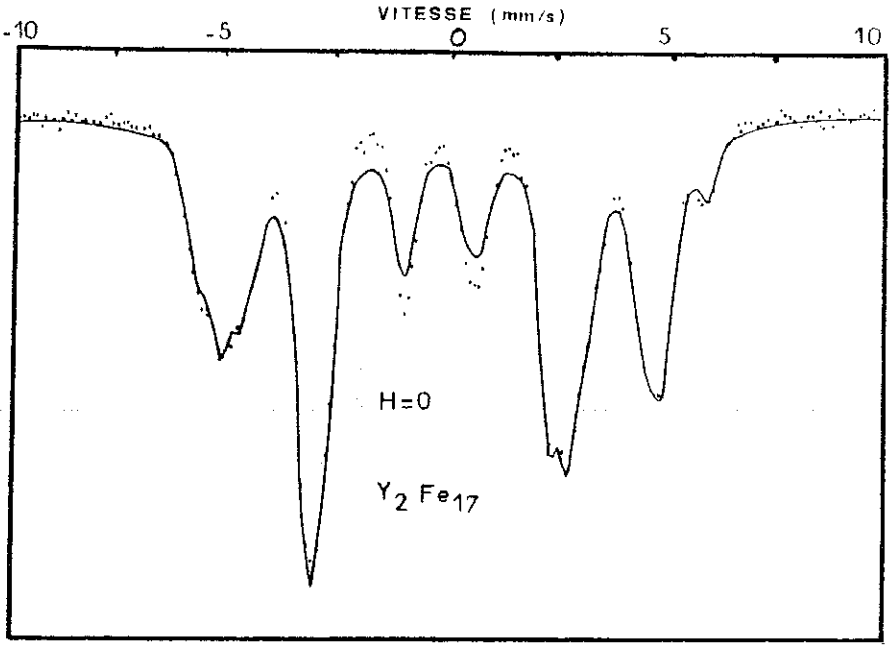


Figure 20 : Aspect du spectre Mössbauer en champ nul de la plaquette ayant l'axe $\vec{c}$ qui est perpendiculaire à sa face.

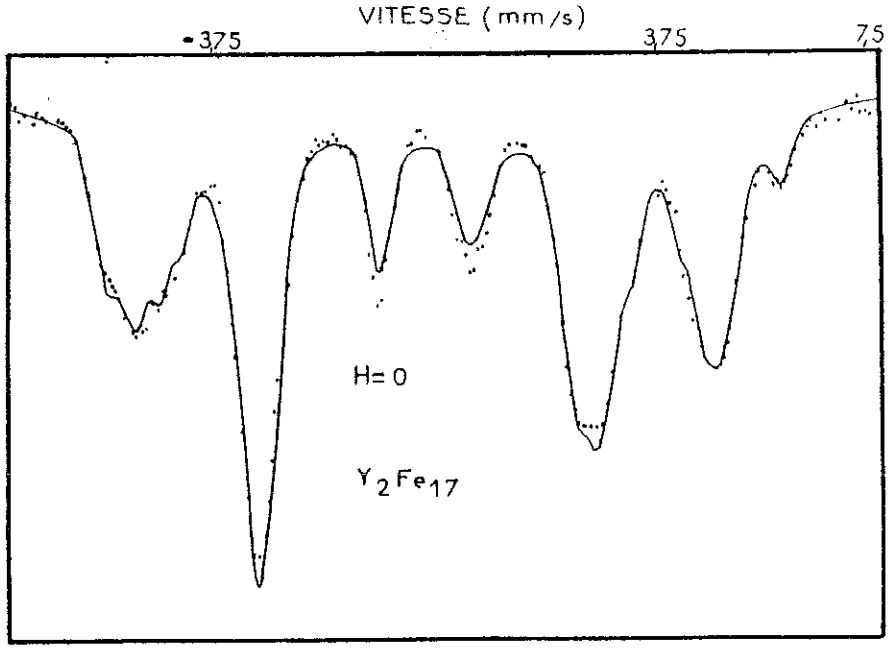


Figure 21 : Aspect du spectre Mössbauer en champ nul de la plaquette ayant un axe $\vec{b}$ perpendiculaire à sa face.

cristallographiques, puisque la direction du rayon γ est perpendiculaire à celle de l'aimantation, c'est-à-dire à celle du champ hyperfin. Comme nous l'avons déjà remarqué lors de l'analyse des résultats de neutrons polarisés, les huit sites différents peuvent être réduits à trois en raison de la similitude de leur environnement ; les atomes $Fe_1 - Fe_5$, $Fe_2 - Fe_{41} - Fe_{42}$ et $Fe_{31} - Fe_{32} - Fe_{33}$ sont regroupés respectivement Fe_I, Fe_{II}, Fe_{III}. Cependant l'aimantation étant perpendiculaire à l'axe sénaire de la structure, la symétrie magnétique est différente de la symétrie du champ électrique. Les atomes du groupe Fe_{II} comme ceux du groupe Fe_{III} doivent être alors répartis en au moins deux sous-groupes comme l'illustre la figure 22.

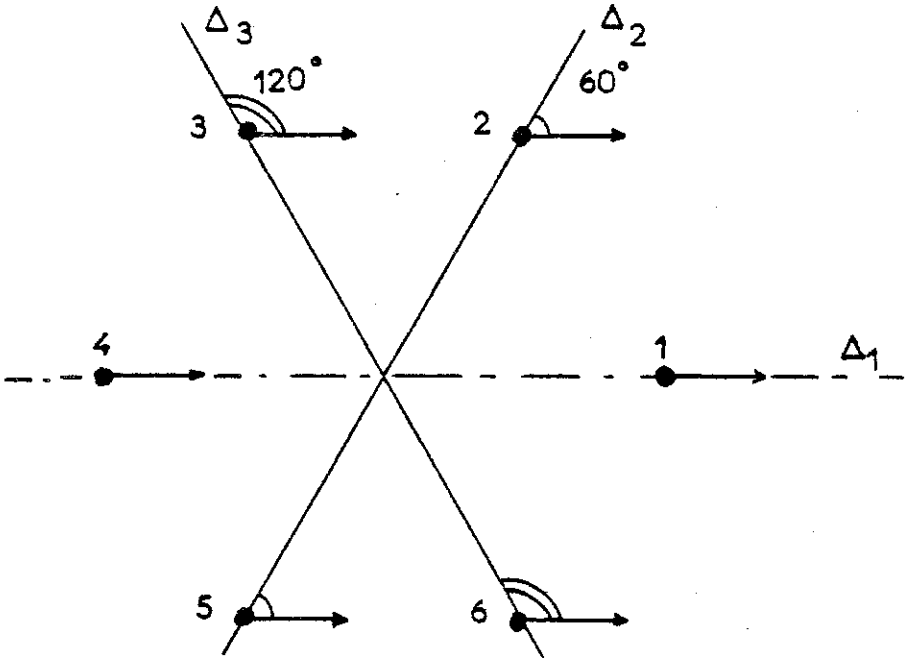


Figure 22 : A titre d'exemple, répartition des atomes du site 6g appartenant au groupe Fe_{II} en deux sous-groupes. Les directions sont les directions principales du gradient de champ électrique.

En conclusion, nous avons déconvolué les spectres expérimentaux en cinq sous-spectres de multiplicité relative 2,3 : 6 : 3 : 4 : 2, afin de tenir compte de la stoechiométrie réelle du composé. Sur le tableau 8, nous avons reporté les valeurs des paramètres hyperfins après affinement par méthode de moindres carrés des deux spectres. Elles sont en parfait accord avec les déterminations antérieures[17] effectuées sur des échantillons polycristallins. Les courbes en trait

Tableau 8 : Résultats des affinements effectués sur les spectres réalisés sur les deux plaquettes en champ nul
GA : demi largeur des raies à mi-hauteur,
DI : déplacement isomérique,
SQ : couplage quadrupolaire
H : champ hyperfin sur le noyau.

Plaquette	c ⊥ à la plaquette				b ⊥ à la plaquette			
Paramètres	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe
Fe_I	0,25	0,12	-0,16	363	0,25	0,12	-0,16	361
Fe_{II}	0,35	-0,14	0,45	312	0,36	-0,14	0,45	312
Fe_{III}	0,32	-0,01	0,27	285	0,32	-0,01	0,27	290

plein des figures 20 et 21 correspondent aux spectres calculés à partir de ces valeurs. Le champ hyperfin du groupe Fe_I, c'est-à-dire des atomes des paires de substitution, est le plus élevé, en accord avec la valeur plus élevée de l'aimantation sur ces atomes, résultat de l'étude de neutrons polarisés.

4 - ETUDE DES SPECTRES REALISES SOUS CHAMP

Sur la figure 23, nous avons représenté les spectres enregistrés lorsqu'un champ de 48, 72 et 90 kOe est appliqué parallèlement à un axe de facile aimantation. L'intensité de ces champs étant toujours supérieure au champ démagnétisant (16 kOe), l'aimantation est parallèle au champ appliqué, donc à la direction du rayonnement γ. Les raies $\Delta m = 0$ ne sont effectivement pas observées. Comme précédemment, chaque spectre a dû être déconvolué en cinq sous-spectres. Le résultat des affinements est porté dans le tableau 9. Le module du champ hyperfin décroît lorsque le champ appliqué croît. L'aimantation étant parallèle au champ appliqué, cette propriété indique que le champ hyperfin est antiparallèle à l'aimantation. La contribution négative due à l'interaction de contact est donc prépondérante. Dans les champs utilisés, l'aimantation étant saturée perpendiculairement à la plaquette, le champ démagnétisant $H_D = 4\Pi M_s$ (16 kOe à 4,2 K) est antiparallèle au

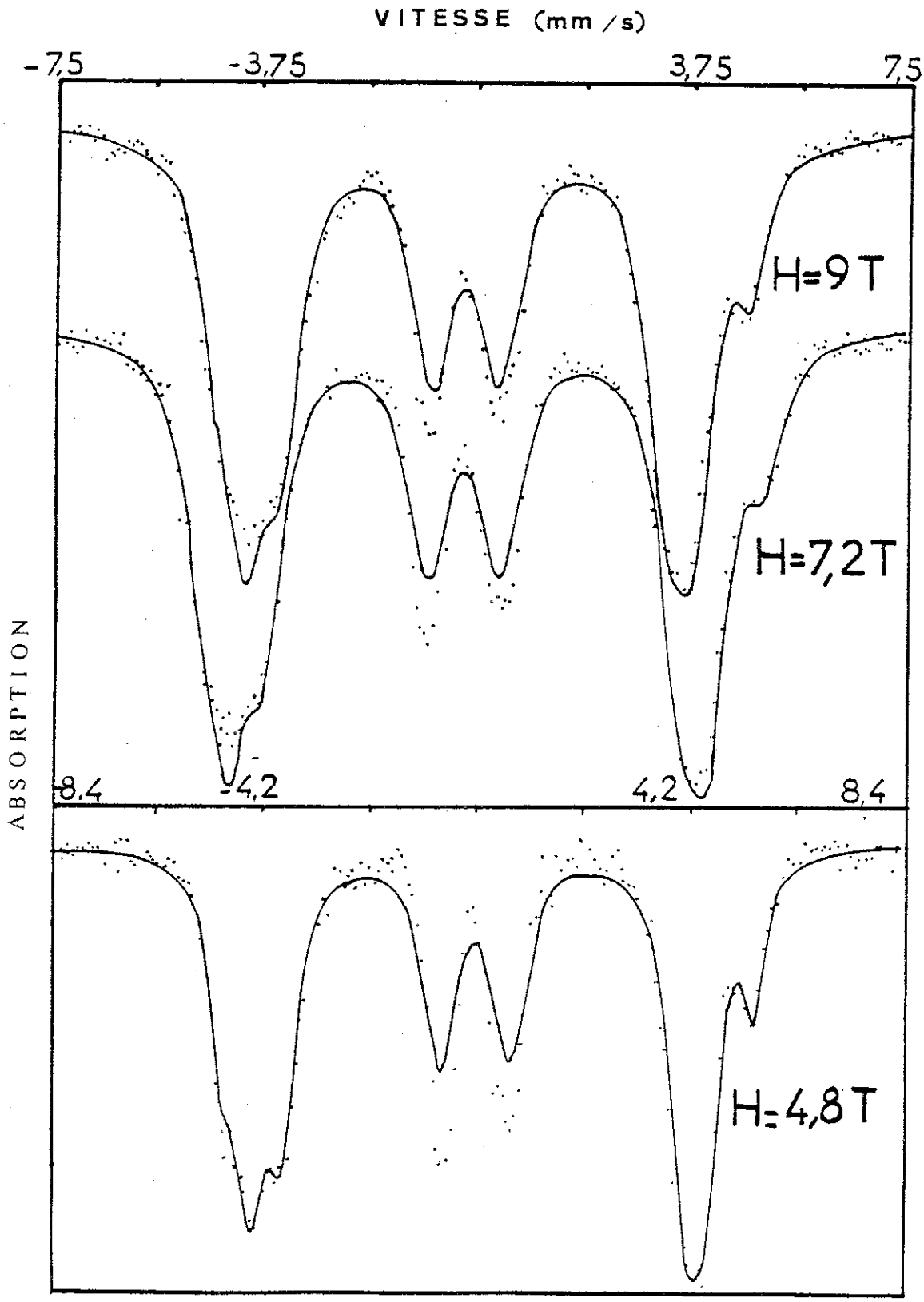


Figure 23 : Spectres Mössbauer à 4,2 K lorsqu'un champ de 48, 72, 90 kOe est appliqué parallèlement à un axe de facile aimantation.

Tableau 9 : Résultats des affinements, H // $\vec{b}$.

H kOe	48				72				90			
Paramètre	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe
Fe_I	0,23	0,12	-0,16	327	0,32	0	-0,16	308	0,32	0	-0,16	292
Fe_{III}	0,32	-0,0	0,27	245	0,38	-0,17	0,27	226	0,38	-0,17	0,27	208
Fe_{II}	0,35	-0,12	0,45	278	0,38	-0,26	0,45	261	0,38	0,26	0,45	243

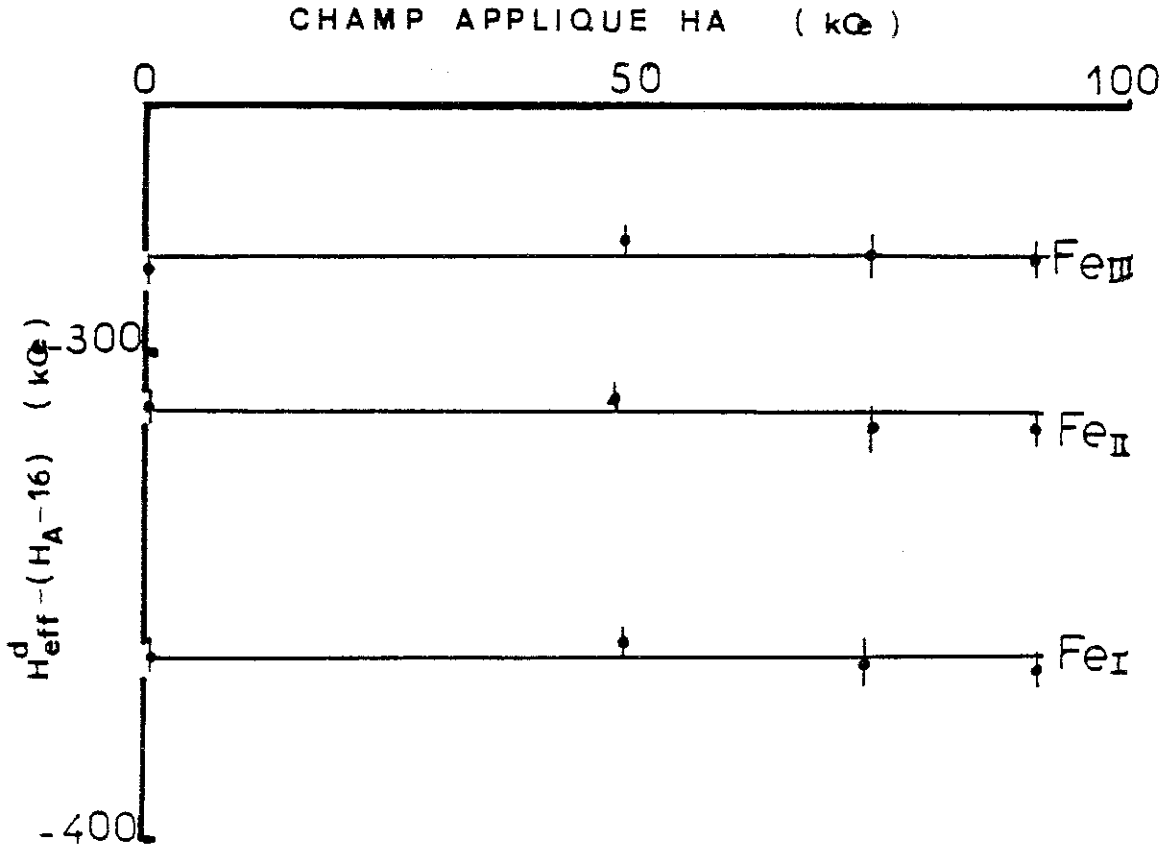


Figure 24 : Détermination du champ hyperfin intrinsèque à partir de la dépendance du champ hyperfin avec le champ appliqué.

champ appliqué. La dépendance des champs hyperfins mesurés en fonction du champ appliqué H_A doit donc être de la forme :

$$H^d_{eff} = H^0_{eff} + (H_A - 16)$$

H^0_{eff} étant le champ hyperfin intrinsèque mesuré lorsque le champ démagnétisant est négligeable.

Sur la figure 24, nous avons porté la quantité $H^d_{eff} - (H_A - 16)$ en fonction de H_A. Les ordonnées à l'origine H^0_{eff} correspondent aux valeurs des champs hyperfins que nous avons déterminés en champ nul puisque l'aimantation étant alors dans le plan de la plaquette, le champ démagnétisant est négligeable.

Sur la figure 25, nous avons tracé les spectres enregistrés sous 48, 72 et 90 kOe lorsque l'axe de difficile aimantation est parallèle au champ appliqué. Les intensités des raies $\Delta m = 0$ diminuent lorsque le champ augmente ; elles sont nulles lorsque le champ est de 90 kOe. Dans ce cas, l'aimantation est alors saturée dans la direction de difficile aimantation. Les paramètres caractérisant les trois groupes d'atomes, obtenus après affinement des spectres, sont portés dans le tableau 10. La décroissance du module du champ hyperfin sur le site f lorsque le champ croît est plus faible que précédemment.

Tableau 10 : Résultats des affinements $H \parallel \vec{c}$.

H_A (kOe)	48				72				90			
Paramètre	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe	GA mm/s	DI mm/s	SQ mm/s	H kOe
Fe_I	0,30	0	-0,16	352	0,32	0	-0,16	334	0,32	0	-0,16	318
Fe_{II}	0,35	-0,26	0,45	285	0,38	-0,26	0,45	261	0,38	-0,26	0,45	254
Fe_{III}	0,35	-0,17	0,27	245	0,38	-0,17	0,27	226	0,38	-0,17	0,27	216

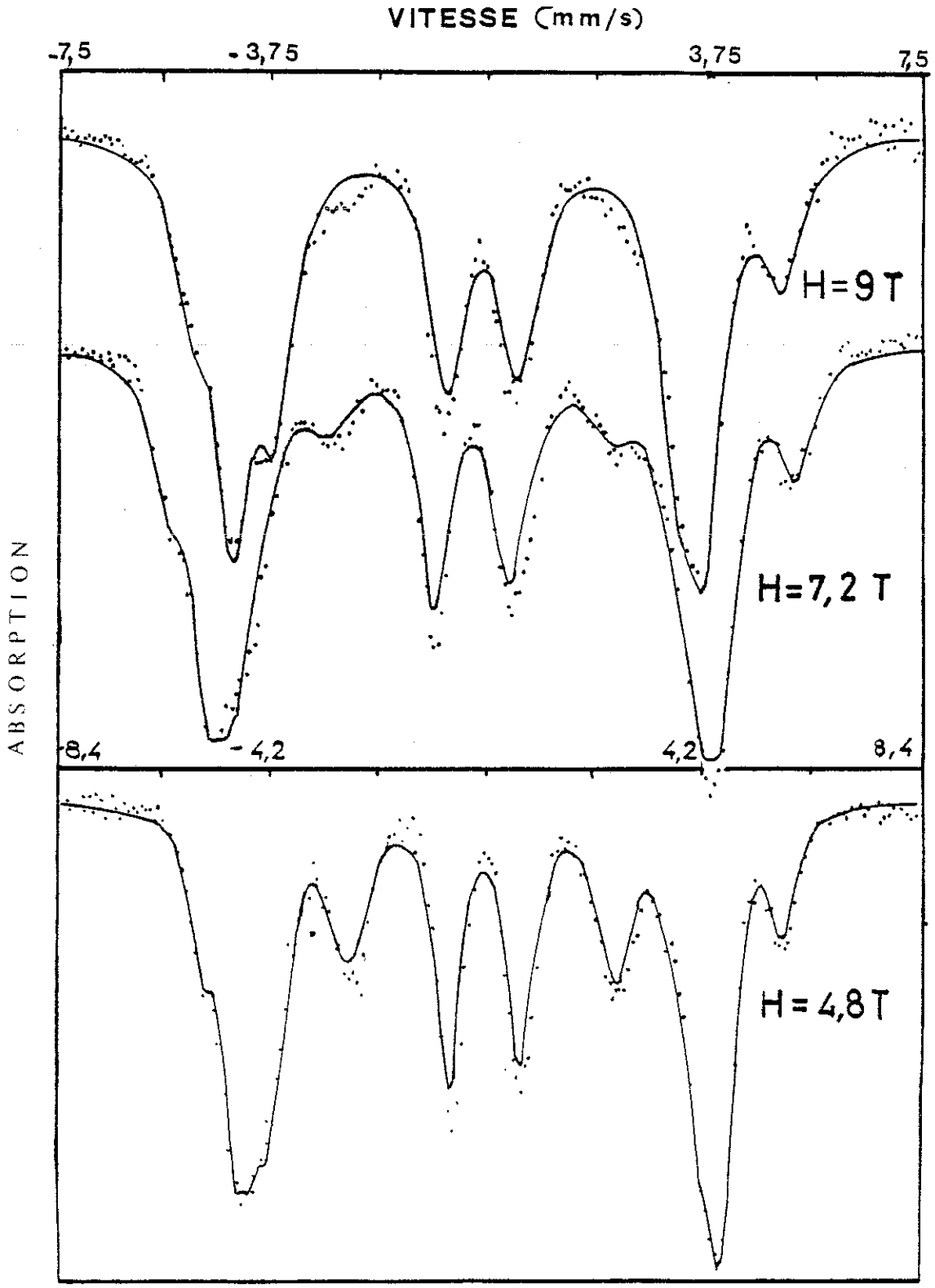


Figure 25 : Aspect du spectre Mössbauer à 4,2 K lorsqu'un champ de 48, 72, 90 kOe est appliqué parallèlement à l'axe $\vec{c}$ de difficile aimantation.

La comparaison des deux spectres réalisés sous 90 kOe lorsque le champ est appliqué parallèlement à une direction soit de facile soit de difficile aimantation met directement en évidence une anisotropie des champs hyperfins. En effet, dans ces deux expériences, l'aimantation est saturée perpendiculairement aux plaquettes, de telle sorte que le champ démagnétisant est pratiquement le même, la perturbation créée par l'anisotropie de l'aimantation n'étant que de 8 °/₀₀. L'anisotropie du champ hyperfin des atomes Fe_I correspondant aux paires de substitution atteint 26 ± 6 kOe, alors que pour les atomes Fe_{II} et Fe_{III} elle vaut respectivement 11 ± 8 kOe et 8 ± 8 kOe. Cette anisotropie des champs hyperfins ne peut pas provenir de la contribution des interactions dipolaires car un calcul de charges ponctuelles montre qu'elle serait beaucoup plus faible et de signe contraire. En fait, les valeurs plus élevées du module du champ hyperfin lorsque l'aimantation est dans une direction de difficile aimantation proviennent de la réduction des parties orbitales des moments magnétiques 3d, la contribution orbitale au champ hyperfin étant antiparallèle à la contribution due à la polarisation des spins.

En tenant compte de l'anisotropie d'origine dipolaire, l'anisotropie de la contribution orbitale au champ hyperfin atteint 30 ± 6 kOe pour les atomes Fe_I. Or dans un métal 3d, une aimantation d'origine orbitale de 1 μ_B induit une contribution au champ hyperfin de 650 kOe (Kawakami et al[18]). Aux 31 ± 6 kOe correspond donc une anisotropie de l'aimantation de 0,05 ± 0,01 μ_B par atome de Fe_I ; l'anisotropie de l'aimantation des autres étant plus faible, ce résultat est associé au caractère uniaxial de l'environnement local des atomes Fe_I qui conduit à une levée de dégénérescence plus complète des états 3d.

V - CONCLUSION

Le ferromagnétisme de "Y_2Fe_{17}" comme celui de YCo_5[14] est caractérisé par une forte anisotropie magnétocristalline. Ces deux composés sont hexagonaux ; le premier a un plan de facile aimantation, alors que le second est axial. A cette forte anisotropie est associée une anisotropie de l'aimantation de deux ordres de grandeur supérieure à celle observée dans le nickel métallique de symétrie cubique. Une étude de diffraction de neutrons polarisés a révélé qu'elle provenait principalement des atomes dont l'environnement a une symétrie axiale. Dans "Y_2Fe_{17}" l'anisotropie du champ hyperfin associée à ces sites a mis en évidence la réduction de la contribution orbitale de l'aimantation lorsque celle-ci est dans une direction de difficile aimantation. Malgré la relative imprécision des mesures, cet effet semble expliquer à lui seul l'anisotropie de l'aimantation observée. Ce résultat permet d'interpréter certaines anomalies dans la variation thermique du champ hyperfin lorsqu'une réorientation de l'aimantation est observée. Dans Tm_2Fe_{17}, par exemple, l'anisotropie du thulium s'oppose à celle du fer. Au-dessus de 72 K, l'aimantation est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ comme dans "Y_2Fe_{17}". En dessous de 72 K l'augmentation de l'anisotropie du thulium entraîne l'aimantation le long de l'axe sénaire. Au cours de la réorientation, Gubbens[19] a mis en évidence, par effet Mössbauer, une brusque croissance du champ hyperfin des atomes Fe_I alors que celui des autres varie peu (figure 26). Ce résultat est analogue à celui que nous avons observé par application d'un champ dans "Y_2Fe_{17}". A basse température l'anisotropie du Tm l'emporte, l'aimantation des atomes de fer est alignée selon l'axe sénaire, direction de difficile aimantation pour ces atomes. La contribution orbitale à cette aimantation est alors réduite comme dans "Y_2Fe_{17}" provoquant pour les atomes Fe_I l'augmentation rapide du champ hyperfin.

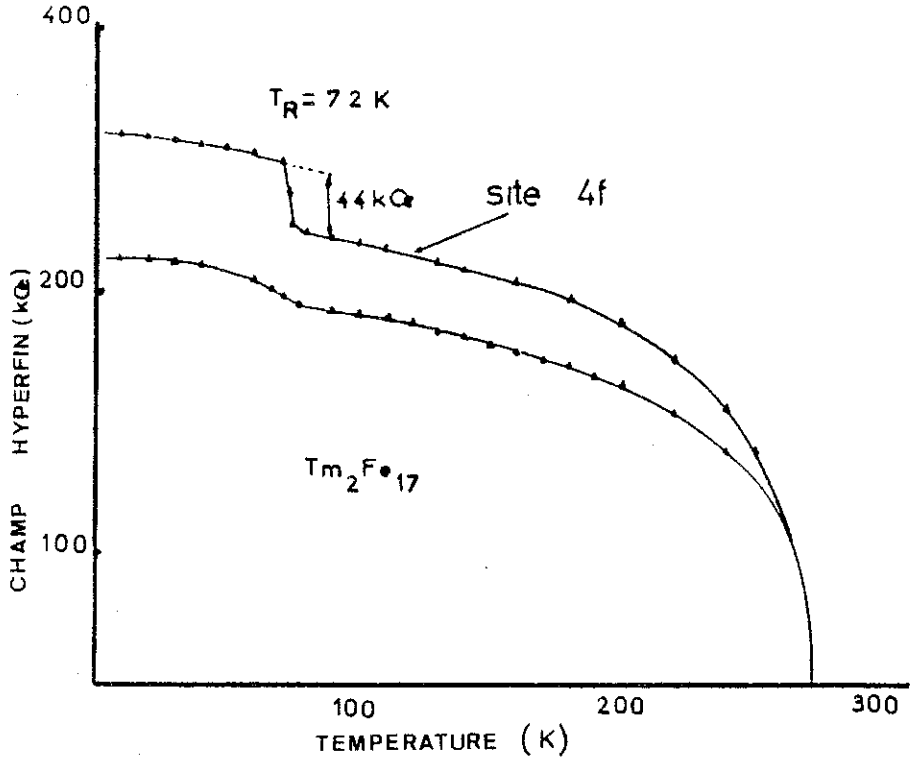


Figure 26 : Variations thermiques des champs hyperfins des atomes dans Tm_2Fe_{17} d'après Gubbens et al[19].

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE ET DES PROCESSUS D'AIMANTATION DES COMPOSES RM_3

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSÉS RM_3

Les composés RM_3 existent pour toutes les terres rares avec le nickel et le cobalt ; avec le fer ils n'existent qu'à partir du samarium[20]. A l'exception de $CeNi_3$, qui cristallise dans une structure hexagonale, tous ces composés cristallisent dans la structure rhomboédrique de type $PuNi_3$. Ces deux structures, comme celles des composés R_2M_{17}, se déduisent de la structure de type $CaCu_5$ des composés RM_5 par des substitutions ordonnées d'atomes[21]. La différence de stoechiométrie provient de la nature différente des substitutions. Comme nous l'avons déjà discuté précédemment, la structure des composés R_2M_{17} résulte du remplacement, dans la structure des composés RM_5, d'atomes R par des paires d'atomes M. Pour former les composés RM_3, ce sont des atomes M qui sont remplacés par des atomes de terres rares selon le schéma :

$$2RM_5 - M + R = 3RM_3 = R_I\ 2R_{II}\ M_I\ 2M_{II}\ 6M_{III}$$

La différence entre la structure hexagonale type $CeNi_3$ et la structure rhomboédrique type $PuNi_3$ provient simplement de l'ordre des substitutions.

Nous n'étudierons les propriétés anisotropes que des composés cristallisant dans la structure $PuNi_3$. Cette structure est représentée sur la figure 27a, son groupe d'espace est $R\bar{3}m$; les positions des atomes dans la maille sont résumées dans le tableau 11. Les atomes de terres rares sont répartis sur deux sites cristallographiques : le site R_I a un environnement d'atomes proches voisins analogue à celui des atomes de terres rares dans la structure RM_5 représentée sur la figure 27c. Les atomes du site R_{II} se trouvent placés dans les zones de substitutions. Ces zones de substitutions caractérisent l'environnement des atomes de terres rares dans les phases de Laves. En effet, la structure du composé RM_2 peut se déduire de la structure RM_5 par les mêmes substitutions que celles générant les composés RM_3. C'est seulement la fréquence de ces

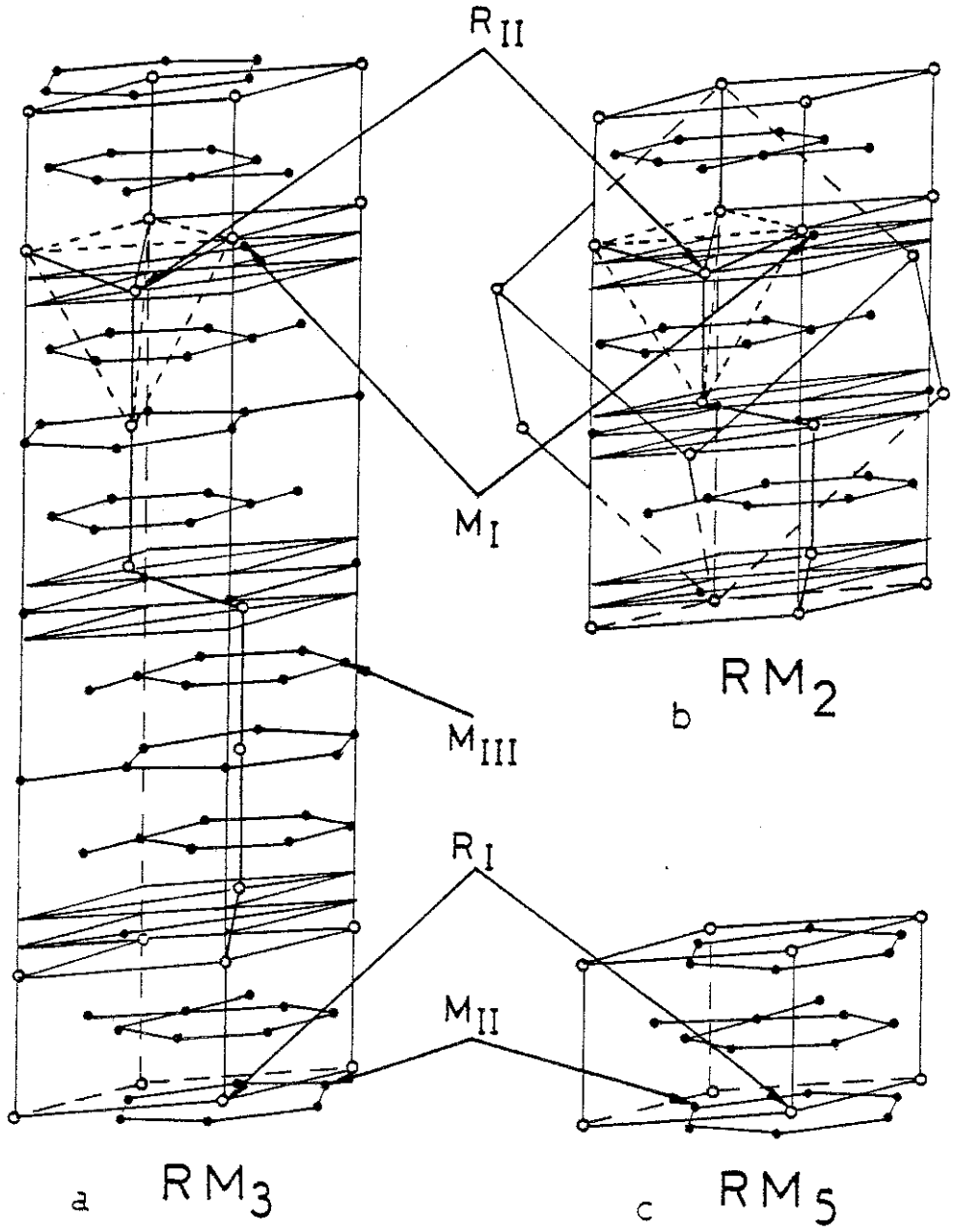


Figure 27 : a - Structure cristalline des composés RM_3 rhomboédriques.
b - Structure cristallographique des composés phase de Laves cubique RM_2.
c - Structure cristallographique des composés hexagonaux RM_5.

Tableau 11 : Position des atomes dans la maille des composés RM_3 rhomboédriques.

Atomes	Site	Positions
$3R_I$	3a	(0, 0, 0)
$6R_{II}$	6c	±(0, 0, 0) avec z = 0,141
$3M_I$	3b	$(0, 0, \frac{1}{2})$
$6M_{II}$	6c	(0, 0, z) avec z = 0,333
$18M_{III}$	18h	$\pm(x, \bar{x}, z)$; $\pm(x, 2x, z)$; $(2\bar{x}, \bar{x}, z)$ avec x = 0,509 z = 0,082

+ les translations du rhomboédre

substitutions qui est différente. Pour obtenir les phases de Laves, les substitutions ont lieu dans chaque maille de la structure RM_5 selon la relation :

$$RM_5 - M + R = 2RM_2.$$

Dans la phase de Laves cubique de type $MgCu_2$, les atomes de terres rares sont répartis sur un seul site cristallographique de symétrie cubique ($\bar{4}3m$). En raison du schéma précédent, ce site caractérise les atomes de terres rares des zones de substitutions. Sur la figure 27b, nous avons représenté la structure RM_2 de type $MgCu_2$ en mettant en évidence sa relation avec la structure RM_5 et les substitutions. La symétrie cubique locale des atomes de terres rares est mise en évidence sur l'un d'entre eux par l'environnement tétraédrique des atomes R proches voisins. En conséquence la symétrie du site R_{II} dans les composés RM_3 peut être considérée comme cubique de forme. En particulier, le tétraèdre formé par les quatre terres rares proches voisines est allongé parallèlement à l'axe $\bar{3}$ de la structure. Sur la figure 28, nous avons représenté l'évolution de ce tétraèdre lorsque l'on passe de la structure $GdCo_2$ à la structure $GdCo_3$. Les atomes de transition sont répartis sur trois sites, dont deux, M_I et M_{II}, ont une symétrie axiale. Les atomes M_I sont situés

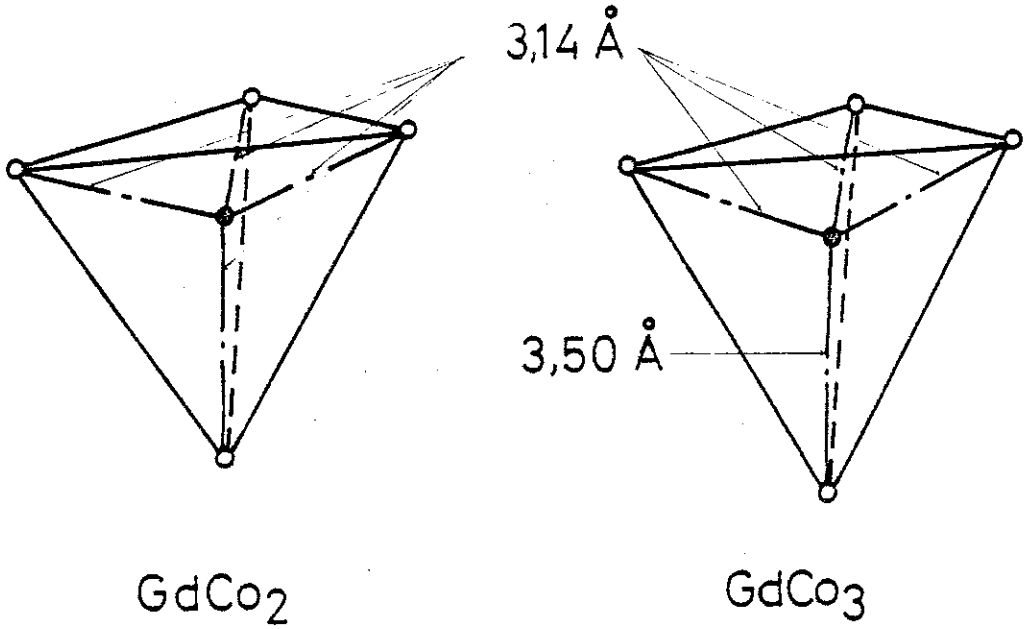


Figure 28 : Représentation de l'environnement tétraédrique entourant un atome de gadolinium d'une zone de substitutions dans $GdCo_2$ et $GdCo_3$.

dans la zone de substitutions et ont le même environnement que les atomes M des phases de Laves. Les atomes M_{II} sont analogues aux atomes M des couches de la structure RM_5 contenant les atomes R.

Les échantillons monocristallins des composés RM_3 ont généralement été obtenus par la méthode dite de Czochralski. Seul le monocristal du composé YCo_3 a été préparé par la méthode de Bridgman dans des conditions analogues à celles utilisées pour préparer le monocristal de "Y_2Fe_{17}" et décrites dans la première partie. Dans le four de type Czochralski utilisé, l'alliage est fondu par induction dans un creuset froid analogue à celui précédemment décrit. Le cristal est préparé par tirage à partir du bain fondu. L'amorce de la croissance est obtenue en amenant un germe ou une aiguille polycristalline en contact avec

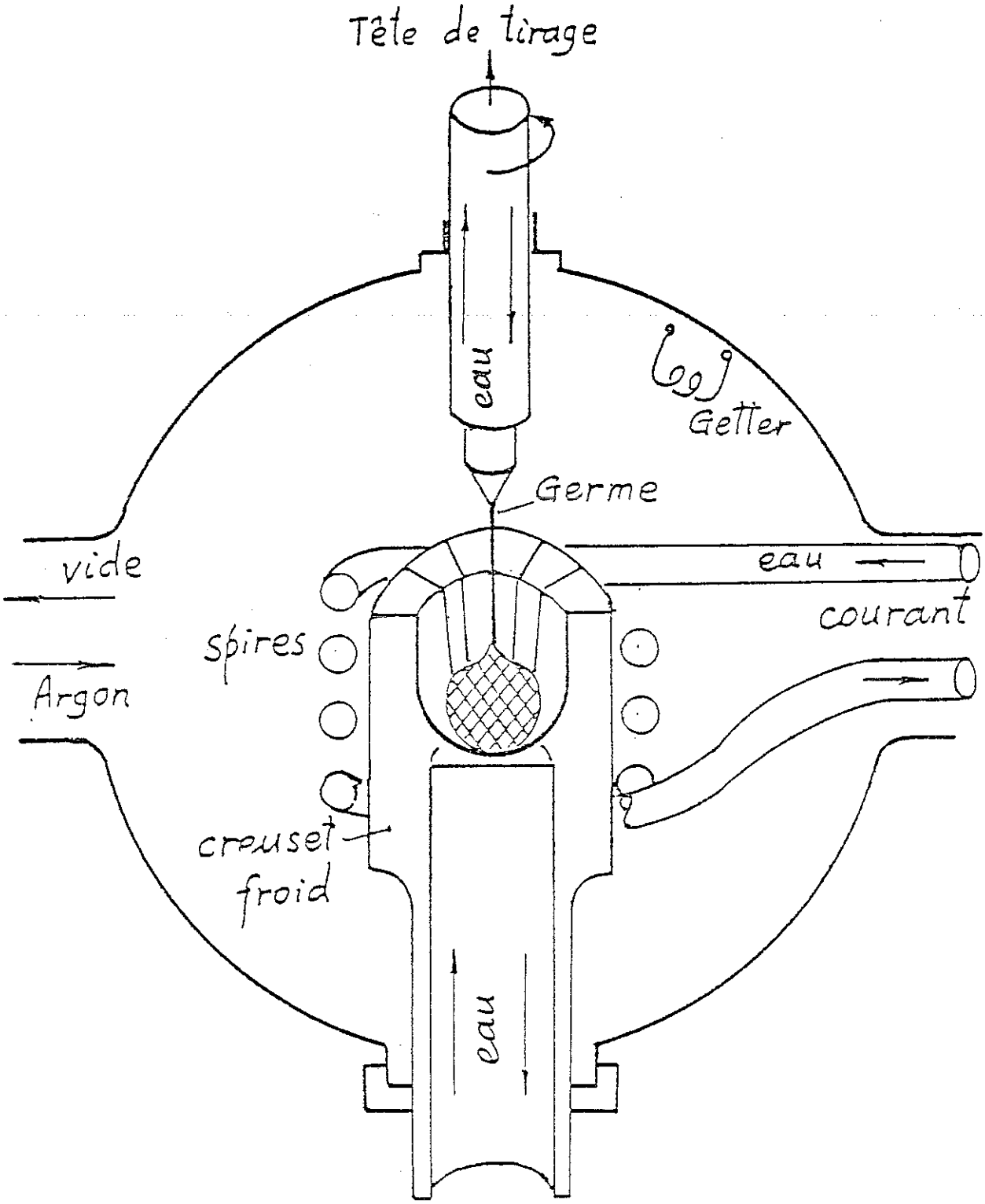


Figure 29 : Schéma de principe du four à induction "Czochralski".

le bain. Une direction de croissance est imposée au cristal par la symétrie axiale du gradient de température qui est assurée par le dispositif de tirage. La rotation du cristal en cours de formation assure une meilleure homogénéité du bain. L'installation est schématisée sur la figure 29. Lorsque la fusion du composé est congruente ($ErCo_3$), les constituants de l'alliage de départ sont en proportion stoechiométrique. Les autres composés étudiés : YFe_3, YNi_3, YCo_3, $GdCo_3$, $ErNi_3$ et $ErFe_3$ ont une fusion non congruente : ils se transforment avant la fusion en une ou plusieurs phases voisines. Pour permettre la formation du cristal directement à partir du liquide la composition de l'alliage de départ n'est plus stoechiométrique ; elle est choisie en fonction du diagramme de phases.

II - ANISOTROPIE DE L'AIMANTATION 3D DANS LES COMPOSÉS YM_3

Comme pour le composé "Y_2Fe_{17}" les propriétés anisotropes des composés YM_3 ont été étudiées par des mesures d'aimantation effectuées sur monocristaux par application de champs magnétiques intenses pouvant atteindre 150 kOe. Le détail de la méthode expérimentale a été exposé au Chapitre II de la première partie.

1 - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DE YFe_3

YFe_3 est ferromagnétique ; sa température de Curie est de 569 K[22]. Nous avons étudié les variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ appliqué selon les trois directions principales de symétrie $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ correspondant respectivement aux directions |100|, |120| et |001| de la maille hexagonale. Les mesures ont été effectuées entre 4,2 K et la température ambiante. A titre d'exemple, les variations mesurées à 4,2 K, 100 K, 200 K et 300 K sont portées sur la figure 30. Les mêmes variations sont observées dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation. Lorsque le champ est appliqué suivant une direction de ce plan, on détermine un champ démagnétisant qui atteint 3 kOe. Pour les champs plus intenses que ce champ démagnétisant, la variation de l'aimantation est faible et linéaire avec le champ ; la susceptibilité superposée vaut $\chi_o = 7,5.10^{-8}$ μ_B/Fe.Oe à 4,2 K. L'aimantation spontanée déduite par extrapolation en champ interne nul vaut, à 4,2 K, 1,67 μ_B/Fe.

Les variations thermiques de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité superposée sont présentées sur la figure 31. La variation thermique de l'aimantation spontanée est comparée à celle correspondant à un magnétisme localisé calculé dans un modèle de champ moléculaire avec un spin 1/2 et à celle correspondant à un magnétisme itinérant calculé dans le modèle de Stoner[23].

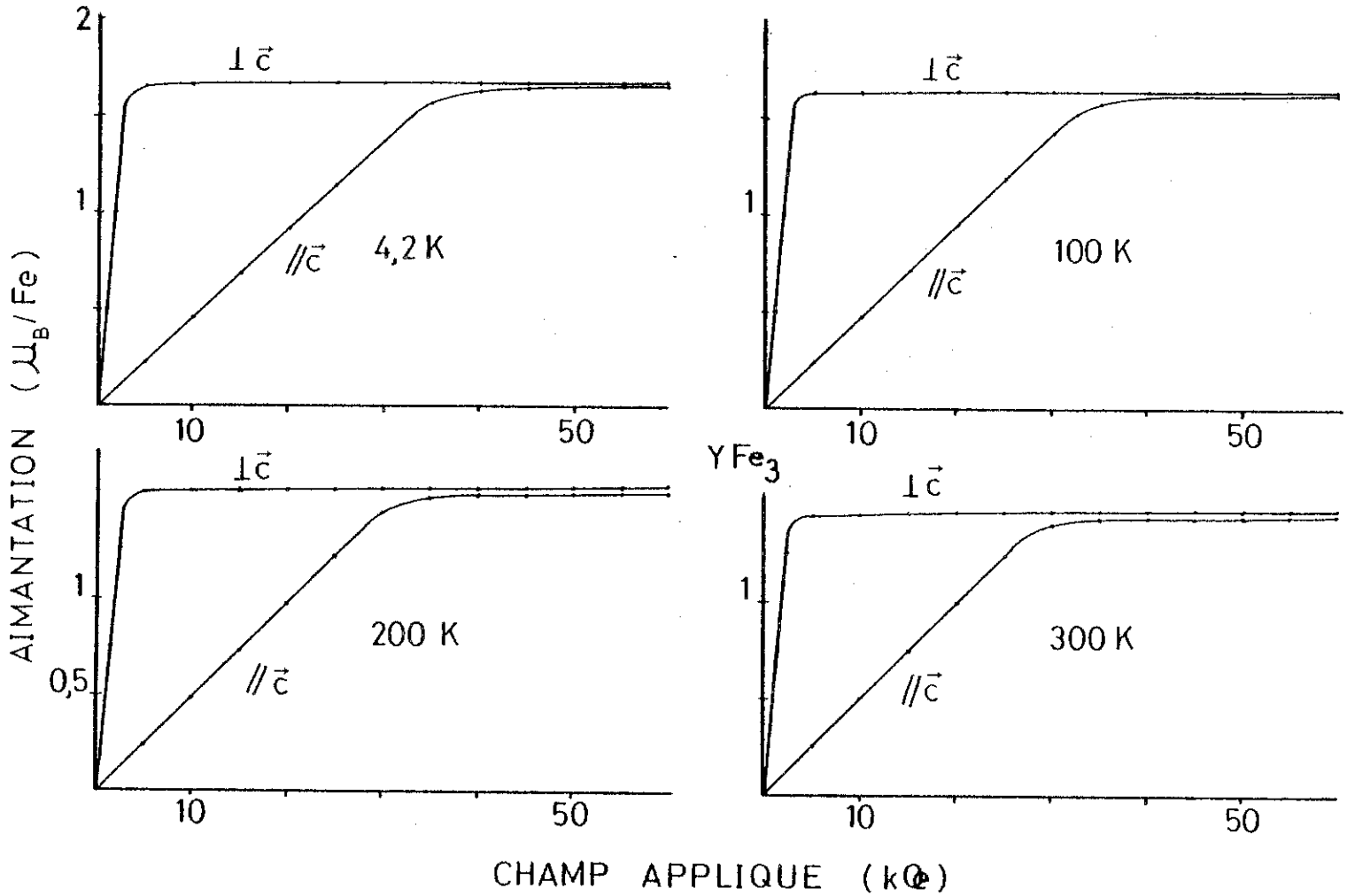


Figure 30 : YFe_3 : Variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K, 100 K, 200 K et 300 K lorsque le champ est appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

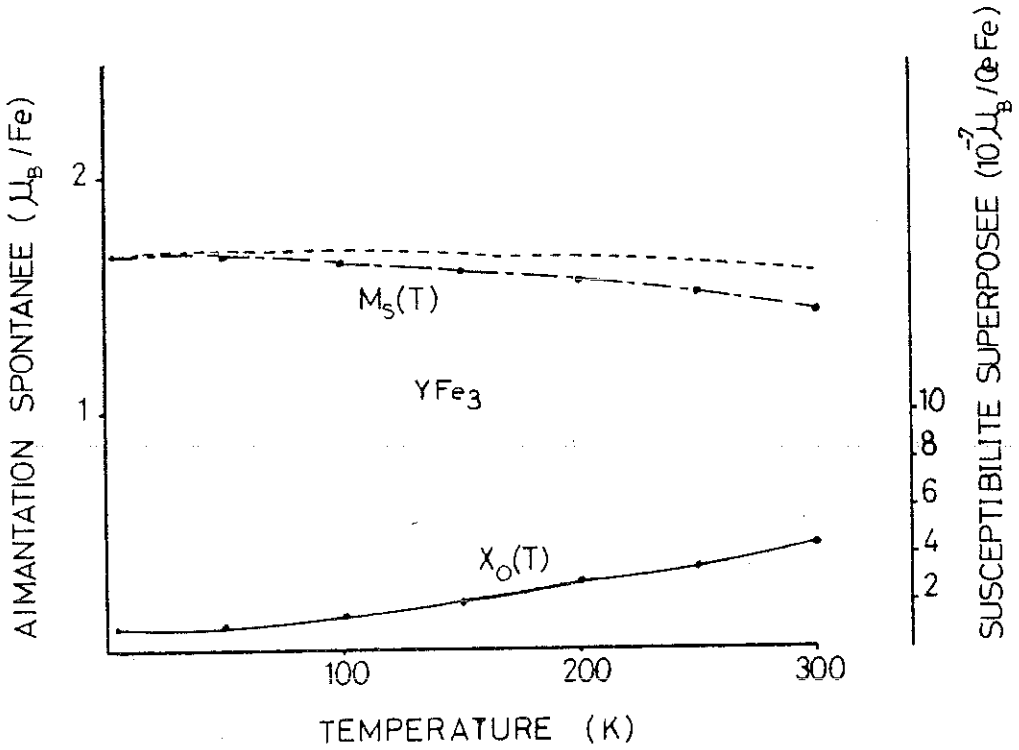


Figure 31 : YFe_3 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité : • : expérimentales,
— — — : calculées dans un modèle localisé,
— · — : calculées dans un modèle itinérant.

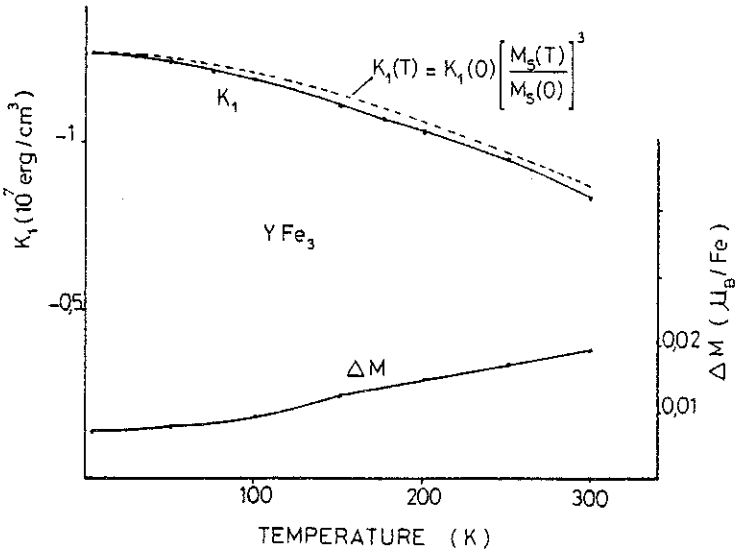


Figure 32 : YFe_3 : Variations thermiques de la constante d'anisotropie K_1 et de l'anisotropie de l'aimantation ΔM.

Lorsque le champ est appliqué selon $\vec{c}$, direction de difficile aimantation, l'aimantation croît d'abord linéairement avec le champ et tend à se saturer vers une valeur inférieure à celle mesurée suivant une direction de facile aimantation. Ce résultat, analogue à celui observé dans Y_2Fe_{17}, met en évidence une anisotropie de l'aimantation des atomes de fer atteignant 0,4 % à 4,2 K ; à cette température, la constante d'anisotropie K_1 vaut $-1,3 \pm 0,1\ 10^7$ erg/cm^3. Les variations thermiques de l'anisotropie de l'aimantation ΔM et de la constante d'anisotropie K_1 sont portées sur la figure 32. La variation thermique de la constante K_1 varie pratiquement comme la puissance trois de l'aimantation réduite, en accord avec la loi de Callen et Callen pour un magnétisme localisé.

2 - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DE YNi_3

Pour préciser les conditions d'apparition du magnétisme dans les alliages Y-Ni une étude approfondie des propriétés magnétiques des différents composés de ce système avait été précédemment effectuée au laboratoire[24]. L'étude des propriétés magnétostatiques d'un échantillon polycristalin YNi_3 a mis en évidence un comportement de faible ferromagnétisme itinérant. Une étude de diffraction de neutrons polarisés sur un monocristal de ce composé a montré que l'aimantation est essentiellement localisée sur les atomes de nickel en raison du caractère antiliant des états magnétiques de la bande 3d presque pleine[25]. Nous avons entrepris l'étude des propriétés anisotropes du monocristal de YNi_3 étudié par diffraction neutronique. Sur la figure 33, à titre d'exemple, nous avons porté les variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K, 10 K, 20 K et 30 K en fonction du champ appliqué suivant les trois directions principales de symétrie $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation. Lorsque le champ est appliqué suivant une direction de ce plan, en raison de la faiblesse de l'aimantation spontanée, les effets du champ démagnétisant sont négligeables devant les effets dus aux imperfections du cristal. Une forte susceptibilité est superposée à l'aimantation spontanée même à basse température. Cette propriété est caractéristique du faible ferromagnétisme itinérant. L'aimantation spontanée et la susceptibilité superposée en champ nul ont été déterminées à partir des tracés d'Arrott reportés sur la figure 34. La température de Curie du cristal étudié est de 31 K, en bon accord avec la température de Curie précédemment déterminée sur un échantillon polycristallin[24]. A 4,2 K, l'aimantation spontanée M_s et la suscepti-

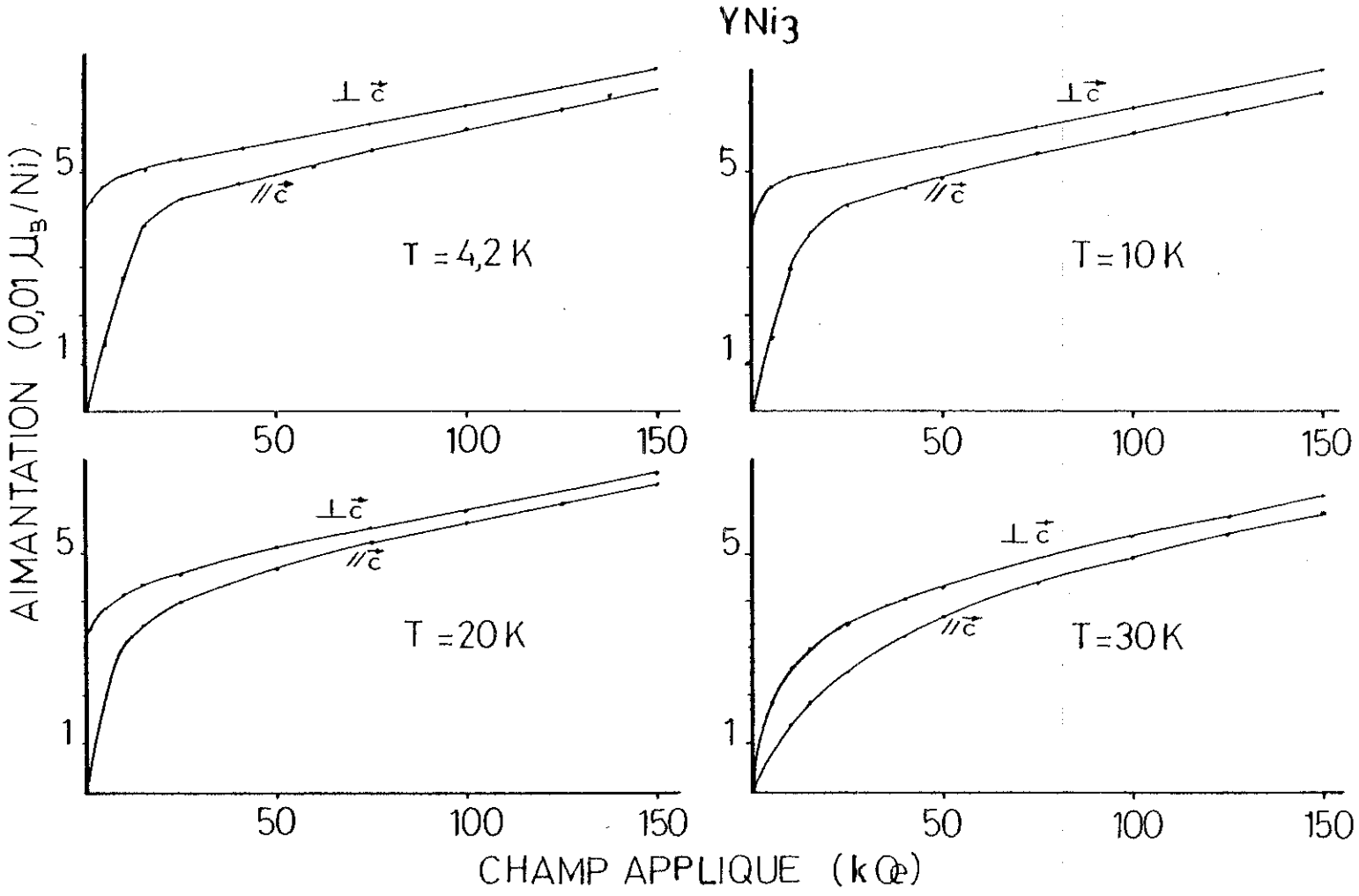


Figure 33 : YNi_3 : Variation isotherme de l'aimantation à 4,2, 10, 20 et 30 K lorsque le champ est appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

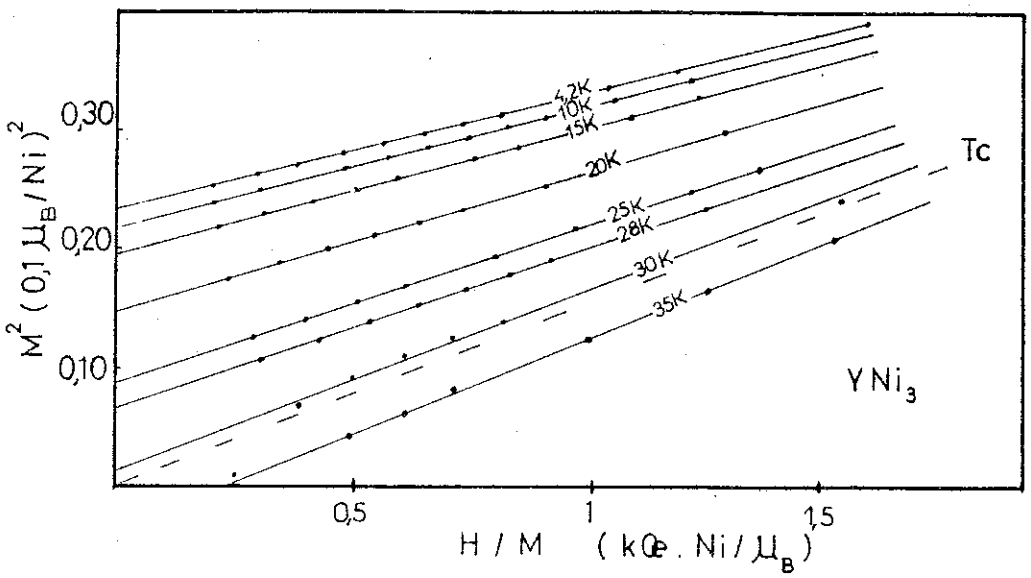


Figure 34 : YNi_3 : Tracés d'Arrott lorsque le champ est appliqué suivant une direction du plan de facile aimantation.

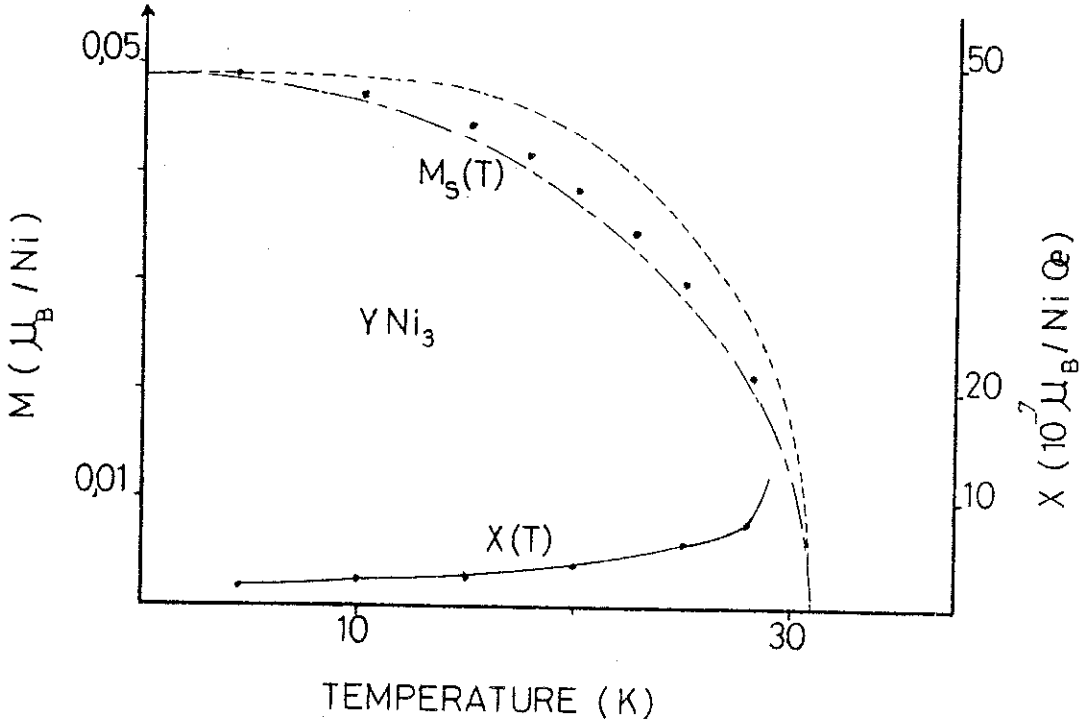


Figure 35 : YNi_3 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité superposée : • : expérimentales ;
– – – –: calculées dans un modèle localisé ;
—·— : calculées dans un modèle itinérant.

bilité superposée χ_o valent respectivement 0,049 μ_B/Ni et $1,7.10^{-7}$ μ_B/Ni.Oe. Leurs variations thermiques $M_s(T)$ et $\chi_o(T)$ sont représentées sur la figure 35 où la variation de l'aimantation spontanée est comparée à celle calculée dans un modèle de moment localisé et dans un modèle de magnétisme itinérant. Cette dernière est en très bon accord avec la variation expérimentale.

Lorsque le champ est appliqué parallèlement à $\vec{c}$, axe de difficile aimantation, l'aimantation varie d'abord linéairement avec le champ avec une pente beaucoup plus faible que la pente de champ démagnétisant. En champ fort, l'aimantation tend à se saturer bien qu'une forte susceptibilité analogue à celle observée dans la direction de facile aimantation persiste. Cependant les valeurs des aimantations atteintes sont toujours inférieures à celles mesurées dans le plan de facile aimantation. Ce comportement met en évidence une forte anisotropie relative de l'aimantation ; elle atteint 8,1 % à 4,2 K. La constante d'anisotropie K_1 est alors de $-2,3 \pm 0,1\ 10^4$ erg/cm^3. Les variations thermiques de l'anisotropie de l'aimantation ΔM et de la constante d'anisotropie K_1 sont portées sur la figure 36. Sur cette figure la variation thermique de K_1 est comparée à celle déduite de la loi de Callen et Callen.

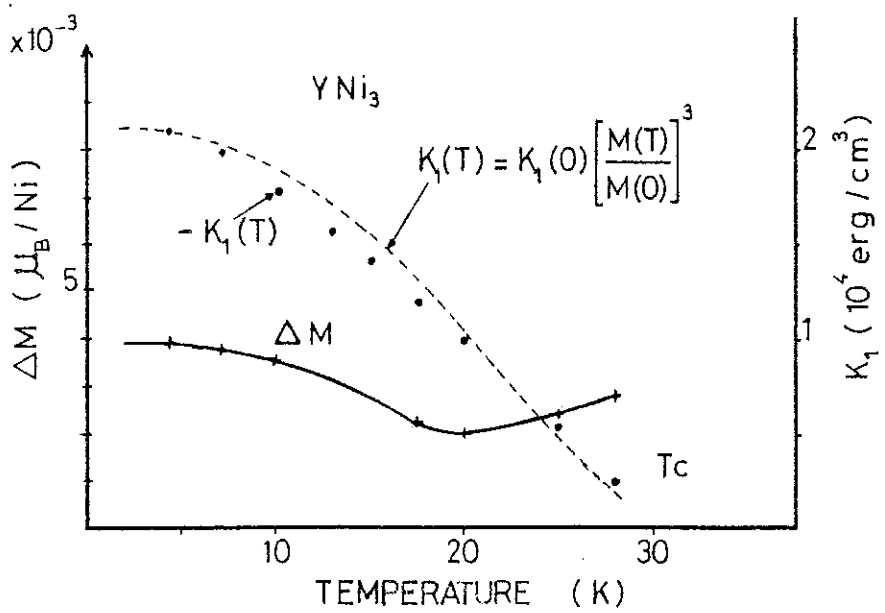


Figure 36 : YNi_3 : Variations thermiques de la constante K_1 et de l'anisotropie de l'aimantation ΔM.

3 - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES DE YCo_3

La détermination des moments magnétiques associés aux différents sites de cobalt a été précédemment effectuée par diffraction de neutrons polarisés par un monocristal[26]. Les moments dépendent fortement de l'environnement et valent respectivement 0,73, 0,94, 0,47 μ_B sur les sites 3b, 6c et 18h. Le monocristal avait été préparé par la méthode de Bridgman dans une installation analogue à celle décrite dans la première partie. Nous avons utilisé ce cristal pour étudier les propriétés anisotropes de YCo_3. Sur la figure 37 nous avons représenté à titre d'exemple les variations isothermes de l'aimantation à 4,2, 62, 140 et 300 K en fonction du champ appliqué suivant les trois directions principales $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. L'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation. Le champ démagnétisant, lorsque le champ est appliqué suivant cette direction, atteint 2 kOe. En champ fort, une forte susceptibilité se superpose à l'aimantation spontanée, même aux basses températures. Les tracés d'Arrott (figure 38) sont, à toutes températures, des droites. La température de Curie, qui correspond à la droite passant par l'origine, est de 264 K. Cette température est inférieure à la température de Curie de 310 K déterminée sur un échantillon polycristallin[27]. Cette différence provient du fait que le monocristal avait été préparé à partir d'un alliage enrichi en yttrium afin de s'affranchir de la réaction péritectique associée à la formation du composé YCo_3 stoechiométrique. Les variations thermiques de l'aimantation spontanée $M_s(T)$ et de la susceptibilité superposée $\chi_o(T)$ déduites des tracés d'Arrott sont portées sur la figure 39. L'aimantation spontanée n'a pas la variation thermique monotone caractéristique d'un simple ferromagnétique. Cette variation est cependant comparée à celle calculée respectivement dans un modèle de magnétisme localisé et itinérant.

La variation de l'aimantation lorsque le champ est appliqué dans une direction du plan perpendiculaire à $\vec{c}$, plan de difficile aimantation, met en évidence une anisotropie de l'aimantation du cobalt qui vaut 8,6 % à 4,2 K ; à cette température, la constante d'anisotropie K_1 est de $1,3 \pm 0,1\ 10^7$ erg/cm^3. Les variations thermiques de l'anisotropie de l'aimantation ΔM et de la constante d'anisotropie sont portées sur la figure 40. La variation de $K_1(T)$ est comparée à celle prévue par la loi de Callen et Callen.

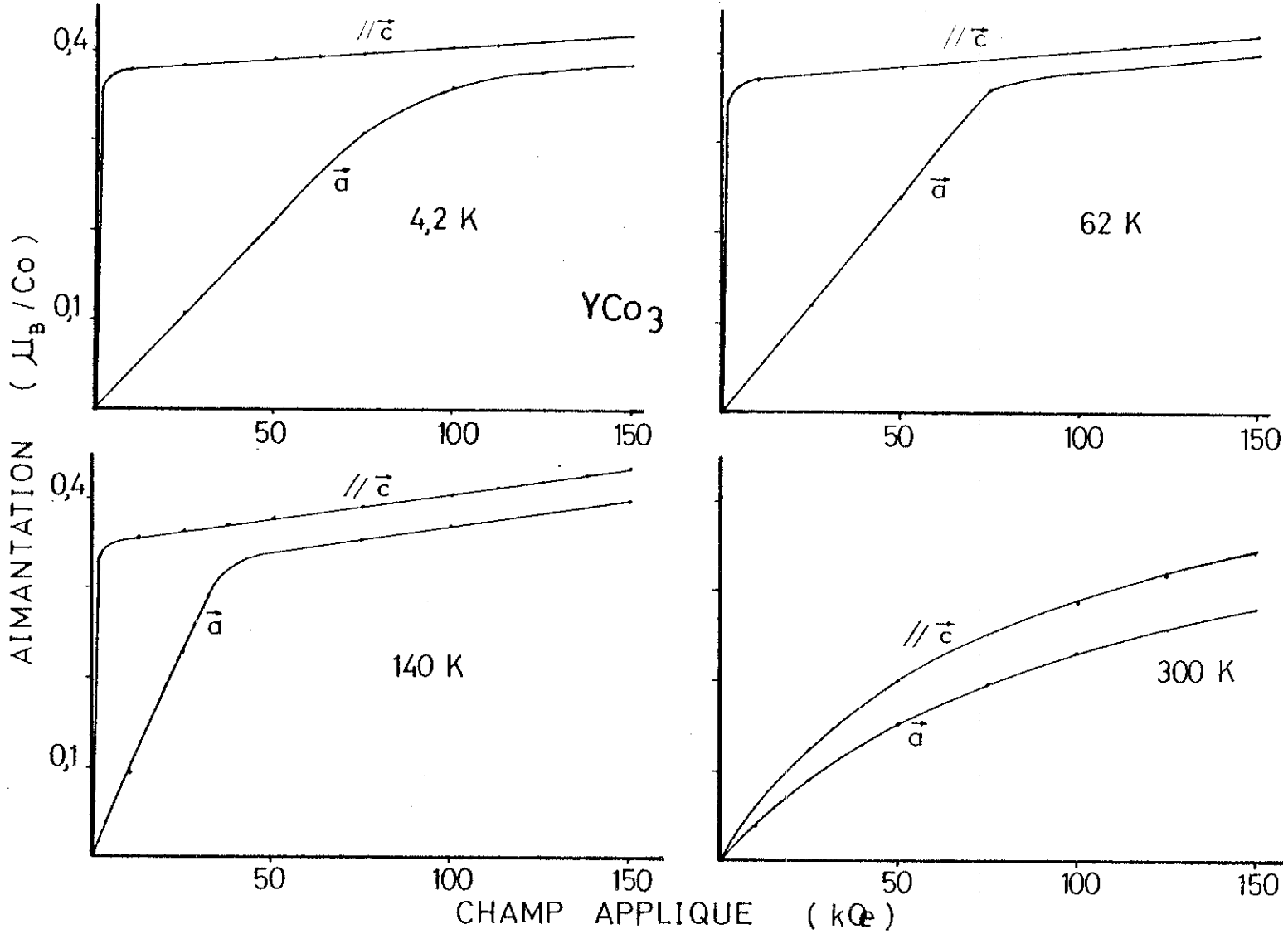


Figure 37 : YCo_3 : Variation de l'aimantation avec le champ appliqué perpendiculairement et parallèlement à l'axe $\vec{c}$ à 4,2, 62, 140 et 300 K.

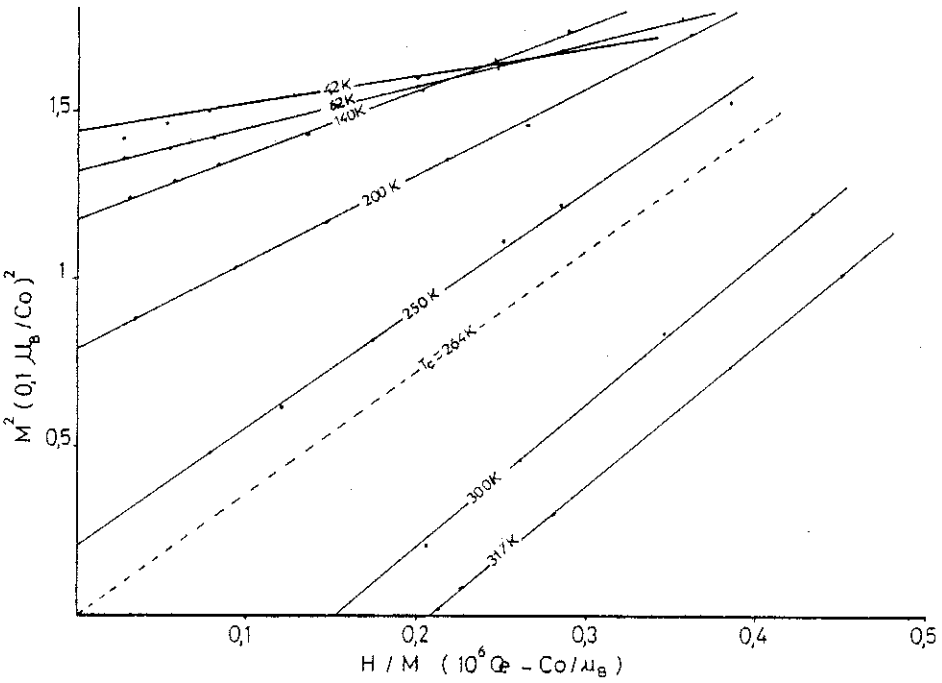


Figure 38 : YCo_3 : Tracés d'Arrott lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe $\vec{c}$.

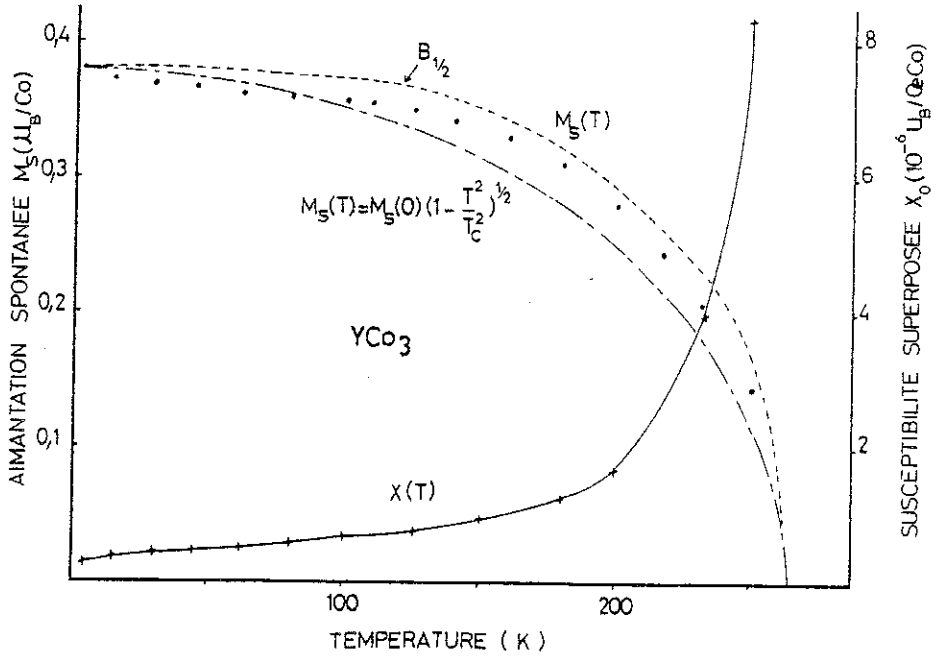


Figure 39 : YCo_3 : Variations thermiques de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité superposée : • : expérimentales,
— — — —: calculées dans un modèle localisé,
——-——: calculées dans un modèle itinérant.

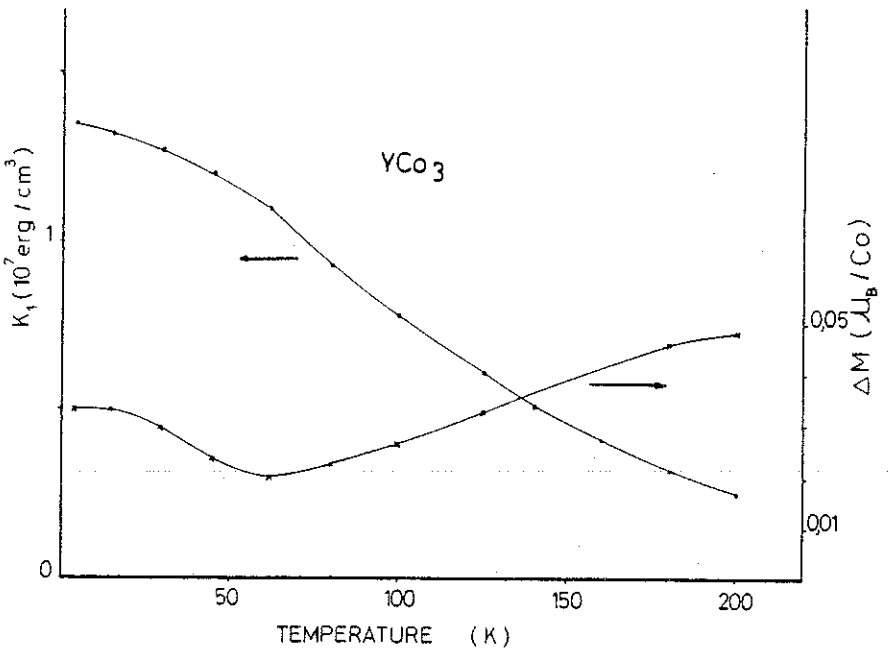


Figure 40 : YCo_3 : Variations de la constante K_1 et de l'anisotropie de l'aimantation ΔM.

4 - DISCUSSION

Dans les composés YM_3, quel que soit le métal de transition allié, nous avons mis en évidence une anisotropie de l'aimantation 3d supérieure de deux ordres de grandeur à celle précédemment mesurée dans les métaux 3d. Cette forte anisotropie de l'aimantation est comme dans "Y_2Fe_{17}" associée à une forte anisotropie magnétocristalline. Dans ces composés à symétrie uniaxiale, il existe une contribution orbitale à l'aimantation induite par le couplage spin-orbite. En fait, ce couplage spin-orbite lève la dégénérescence des états proches du niveau de Fermi entraînant une redistribution des électrons. En raison des effets anisotropes de ce couplage spin-orbite, il résulte une variation de la structure de bande avec la direction de l'aimantation donnant lieu à une anisotropie de l'aimantation. A cette anisotropie de l'aimantation intrinsèque se superpose une anisotropie de l'aimantation d'origine thermique. Dans la direction de facile aimantation, le désordre thermique des moments est réduit par l'anisotropie magnétocristalline. Il en résulte une valeur plus élevée de l'aimantation que dans la direction de difficile aimantation. C'est cette contribution thermique qui est à l'origine de l'augmentation avec la température de l'anisotropie de l'aimantation dans YFe_3 comme dans "Y_2Fe_{17}". Dans le cas d'un faible ferromagnétisme itinérant,

l'aimantation spontanée décroît avec la température en raison des excitations individuelles qui, en réduisant l'aimantation, réduisent le décalage entre les deux demi-bandes. Cette diminution affecte également la partie intrinsèque de l'anisotropie de l'aimantation et permet de rendre compte du minimum observé dans la variation thermique de l'anisotropie de l'aimantation dans YNi_3 et YCo_3.

La variation thermique particulière de l'aimantation spontanée de YCo_3 est à rapprocher de celle de $ThCo_5$[28]. Dans ces deux matériaux, les atomes de cobalt sont proches de l'apparition du magnétisme de bande. Selon l'environnement, certains atomes de cobalt sont soit paramagnétiques de Pauli soit ferromagnétiques. C'est la variation thermique de la susceptibilité des atomes paramagnétiques qui, sous l'action du champ d'échange agissant sur ces atomes, conduit à des variations thermiques de l'aimantation spontanée inhabituelles. Sur ces matériaux proches des conditions d'apparition du magnétisme, le couplage spin-orbite peut non seulement induire une contribution orbitale à l'aimantation mais aussi augmenter la contribution de spin en modificant le décalage des deux sous-bandes. Cet effet est particulièrement important dans $ThCo_5$ où une anisotropie de l'aimantation atteignant 17 % a été observée[29].

III - PROCESSUS D'AIMANTATION DU COMPOSÉ $GdCo_3$

Le composé $GdCo_3$ est ferrimagnétique[30] ; l'aimantation des atomes de gadolinium est antiparallèle à celle des atomes de cobalt. La température de Curie est de 612 K. Le gadolinium étant dans un état S a une anisotropie magnétocristalline négligeable, alors que celle des atomes de cobalt est forte.

Sur la figure 41, nous avons représenté les variations thermiques de l'aimantation mesurées à 4,2 K, lorsque le champ est appliqué selon les trois directions principales de symétrie $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. L'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation, le champ démagnétisant atteint 3 kOe. L'aimantation spontanée mesurée suivant cette direction vaut 3,02 $\mu_B/GdCo_3$. Le moment magnétique par atome de cobalt déduit en attribuant un moment de 7 μ_B à chaque atome de gadolinium est de 1,33 μ_B/Co. La variation de l'aimantation est la même suivant que le champ est appliqué selon $\vec{a}$ ou $\vec{b}$. L'aimantation ne tend à se saturer que pour des champs supérieurs à 120 kOe. Pour des champs inférieurs, la variation de l'aimantation n'est pas linéaire, ce qui est caractéristique de termes d'ordre supérieur deux, importants dans le développement macroscopique de l'anisotropie magnétocristalline. D'autre part, lorsque le champ est appliqué dans le plan de difficile aimantation, l'aimantation tend à se saturer vers une valeur supérieure à celle mesurée suivant la direction de facile aimantation. Dans ce composé, l'anisotropie de l'aimantation est de signe contraire à celle mesurée dans les composés précédents ; elle atteint 0,043 μ_B/Co, soit 4 % de l'aimantation spontanée.

Les principaux paramètres caractérisant l'anisotropie macroscopique peuvent être obtenus à partir des variations isothermes des aimantations mesurées en généralisant[14] la méthode de Sucksmith-Thompson. L'énergie d'anisotropie est développée selon la forme :

$$E_a = K_1 \sin^2\Theta + K_2 \sin^4\Theta$$

Tant que l'aimantation $M(\Theta)$ peut être développée au premier ordre selon la relation :

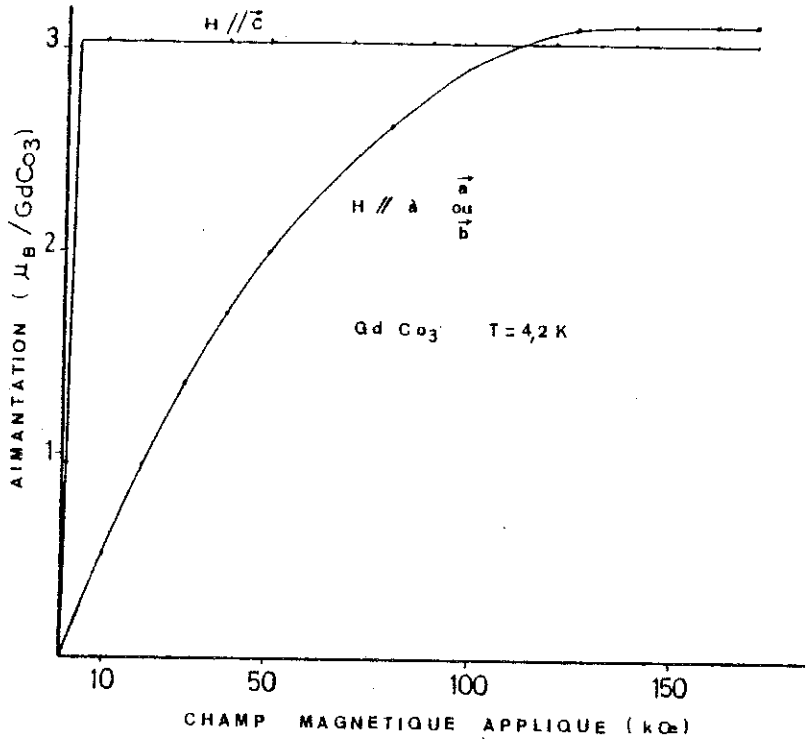


Figure 41 : $GdCo_3$: Variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K Lorsque le champ est respectivement appliqué suivant $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

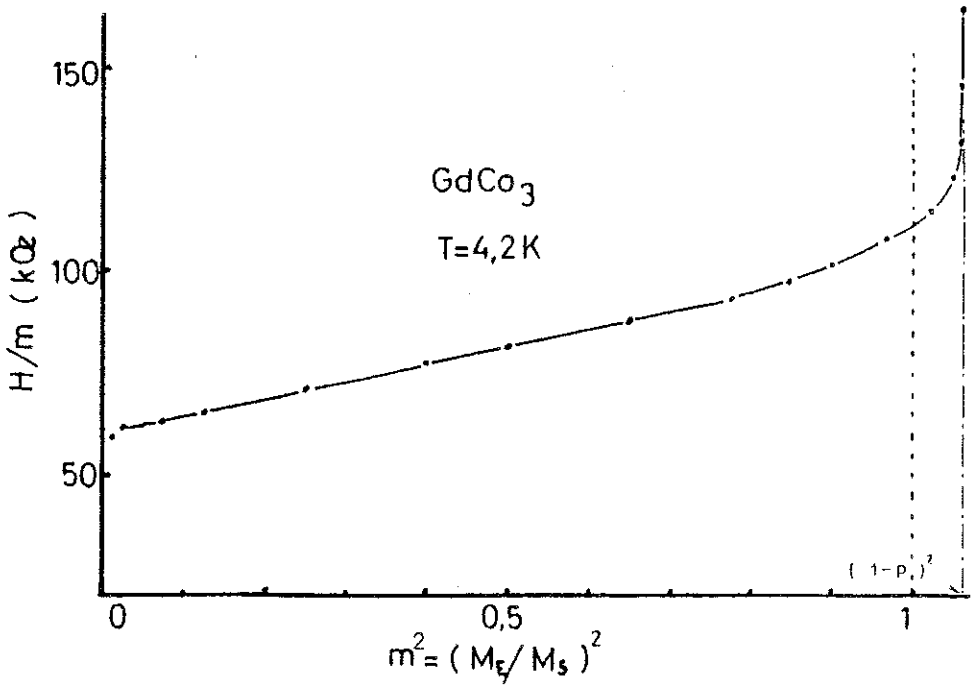


Figure 42 : $GdCo_3$: Tracé de Sucksmith à 4,2 K.

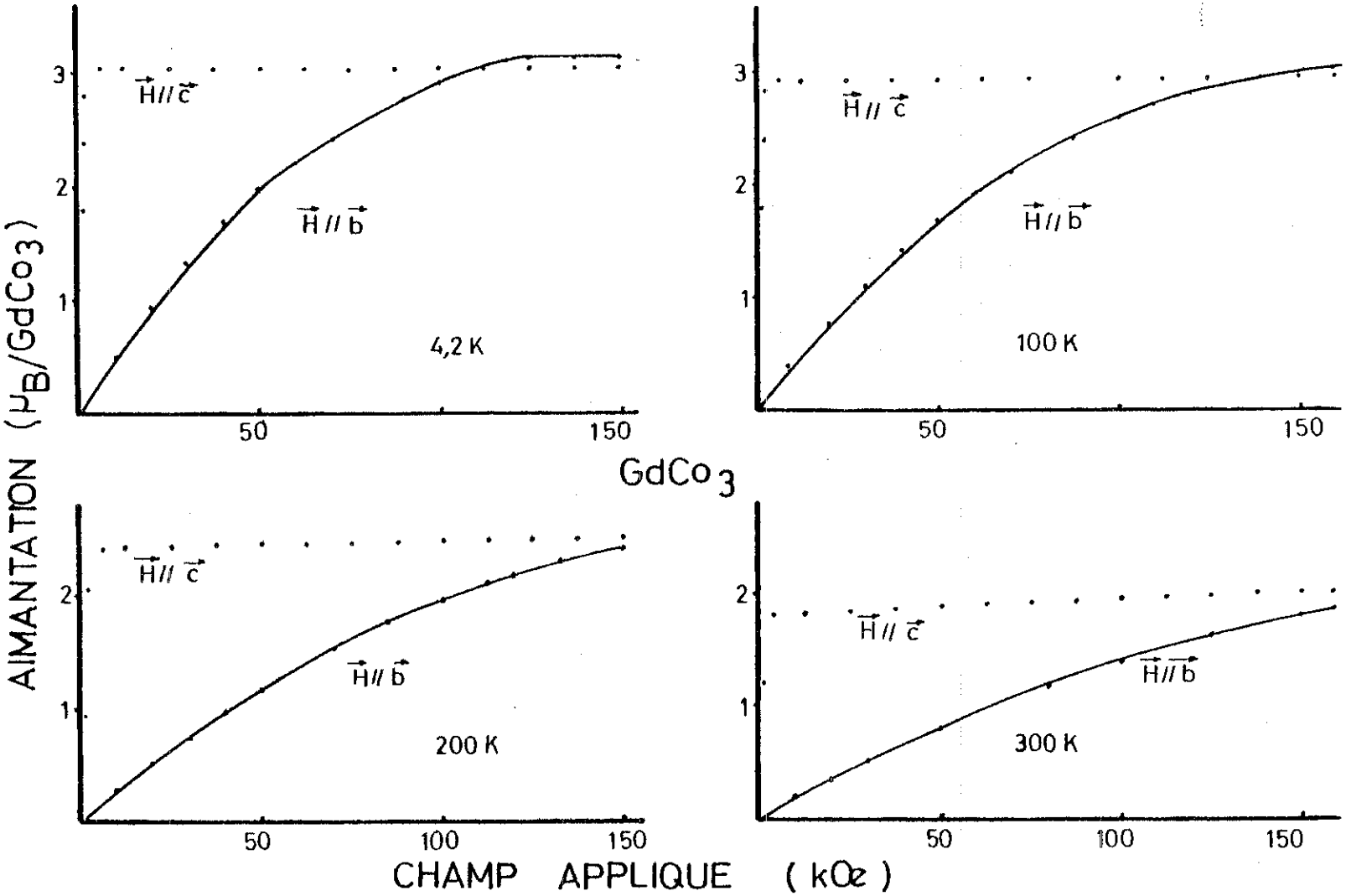


Figure 43 : Variations isothermes de l'aimantation à 4,2, 100, 200 et 300 K dans $GdCo_3$ lorsque le champ est appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

•: expérimentales ; ——: calculées.

$$M = M_s(1 - p \sin^2\Theta)$$

La détermination de la position d'équilibre de cette aimantation sous l'action d'un champ H_A appliqué perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ conduit à la relation :

$$H_A/M_E = 2K_1/M_s^2 + n + 4K_1(K_2/K_1 + 2p)\ M_E^2/M_s^4$$

n et M_E sont respectivement le coefficient de champ démagnétisant et l'aimantation mesurée dans la direction d'application du champ. Le tracé de Sucksmith représentant la variation de H/M_E en fonction de M_E^2 à 4,2 K est présenté sur la figure 42. Les constantes K_1 et K_2 déduites de ce tracé sont du même ordre de grandeur et valent respectivement $1,34 \pm 0,1\ 10^7$ et $0,9 \pm 0,1\ 10^7$ erg/cm^3.

Sur la figure 43, nous avons comparé les isothermes de l'aimantation mesurée à 4,2, 100 K, 200 K et 300 K lorsque le champ est appliqué selon l'axe $\vec{c}$ ou dans une direction perpendiculaire. A toute température l'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation. La variation thermique de l'aimantation spontanée est représentée sur la figure 44. Lorsque le champ est appliqué dans le plan de difficile aimantation, l'approche à la saturation devient de plus en plus difficile lorsque la température augmente. A 150 K, un champ de 180 kOe ne permet plus d'atteindre la saturation. Ce résultat est surprenant car généralement l'anisotropie décroit avec le désordre thermique. Les variations thermiques des constantes K_1 et K_2 déduites des tracés de Sucksmith sont présentées sur la figure 45. La variation de K_1 est très différente de celles rencontrées dans les composés YM_3 étudiés précédemment. Elle présente un maximum autour de 150 K, alors que K_2 est pratiquement indépendante de la température. Aux températures supérieures à 150 K la saturation de l'aimantation dans une direction perpendiculaire à $\vec{c}$ n'étant plus atteinte pour la valeur maximum du champ disponible, la variation thermique de l'anisotropie de l'aimantation n'a pu être déterminée.

En fait, l'analyse macroscopique précédente n'est correcte que si les moments des atomes de gadolinium et de cobalt restaient antiparallèles lors de l'application du champ dans une direction de difficile aimantation. Pour que cette condition soit réalisée, le couplage entre les deux types d'atomes devrait être infini. Pour tenir compte de la non colinéarité de la structure magnétique résultant de l'application du champ, le processus d'aimantation doit être étudié à l'échelle microscopique, c'est-à-dire au niveau de chaque atome magnétique.

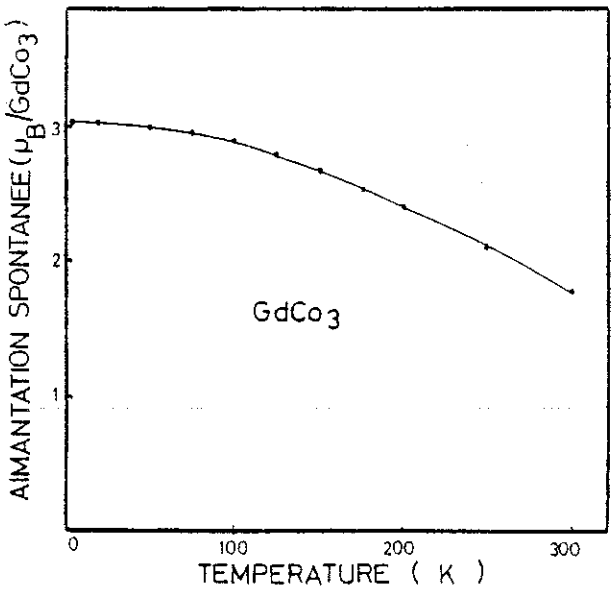


Figure 44 : $GdCo_3$: Variations thermiques de l'aimantation spontanée lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe c.

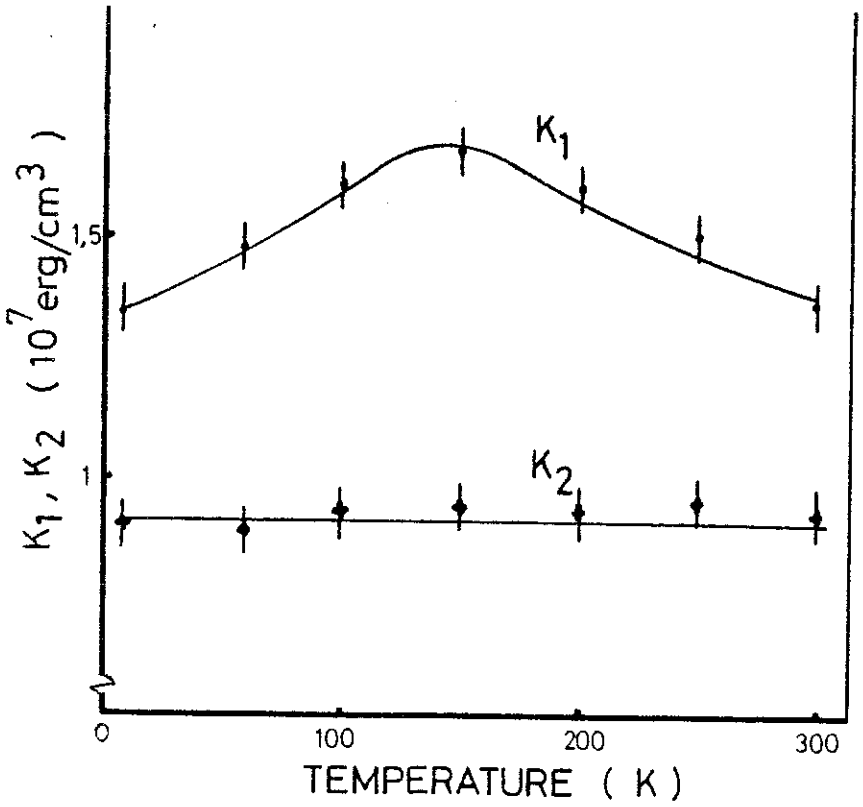


Figure 45 : $GdCo_3$: Variations thermiques des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 (modèle d'échange infini).

Tableau 12 : $GdCo_3$: Variation de l'aimantation et des angles Θ_G et Θ_c avec le champ appliqué à 4,2 K.

Champ appliqué (kOe)	Aimantation mesurée (μ_B)	Θ_G(°)	Θ_c(°)
20	0,85	14,02	12,28
40	1,61	27,53	24,34
60	2,21	40,25	36,14
80	2,65	52,28	47,88
100	2,94	64,19	60,28
120	3,12	78,56	76,42
140	3,16	90,00	90,00
160	3,16	90,00	90,00
180	3,16	90,00	90,00

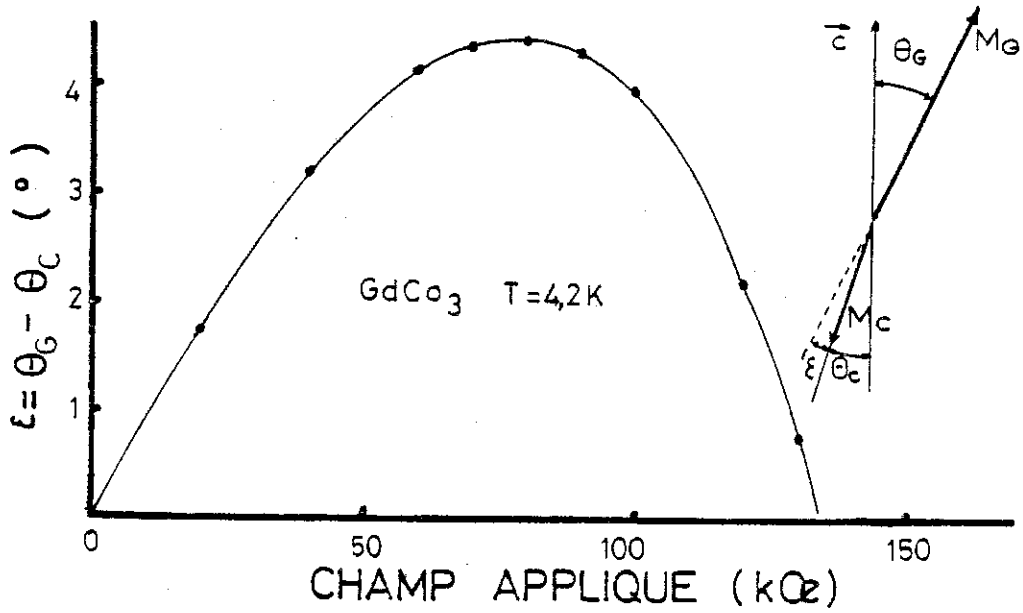
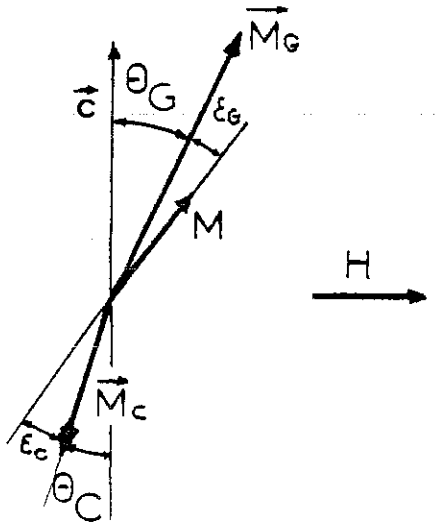


Figure 46 : $GdCo_3$: Evolution de la non colinéarité de la structure magnétique lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe de facile aimantation : variation de $\varepsilon = \Theta_G - \Theta_c$ avec le champ appliqué.

D'après le résultat de l'étude du composé YCo_3, l'anisotropie du cobalt développée au premier ordre est représentée par la constante K_1. Le couplage entre deux types d'atomes magnétiques est traité dans un modèle de champ moléculaire. Sous l'action d'un champ magnétique perpendiculaire à $\vec{c}$, l'énergie s'écrit alors :

$$E = K \sin^2\Theta_c - n\, M_G\, M_c \cos(\Theta_G - \Theta_c) - H\, M_G \sin\Theta_G + H\, M_c \sin\Theta_c \qquad (6)$$



où n est le coefficient d'échange Gd-Co $n > 0$ et les angles Θ_G et Θ_c sont définis sur le schéma ci-contre. Nous avons construit un programme qui pour un couple de valeur n et K, nous fournit la configuration d'équilibre du système, c'est-à-dire Θ_G et Θ_c et l'aimantation en fonction du champ appliqué. L'expression numérique de cette aimantation est alors injectée dans un programme de moindres carrés ajustant les coefficients n et K de façon à rendre compte de l'isotherme expérimentale.

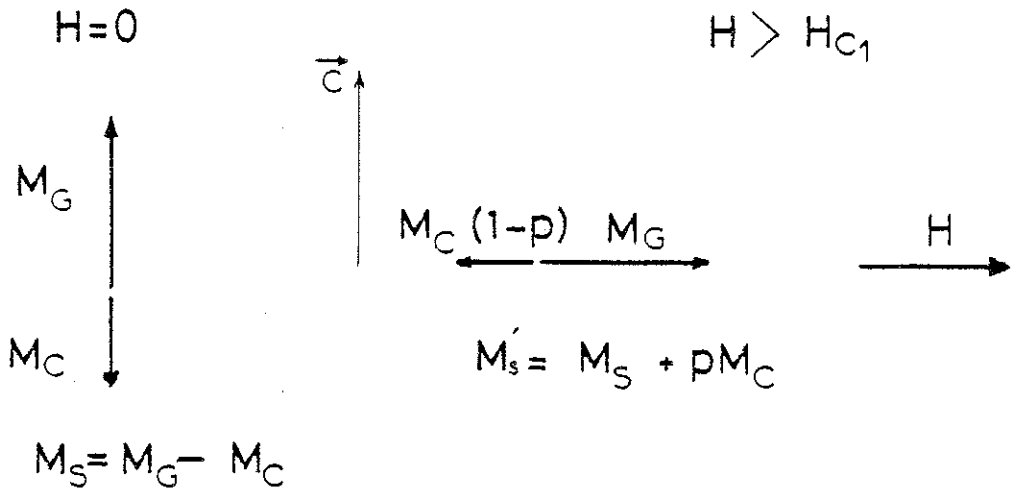
Les variations isothermes de l'aimantation, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à $\vec{c}$, calculées après affinement sont représentées en traits pleins sur la figure 43. A titre d'exemple, l'aimantation, les angles Θ_G et Θ_c, calculés à 4,2 K, pour différentes valeurs du champ appliqué sont portés sur le tableau 12. La variation de $\Theta_G - \Theta_c$, qui représente l'évolution de la non colinéarité de la structure magnétique avec le champ, est représentée sur la figure 46. La non colinéarité reste inférieure à 4,8°, valeur obtenue sous 75 kOe. Au-dessus d'un champ critique H_c = 135 kOe, la structure magnétique redevient colinéaire. L'anisotropie de l'aimantation de 4 % mise en évidence lors de l'étude macroscopique des processus d'aimantation a donc été correctement analysée. Elle est de signe contraire à celle mesurée dans YCo_3 ; ce résultat provient du couplage ferrimagnétique du moment du gadolinium avec celui du cobalt. En effet, comme nous l'avons représenté sur le schéma ci-après, en raison de l'anisotropie négligeable du gadolinium, l'anisotropie de l'aimantation du cobalt donne lieu à une aimantation saturée M_s' dans une direction de difficile aimantation plus grande que l'aimantation spontanée M_s.

Les paramètres déduits de l'affinement des courbes d'aimantation mesurées à 4,2, 100, 200 et 300 K sont portés sur le tableau 13. La constante d'anisotropie K des atomes de cobalt décroît légèrement en fonction de la température comme dans YCo_3. Le bon accord entre les variations calculées et celles observées lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à $\vec{c}$ montre qu'il n'est plus nécessaire de faire intervenir un coefficient d'anisotropie d'ordre supérieur. Il faut en fait attribuer l'importance du terme K_2, déterminé dans le traitement macroscopique du processus d'aimantation, à la non colinéarité des moments magnétiques induite par le champ. Cet effet peut être mis en évidence par la linéarisation de l'expression (6) lorsque l'énergie du champ appliqué est faible devant l'énergie de couplage entre le gadolinium et le cobalt. Dans ce cas, les angles entre les différents moments magnétiques et l'aimantation résultante sont faibles et sont reliés par la relation :

$$\varepsilon_G = \varepsilon_c \, M_c/M_G \tag{7}$$

L'énergie exprimée en fonction des paramètres Θ et ε_c s'écrit au 2e ordre en ε_c :

$$\begin{aligned} E = &- n\, M_G\, M_c \left| 1 - \varepsilon_c^2 (1 - M_c/M_G)/2 \right| + K \sin^2\Theta - 2\varepsilon_c\, K \sin\Theta \cos\Theta \\ &+ \varepsilon_c^2\, K\, (\cos^2\Theta - \sin^2\Theta) - (M_G - M_c)(1 + \varepsilon_c^2\, M_c/2M_G)\, H \sin\Theta \end{aligned} \tag{8}$$



La condition d'équilibre $\partial E/\partial \varepsilon_c = 0$ conduit à la relation :

$\varepsilon_c \approx (K \sin 2\Theta)/\alpha$, où $\alpha = n\, M_c\, M_G (1 - M_c/M_G)^2$ lorsque $K \ll \alpha$.

En éliminant ε_c dans l'équation (8) l'énergie se met finalement sous la forme :

$$E = \left| K - 2K^2(1 + 2K/\alpha)/\alpha \right| \sin^2\Theta + \sin^4\Theta\, (1 + 6K/\alpha)\, K^2/\alpha$$

$$+ 8K^3/\alpha^2 \sin^6\Theta - M''_s\, H \sin\Theta$$

où M''_s est l'aimantation spontanée mesurée suivant la direction de facile aimantation. En se limitant au terme d'ordre 4 en $\sin\Theta$, nous avons :

$$E = \bar{K}_1 \sin^2\Theta + \bar{K}_2 \sin^4\Theta - HM_s \sin\Theta,$$

avec $\bar{K}_1 = K - 2K^2(1 + 2K/\alpha)/\alpha$

et $\bar{K}_2 = (K + 6K^2/\alpha)\, K/\alpha$

Le coefficient $\bar{K}_2$ qui apparaît dans le développement de l'énergie est proportionnel à K/α qui, lorsque α a une valeur finie, traduit la non colinéarité de la configuration des moments magnétiques.

Tableau 13 : $GdCo_3$: Paramètres résultant de l'analyse des isothermes à 4,2, 100, 200 et 300 K lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

Température (°K)	4,2	100	200	300
K_1 (Kelvin)	9,5 ± 0,5	10,5 ± 0,5	9,5 ± 0,5	8 ± 0,5
n_{Gd-Co} (K/μ_B^2)	11 ± 2	17 ± 3	28 ± 5	31 ± 6
M_{Gd} (μ_B)	7	5,9	4,8	4
M_{Co} (μ_B)	1,33	1	0,8	0,7

Il convient cependant de remarquer que le coefficient de champ moléculaire porté dans le tableau 13 n'est pas indépendant de la température. Ce résultat peut provenir de la simplicité du modèle utilisé pour rendre compte du processus d'aimantation dans $GdCo_3$. En effet, les atomes de cobalt sont répartis sur trois sites cristallographiques de symétrie locale différente pouvant donc conduire à une anisotropie magnétocristalline différente d'un site à un autre. De plus le moment magnétique des atomes de cobalt dans les composés RCo_3 est fortement influencé par les interactions R-Co puisque sa valeur moyenne varie de 0,5 μ_B dans YCo_3 à 1,33 μ_B dans $GdCo_3$. La réduction du coefficient de champ moléculaire mise en évidence peut malgré tout être rapprochée des résultats antérieurement obtenus dans $NdCo_5$ [31]. Dans ce matériau, le champ d'échange qui rend compte de l'aimantation du néodyme à 4,2 K est très inférieur à celui qui en rend compte à 273 K, température de réorientation de l'aimantation spontanée. Il serait particulièrement intéressant de confirmer cette augmentation de l'énergie de couplage entre les atomes de terres rares et le cobalt lorsque la température croît, en étudiant avec précision les processus d'aimantation d'un monocristal de $GdCo_5$.

IV - PROCESSUS D'AIMANTATION ET STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS $ErNi_3$, $ErCo_3$ ET $ErFe_3$

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur des échantillons monocristallins au Service National des Champs Intenses. Les expériences de diffraction de neutrons ont été faites au Réacteur de Recherche de l'Université du Missouri (Etats-Unis). Des diagrammes ont été enregistrés entre 4,2 et 300 K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 1,293$ Å.

L'intensité des neutrons diffractés est la somme de deux contributions : l'une due à la diffraction nucléaire qui résulte de l'interaction entre les neutrons et les noyaux des atomes du réseau, l'autre à la diffraction magnétique qui représente l'interaction entre le spin des neutrons et les moments magnétiques ordonnés. Dans le cas de neutrons non polarisés, l'intensité magnétique associée à un vecteur de diffusion $\vec{e}$ quelconque est donnée par la relation :

$$I_M(\vec{e}) = |\vec{F}_M(\vec{e})| - |\hat{e}.\vec{F}_M(\vec{e})|^2$$

avec $\hat{e} = \vec{e}/|\vec{e}|$

$F_M(\vec{e}) = 0,27.10^{-12} \sum_{nj} f_j(\vec{e})\vec{M}_{nj} \exp(2i\Pi\ \vec{e}\ \vec{R}_{nj})$ est le facteur de structure magnétique.

$\vec{M}_{nj}$ est le moment magnétique en magnétons de Bohr de l'atome j dans la nième maille et $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_n + \vec{r}_j$ est sa position.

$f_j(\vec{e})$ est le facteur de forme magnétique de l'atome j. Il caractérise l'extension spatiale des électrons magnétiques.

1 - $ErNi_3$

Nous avons représenté sur la figure 47 les isothermes de l'aimantation à 4,2 K lorsque le champ est appliqué respectivement suivant les trois directions principales de la structure rhomboédrique. Une aimantation en champ interne nul est observée suivant ces trois directions. Elle atteint 5,6 $\mu_B/ErNi_3$, le long de l'axe $\vec{c}$ et vaut 3,1 $\mu_B/ErNi_3$ dans le plan de base. L'aimantation spontanée fait donc, avec l'axe $\vec{c}$, un angle de 29°. Selon les trois directions d'application du champ, une susceptibilité fortement dépendante du champ se superpose à l'aimantation spontanée. Dans la direction $\vec{c}$ de plus forte aimantation, cette dernière n'atteint que 7,7 $\mu_B/ErNi_3$ sous 150 kOe.

Sur la figure 48 (a et b) nous avons représenté quelques variations isothermes de l'aimantation avec le champ appliqué suivant $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Lorsque la température croît, l'aimantation mesurée en champ nul dans le plan de base décroît rapidement et s'annule à 10 K. Au-dessus de cette température, l'aimantation mesurée en champ nul, le long de l'axe $\vec{c}$, correspond à l'aimantation spontanée : l'axe $\vec{c}$ est devenu axe de facile aimantation. L'aimantation spontanée s'annule à 39 K, température de Curie du composé. Cette valeur est plus faible que celle déterminée par Paccard[24] sur un échantillon polycristallin. La présence dans ce dernier de la phase voisine Er_2Ni_7 en impureté peut rendre compte de ce désaccord. En conclusion, dans $ErNi_3$, une réorientation de l'aimantation spontanée s'effectue en dessous de 10 K. Au-dessus de cette température, l'aimantation spontanée est parallèle à l'axe $\vec{c}$. A 4,2 K, la réorientation n'est pas achevée. L'aimantation spontanée fait avec l'axe $\vec{c}$ un angle de 29°.

La structure magnétique a été étudiée à différentes températures, entre 4,2 K et 100 K par diffraction neutronique. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 49 les spectres obtenus à 100, 10 et 5,5 K. La contribution nucléaire a été déterminée à partir du diagramme enregistré à 100 K, c'est-à-dire au-dessus de la température de Curie. Aux températures inférieures à cette dernière, la diffraction magnétique s'ajoute à la diffraction nucléaire. Aucune raie magnétique de surstructure n'apparaissant, la périodicité des moments est la même que celle du réseau. La contribution magnétique des raies 001 à l'intensité est nulle sur les diagrammes enregistrés à 25 et 10 K. A ces températures, la structure magnétique est donc colinéaire à l'axe $\vec{c}$. Les moments magnétiques ont été déterminés par méthode de moindres carrés,

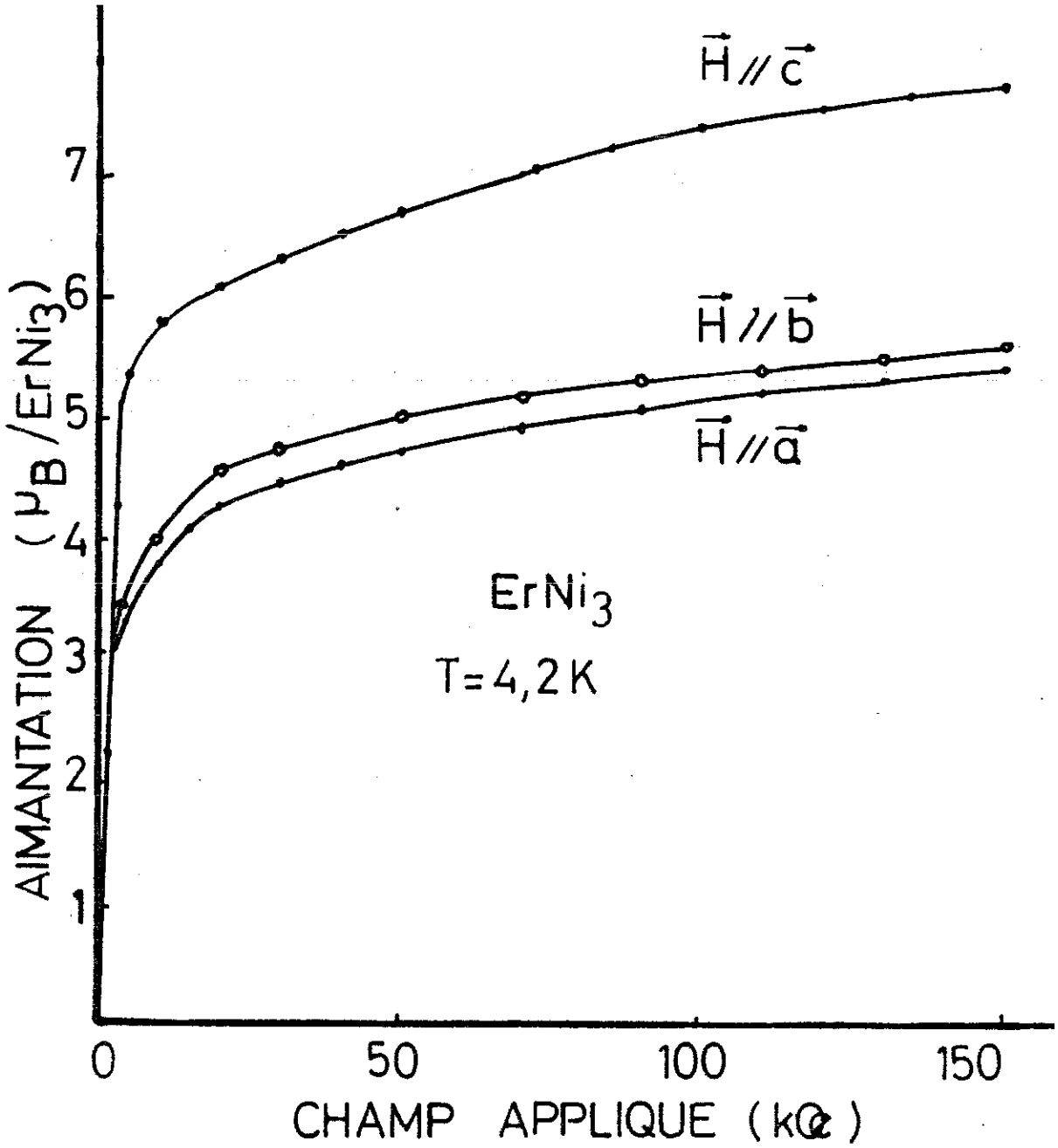


Figure 47 : $ErNi_3$: Variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ appliqué respectivement suivant $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

à partir des intensités observées. A toute température, la contribution magnétique des atomes de nickel à l'intensité diffractée est négligeable. Les valeurs des moments magnétiques sur les deux sites d'erbium sont reportées sur le tableau 14.

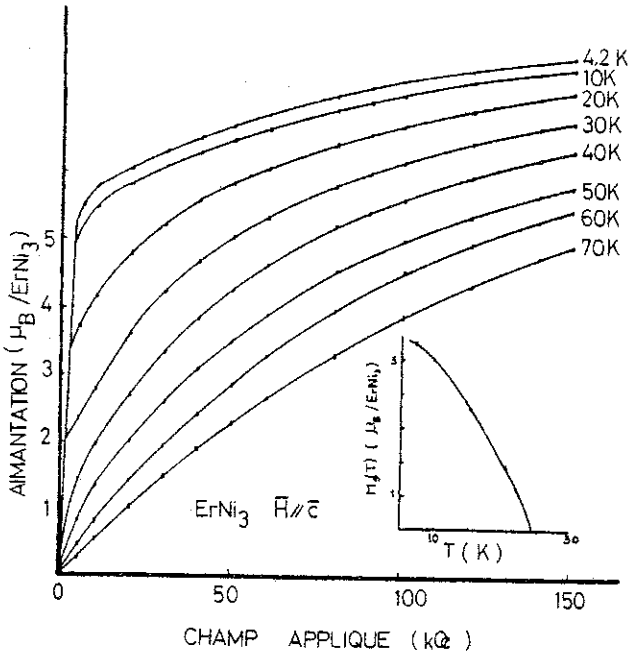


Figure 48 a

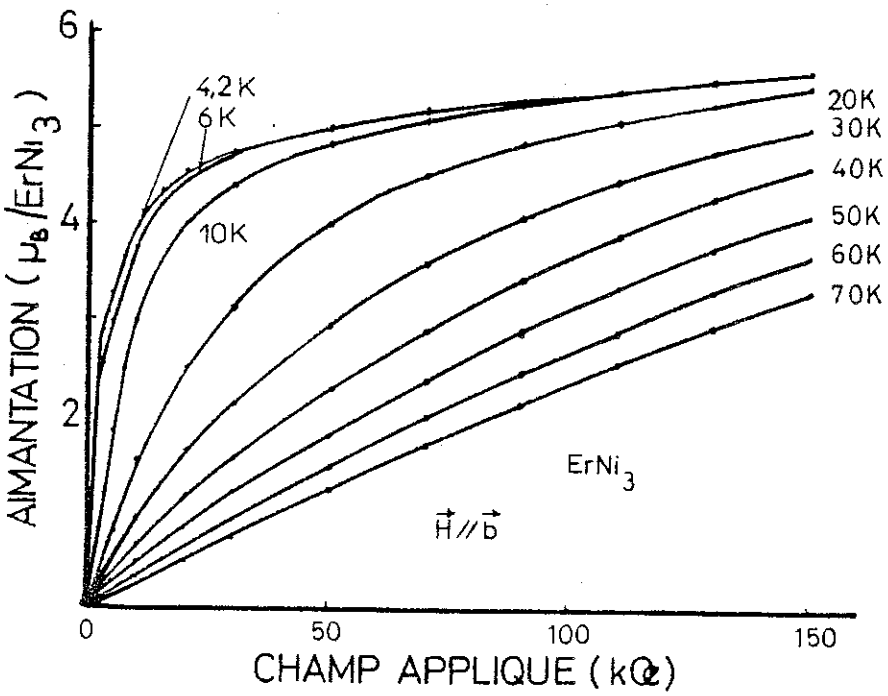


Figure 48 b

Figure 48 : $ErNi_3$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ appliqué respectivement selon l'axe $\vec{c}$ (48a) et selon un axe $\vec{b}$ (48b).

Tableau 14 : Résultats des expériences de diffraction neutronique à 4,2, 5,5, 10 et 25 K.

T (K)		4,2*	5,5	10	25
Er_I	$M(\mu_B)$	8,5 ± 0,8	8,4 ± 0,4	6,3 ± 0,4	4,6 ± 0,4
	Θ_1 (°)	10 ± 5°	5 ± 4°	0	0
Er_{II}	$M(\mu_B)$	7,5 ± 0,5	5,3 ± 0,2	3,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2
	Θ_2 (°)	55 ± 5°	24 ± 4°	0	0

*D'après (32).

En dessous de 10 K, une forte contribution d'origine magnétique est observée sur les raies de type 001. A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 50 la variation thermique de l'intensité de la raie 003 ; elle met en évidence qu'en dessous de 9,8 K les moments ne sont plus parallèles à l'axe $\vec{c}$. L'affinement du spectre enregistré à 5,5 K dans un modèle de structure colinéaire ne permet pas d'obtenir un facteur de confiance $R = \frac{\Sigma I_{obs.} - \Sigma I_{cal.}}{\Sigma I_{obs.}}$ inférieur à 25 %. Un meilleur résultat est obtenu avec un modèle non colinéaire ; les moments des deux sites d'erbium étant dans un même plan contenant l'axe $\vec{c}$. Les valeurs affinées des moments magnétiques sur les deux sites d'erbium et l'angle qu'ils font avec l'axe $\vec{c}$ sont reportées sur le tableau 14. Les intensités observées sont comparées à celles calculées à partir de ce modèle sur le tableau 15 ; le facteur de confiance R vaut 3 %.

La structure magnétique de ce composé avait précédemment été déterminée à 4,2 K par Yakinthos et al[32]. Nos résultats confirment la structure non colinéaire observée à 4,2 K et montre son évolution avec la température vers une structure colinéaire. Ce type de réorientation des moments magnétiques résulte d'une compétition entre les anisotropies locales de deux types d'atomes magnétiques couplés par l'échange. Dans $ErNi_3$, le magnétisme du nickel étant négligeable, cette compétition s'effectue au niveau des atomes d'erbium qui sont répartis sur deux sites cristallographiques Er_I et Er_{II} d'environnements différents. Les moments des atomes Er_I font avec l'axe $\vec{c}$ un angle toujours inférieur à

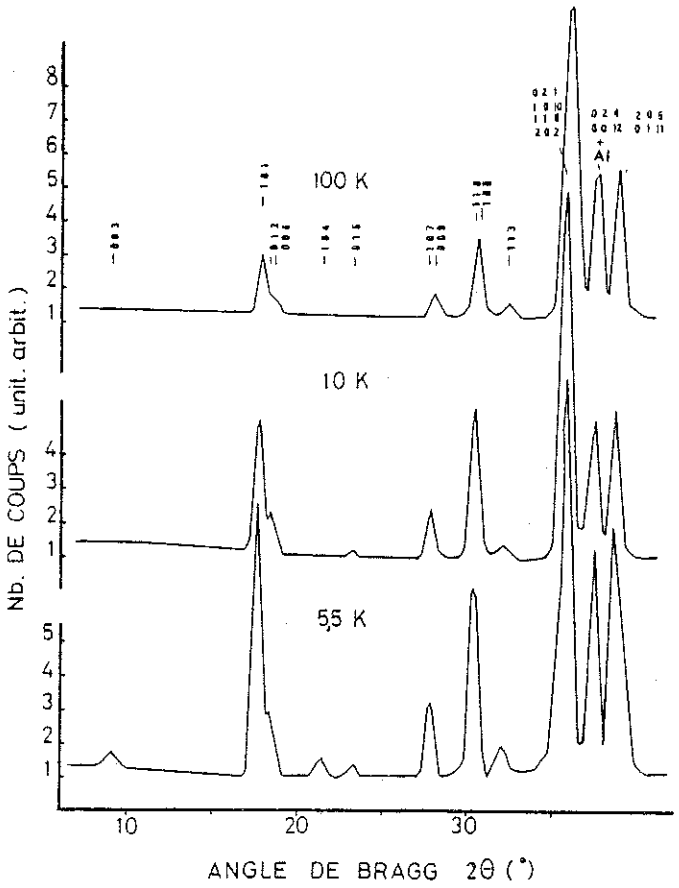


Figure 49 : $ErNi_3$: Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 100, 10 et 5,5 K.

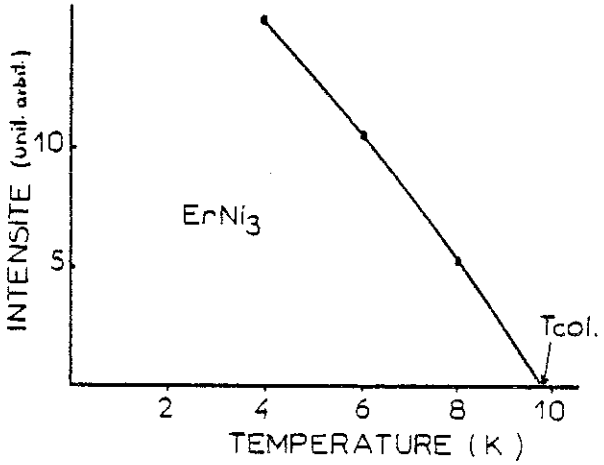


Figure 50 : Variation thermique de l'intensité de la raie 003.

celui des atomes Er_{II}. La direction de facile aimantation du premier est l'axe $\vec{c}$, alors qu'elle lui est perpendiculaire pour les seconds. L'évolution avec la température, vers une structure colinéaire parallèle à $\vec{c}$ est due à une décroissance plus rapide de l'anisotropie locale des atomes Er_{II}.

Tableau 15 : $ErNi_3$: Comparaison des intensités observées à celles calculées à l'aide du modèle non colinéaire.

h k l	$I_M^{cal.}$	$I_M^{obs.}$
0 0 3	2,3	2,3
1 0 1	38,4	39,2
0 1 2	9,2	8,9
0 0 6	0,2	0,1
1 0 4	3,3	3,2
0 1 5	1,4	1,2
1 0 7	8,6	8,4
0 0 9	0,1	0,3
1 1 0	16,7	16,3
0 1 8	4,4	4,4
1 1 3	0,9	0,9
0 2 1	7,7	8,3
2 0 2	2,1	2,1
1 1 6	9,8	9,9
1 0 10	0,3	0,4
2 0 5	1,7	1,2
0 1 11	0,4	0,3
0 2 7	5,6	5,3
1 1 9	2,0	1,9

2 - $ErCo_3$

La température de Curie de $ErCo_3$ est de 401 K[30]. Les variations à 4,2 K de l'aimantation en fonction d'un champ appliqué selon $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont représentées sur la figure 51. L'axe $\vec{c}$ est de facile aimantation. L'aimantation spontanée est de 5 $\mu_B/ErCo_3$. En attribuant aux atomes de cobalt la même valeur de 1,33 μ_B/Co, déterminée dans $GdCo_3$,

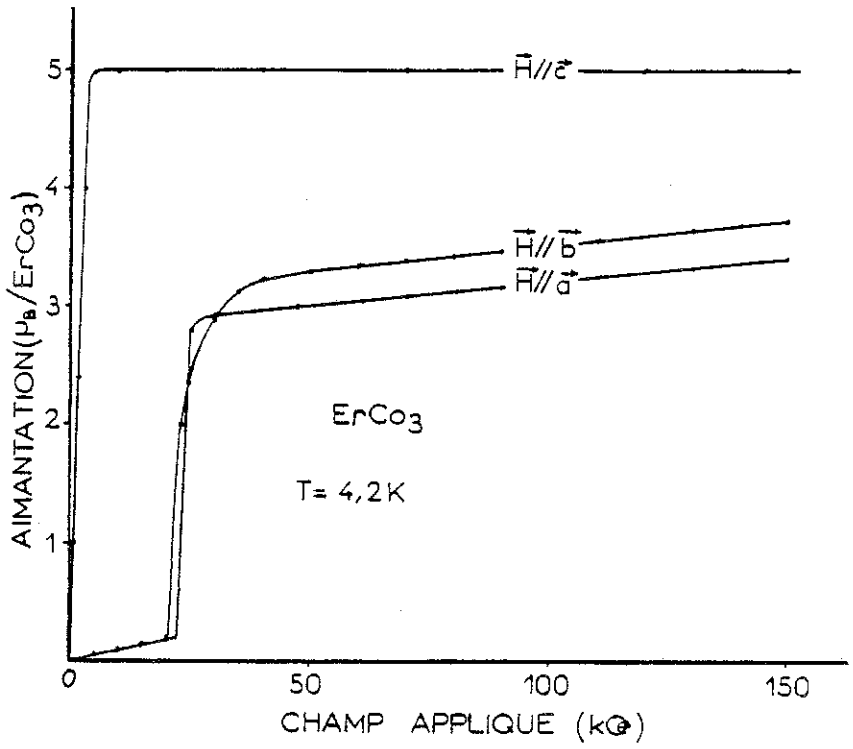


Figure 51 : $ErCo_3$: Variation isotherme de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ appliqué respectivement suivant $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

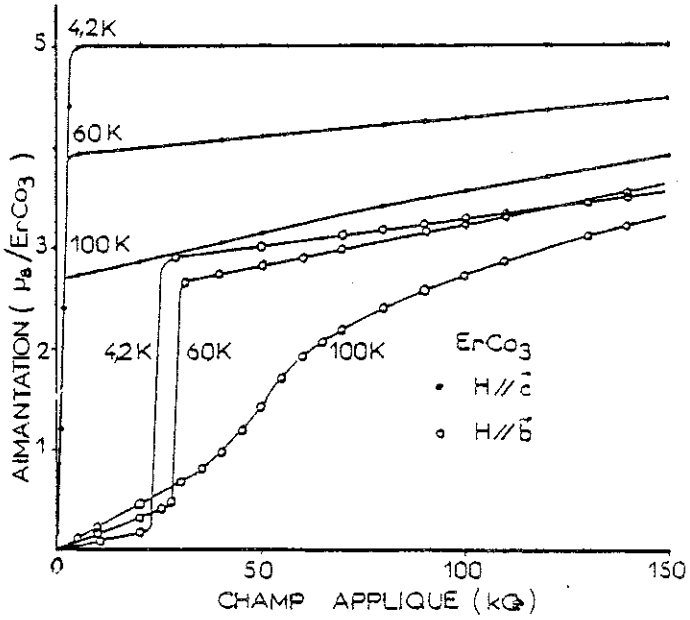


Figure 52 : $ErCo_3$: Quelques variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué suivant $\vec{c}$ ou $\vec{b}$.

le moment des atomes d'erbium atteint 9 μ_B/Er correspondant à la valeur maximum $gJ_z\ \mu_B$ que peut prendre le moment d'un atome d'erbium. La structure magnétique est donc colinéaire. Les variations isothermes de l'aimantation mesurée parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ sont représentées sur la figure 52. A la différence de $ErNi_3$, aucune réorientation de l'aimantation n'est observée dans le domaine de température étudié (4,2 K à 300 K). En fait, l'anisotropie des atomes de cobalt, analogue à celle mesurée dans $GdCo_3$, favorise l'axe $\vec{c}$ comme celle des atomes Er_I. De plus, les interactions d'échange Er-Co importantes tendent à stabiliser un arrangement colinéaire.

Lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$, les courbes d'aimantation présentent une variation brusque pour une valeur critique du champ magnétique appliqué (figure 52). A 4,2 K, ce champ critique atteint 23 et 21 kOe selon que le champ est appliqué suivant $\vec{a}$ ou $\vec{b}$. Comme le montre la figure 53, il croît avec la température alors que l'amplitude de la discontinuité d'aimantation décroît. Au-delà du champ critique, l'aimantation mesurée est inférieure à l'aimantation spontanée. Sous 150 kOe, la saturation n'est toujours pas atteinte.

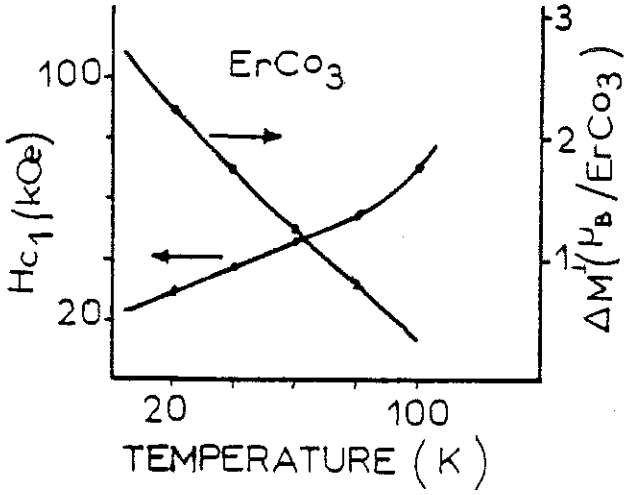


Figure 53 : $ErCo_3$: Variation thermique du champ critique H_{c_1} et du saut d'aimantation $\Delta M^{\perp}$ lorsque le champ est appliqué suivant $\vec{b}$.

3 - $ErFe_3$

La température de Curie de $ErFe_3$ est de 555 K[33]. Sur la figure 54, nous avons reporté les variations isothermes de l'aimantation avec le champ à 4,2 K suivant les trois directions principales. La direction de facile aimantation est parallèle à l'axe $\vec{c}$. L'aimantation spontanée vaut 3,74 $\mu_B/ErFe_3$. En attribuant aux atomes d'erbium un moment de 9 μ_B comme dans $ErCo_3$, le moment moyen par atome de fer vaut 1,75 μ_B, valeur comprise entre celles mesurées pour YFe_3 (1,67 μ_B/Fe) et $GdFe_3$[22], (1,83 μ_B/Fe).

Lorsque la température croît, comme le montrent les figures 55 et 56a, une brusque discontinuité de l'aimantation mesurée en champ nul parallèlement à l'axe $\vec{c}$ est observée à T_{R_1} = 42 K. Au-dessus de cette température, l'axe $\vec{c}$ n'est plus de facile aimantation car une aimantation en champ nul est mesurée suivant les trois directions $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Au-dessus de T_{R_2} = 210 K, la composante de l'aimantation spontanée suivant l'axe $\vec{c}$ est nulle, alors que celles suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont égales. Le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) perpendiculaire à $\vec{c}$ est alors de facile aimantation. Entre T_{R_1} et T_{R_2}, il s'effectue une réorientation des moments. La discontinuité de l'aimantation en champ nul mesurée selon $\vec{c}$ correspond à une brusque discontinuité de l'angle que fait l'aimantation spontanée avec l'axe $\vec{c}$. Dans l'approximation d'une colinéarité des moments magnétiques, cette discontinuité angulaire atteint 53°. En fait, à T_{R_1} il se produit une transition du premier ordre entre deux phases I et II de structure magnétique différente. La transition est induite en dessous de T_{R_1} par l'application d'un champ perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. Elle se traduit par l'apparition d'une discontinuité de l'aimantation pour un champ critique H_{c_1}. Réciproquement, au-dessus de T_{R_1} la transition inverse est induite par l'application d'un champ parallèlement à l'axe $\vec{c}$, un champ critique H_{c_2} lui est associé. Les variations thermiques de ces champs critiques sont représentées sur la figure 57 (a et b). Elles définissent les domaines de stabilité des phases I et II en fonction de la direction du champ appliqué. Sur la figure 56b, nous avons tracé la variation thermique de la composante dans le plan de base de l'aimantation spontanée. Au-dessus de T_{R_2} = 210 K, cette variation correspond à la variation thermique de l'aimantation spontanée. Elle s'annule à T_{comp} = 235 K, température de compensation pour laquelle l'aimantation des atomes d'erbium est égale et opposée à celle des atomes de fer.

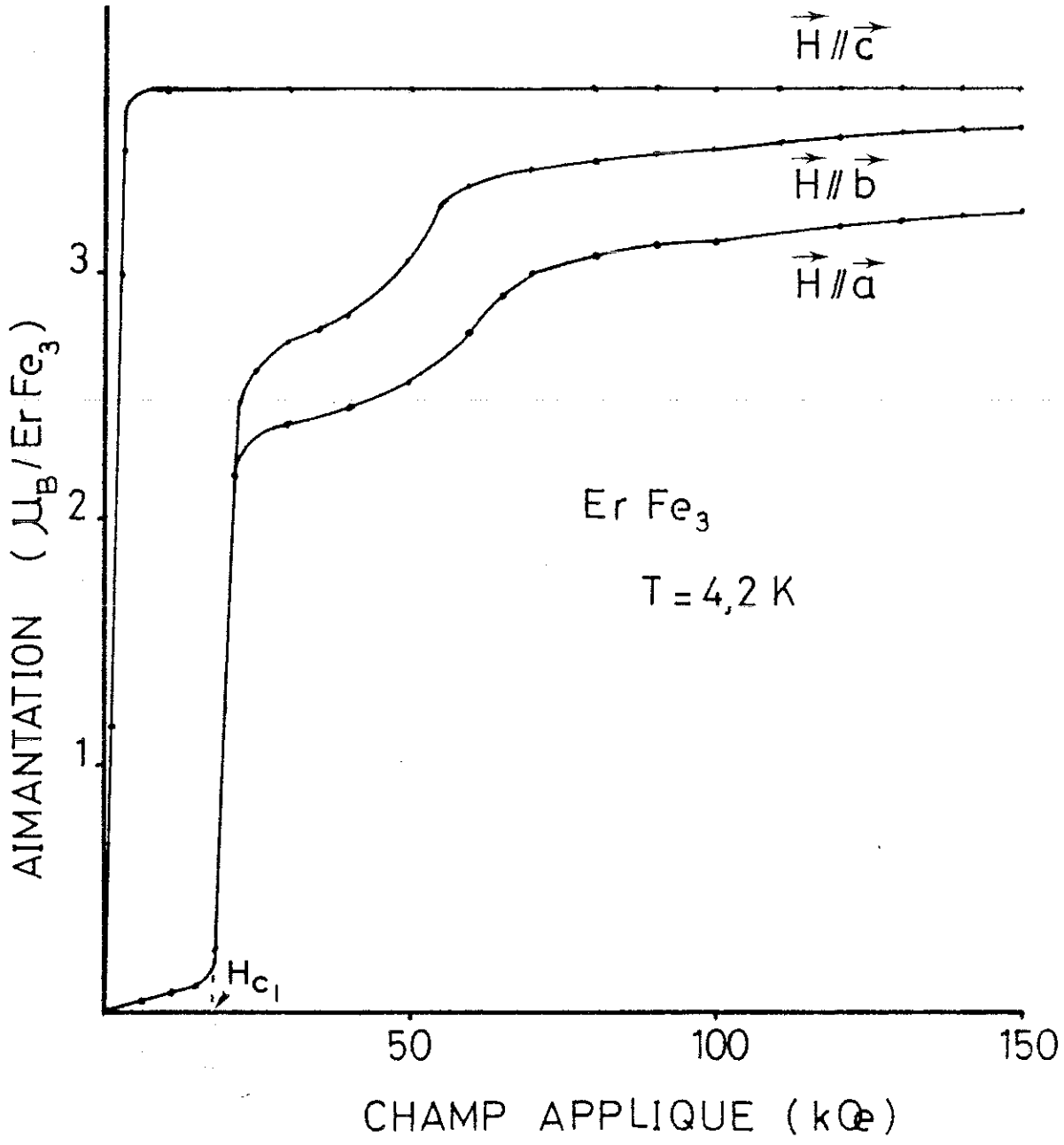


Figure 54 : $ErFe_3$: Variations isothermes de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ appliqué respectivement suivant $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Des diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés à 4,2, 77 et 300 K (figure 58) pour préciser respectivement la configuration des moments de la phase I, de la phase II et de la phase III stables au-dessus de T_{R_2} = 210 K. A 4,2 K, les raies 001 ont une contribution magnétique nulle. Les moments magnétiques sont donc parallèles à

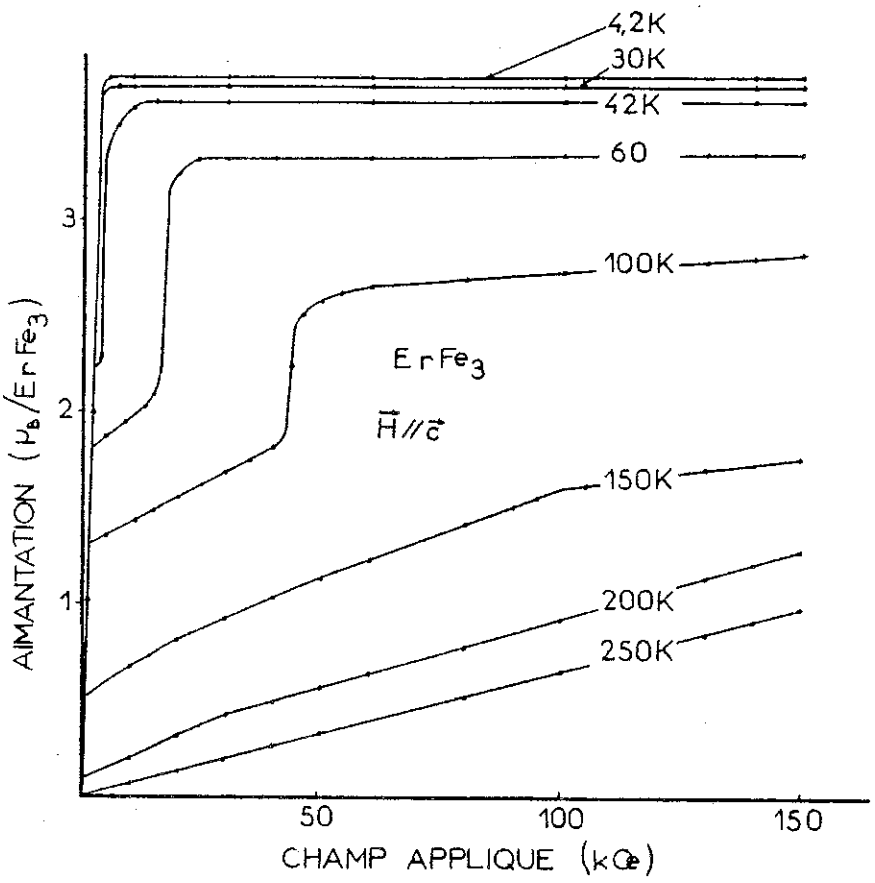


Figure 55 a

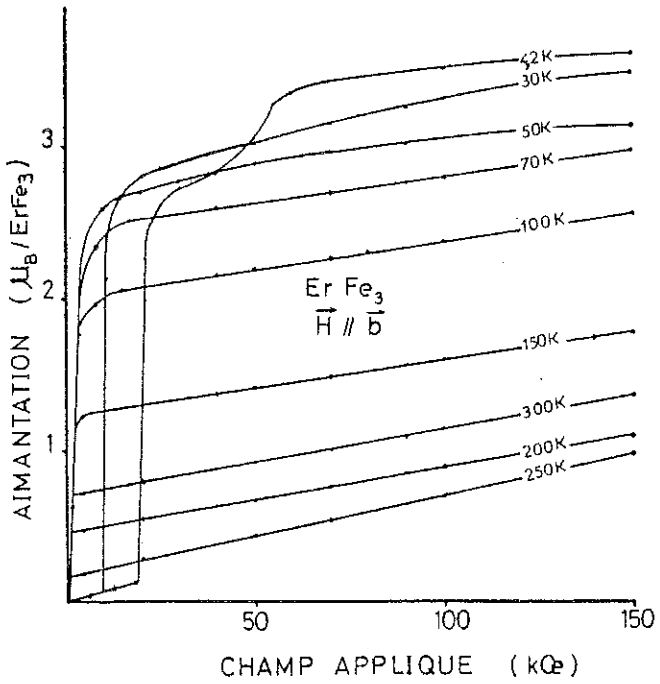


Figure 55 : $ErFe_3$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué respectivement suivant l'axe $\vec{c}$ (55a) et suivant une direction $\vec{b}$ du plan de base (55b).

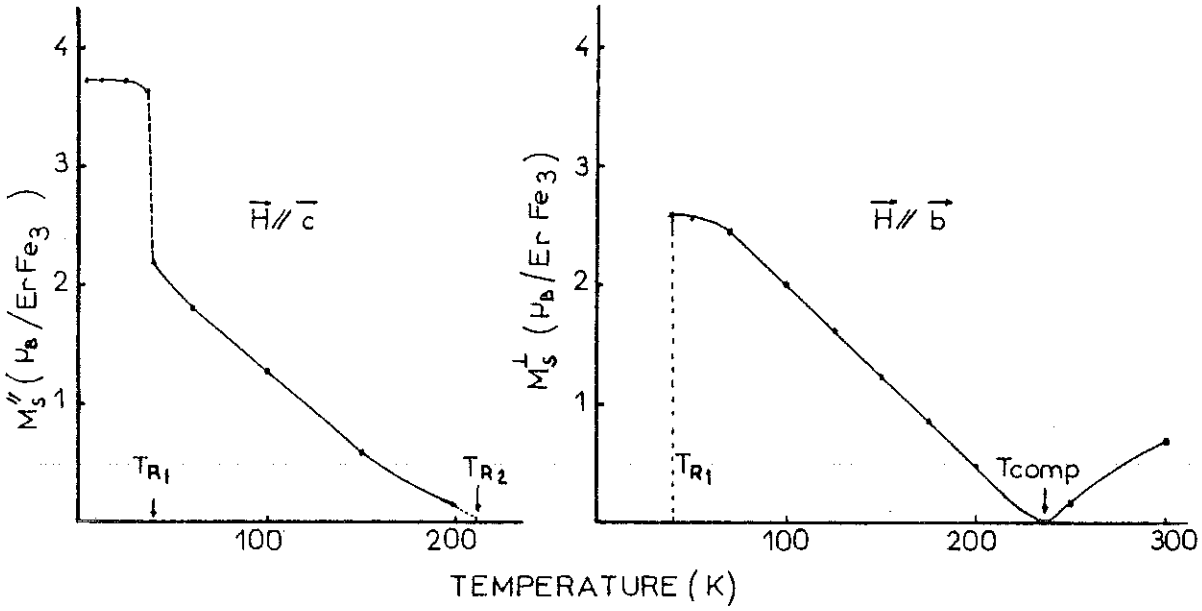


Figure 56 : $ErFe_3$: Variations thermiques des composantes de l'aimantation spontanée $M_s^{//}$(a) et $M_s^{\perp}$(b) mesurée respectivement suivant $\vec{c}$ et $\vec{b}$.

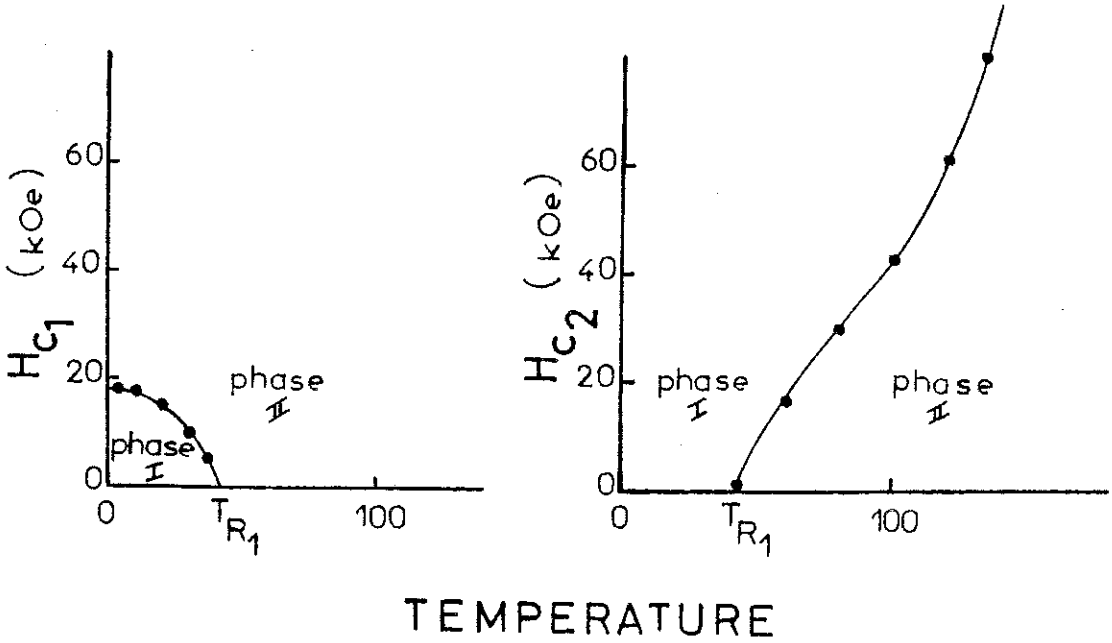


Figure 57 : $ErFe_3$: Variations thermiques des champs critiques observés H_{c_1} (a) et H_{c_2} (b) suivant la direction d'application du champ magnétique ; domaine de stabilité des différentes configurations magnétiques.

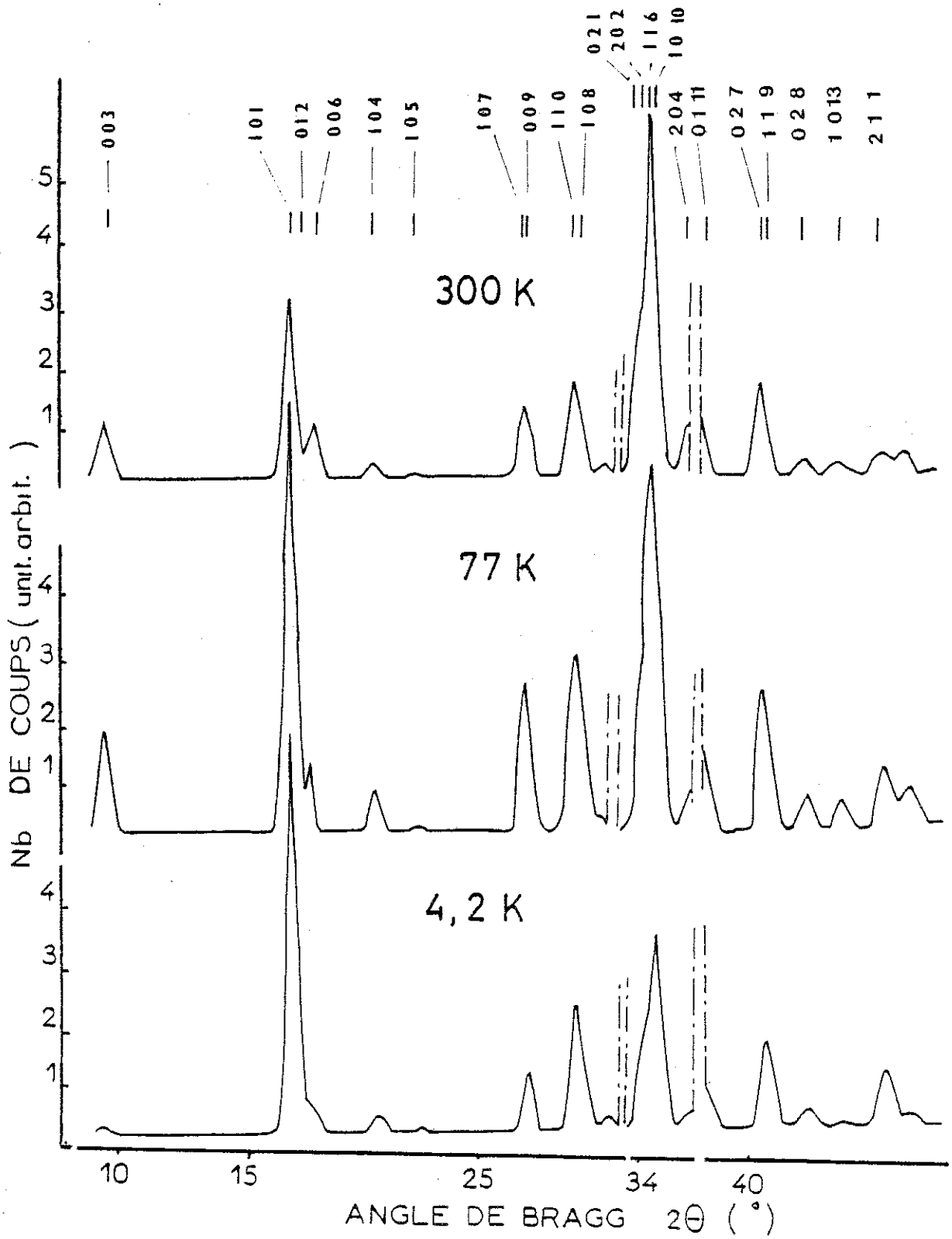


Figure 58 : $ErFe_3$: Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 300 K, 77 K et 4,2 K.

l'axe $\vec{c}$ en accord avec les mesures d'aimantation. L'affinement de la structure dans un tel modèle conduit à un facteur de confiance R = 2,5 % pour les valeurs des moments présentés dans le tableau 16. A 77 K, l'intensité de la raie 003 a fortement augmenté ; les moments magnétiques ne sont plus parallèles à $\vec{c}$. Comme dans $ErNi_3$ à 5,5 K, le meilleur modèle permettant de rendre compte des intensités expérimentales est un arrangement non colinéaire des moments magnétiques dans un plan contenant l'axe $\vec{c}$. La valeur des moments et l'angle Θ qu'ils font avec l'axe $\vec{c}$ sont portés sur le tableau 16. Le tableau 17 montre un accord satisfaisant entre les intensités observées et celles calculées à l'aide de ce modèle.

A 300 K, la raie 003 est toujours observée forte ; un modèle de structure colinéaire avec les moments magnétiques dans le plan de base en accord avec les mesures magnétiques permet de rendre compte des intensités observées. Les résultats de l'affinement sont portés sur le tableau 16.

Tableau 16 : Résultats de l'analyse des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 4,2, 77 et 300 K.

Atomes	4,2 K		77 K		300 K	
	$\lvert\vec{M}\rvert$ (μ_B)	$\Theta=(\vec{M},\vec{c})$	$\lvert\vec{M}\rvert$ (μ_B)	$\Theta=(\vec{M},\vec{c})$	$\lvert\vec{M}\rvert$ (μ_B)	$\Theta=(\vec{M},\vec{c})$
Er_I	9,6 ± 0,5	0	8,8 ± 0,2	38 ± 4°	3,6 ± 0,3	90°
Er_{II}	8,9 ± 0,3	0	8,4 ± 0,2	57 ± 4°	4,1 ± 0,2	90°
Fe	1,9 ± 0,2	180	1,9 ± 0,1	236 ± 4°	1,7 ± 0,1	90°

Nous avons comparé dans le tableau 17 les composantes de l'aimantation spontanée mesurées suivant les différentes directions cristallographiques à celles calculées à partir des différents arrangements ainsi déterminés. L'accord est très satisfaisant.

Tableau 17 : $ErFe_3$: Comparaison des composantes de l'aimantation spontanée mesurée suivant les différentes directions à celles calculées à partir des différents modèles.

Température (K)	Direction	Composantes de l'aimantation spontanée (μ_B)	
		Observée	Calculée
4,2	$\vec{a}$	0	0
	$\vec{b}$	0	0
	$\vec{c}$	3,74	3,6 ± 0,8
77	$\vec{a}$	1,60	1,52 ± 0,5
	$\vec{b}$	2,02	1,8 ± 0,5
	$\vec{c}$	1,65	1,74 ± 0,5
300	$\vec{a}$	1,1	0,7 ± 0,5
	$\vec{b}$	1,1	0,7 ± 0,5
	$\vec{c}$	0	0

4 - ANISOTROPIE DE L'AIMANTATION DES ATOMES DE FER DANS $ErFe_3$

L'étude de l'évolution de la structure magnétique de $ErFe_3$ avec la température et la mise en évidence de trois phases magnétiques permettent une meilleure compréhension des anomalies de champ hyperfin observées par effet Mössbauer. Van der Kraan et al[34] ont étudié la variation du champ hyperfin sur le fer en fonction de la température. Elle est reportée sur la figure 59. Une discontinuité des champs hyperfins des sites 3b et 6c est observée à la température T_{R_1}, alors que le champ hyperfin du site 18h varie de manière apparemment monotone. Pour interpréter ces deux discontinuités, une distorsion de la structure cristallographique entraînant un déplacement des atomes avait été évoquée[35]. L'étude par diffraction neutronique que nous avons effectuée a montré qu'il n'en est rien ; par contre, nous avons mis en évidence à la température T_{R_1} une brusque discontinuité de l'angle des moments des différents atomes avec l'axe $\vec{c}$. Par ailleurs, les processus d'aimantation que nous avons étudiés sur un monocristal de YFe_3 sont caractérisés par une forte anisotropie magnétocristalline à laquelle est associée une

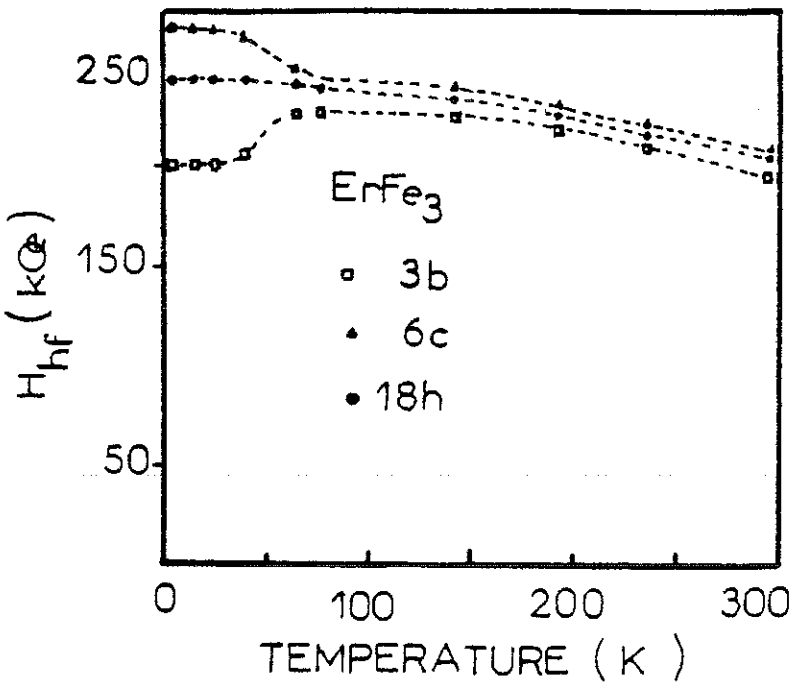


Figure 59 : $ErFe_3$: Variation thermique des champs hyperfins sur les différents sites de fer d'après (34).

forte anisotropie des moments des atomes de fer. Comme dans "Y_2Fe_{17}", cette anisotropie de l'aimantation des atomes de fer résulte d'une réduction de la contribution orbitale à l'aimantation lorsque les moments sont perpendiculaires à leur direction de facile aimantation. Un tel effet nous a permis d'interpréter l'anomalie de champ hyperfin observée dans Tm_2Fe_{17}. A la plus faible valeur du champ hyperfin est associée la direction de facile aimantation puisque l'effet de la contribution orbitale sur le champ hyperfin est opposé à celui de la contribution de spin. En conséquence les variations des champs hyperfins observées sur $ErFe_3$ correspondent à des variations de la contribution orbitale au cours de la brusque réorientation des moments. En dessous de T_{R_1} on observe une réduction du champ hyperfin des atomes de fer du site 3b, l'effet étant inverse pour les atomes du site 6c. A ces températures, tous les moments sont parallèles à l'axe $\vec{c}$ qui est donc de facile aimantation pour les moments du site 3b et de difficile aimantation pour ceux du site 6c. Une anisotropie notable de l'aimantation n'est observée que sur ces deux sites car leur environnement axial a donné lieu à une contribution orbitale notable à leur aimantation.

Tableau 18 : Comparaison des intensités magnétiques observées à celles calculées à l'aide de notre modèle à 77 K.

h k l	$I_M^{calc.}$	$I_M^{obs.}$
0 0 3	10,8	11,0
1 0 1	42,2	42,2
0 1 2	2,6	2,8
0 0 6	9,0	9,2
1 0 4	3,8	4,0
0 1 5	0,7	0,4
1 0 7	12,7	12,7
0 0 9	0,0	0,1
1 1 0	10,0	10,2
0 1 8	4,5	4,4
1 1 3	2,4	2,8
0 2 1	2,3	2,1
2 0 2	0	0
1 1 6	2,6	2,8
1 0 10	0,6	0,8
0 2 4	0,2	1,1

En conclusion, les composés RFe_3 sont le siège d'une compétition entre anisotropies locales des atomes de fer qui, en raison des fortes interactions d'échange se traduit par une anisotropie globale des atomes de fer favorisant le plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

V - DISCUSSION

Les composés RM_3 sont formés de deux types d'atomes magnétiques , chacun réparti dans des sites cristallographiques d'environnements différents. En raison du caractère uniaxe de la structure ils sont caractérisés par une anisotropie magnétocristalline macroscopique très importante. Les atomes M occupent trois sites cristallographiques : comme nous l'avons montré dans $ErFe_3$, seuls les atomes de deux de ces sites contribuent notablement à l'anisotropie. De plus, leur contribution respective s'oppose ; il en résulte cependant une forte anisotropie macroscopique à laquelle est associée une anisotropie de l'aimantation importante. Lorsque l'atome de terre rare est magnétique et isotrope, comme le gadolinium, les processus d'aimantation deviennent déjà plus complexes car fortement dépendant des interactions magnétiques entre ces deux types d'atomes. Leur analyse dans $GdCo_3$ nous a permis de montrer que les interactions 3d-4f décroissent fortement à basse température. On considère généralement que ces interactions proviennent, par le biais de l'interaction de contact avec la couche 4f, uniquement de la polarisation négative des électrons 5d des atomes de terres rares par les spins des atomes 3d fortement corrélés ; or le couplage du spin 4f doit également réagir sur cette polarisation ; l'effet serait d'autant plus sensible que le spin 4f prend de l'importance, c'est-à-dire à basse température.

Lorsque les atomes de terres rares, répartis sur deux sites différents, sont anisotropes, les propriétés des composés RM_3 résultent, non seulement de l'anisotropie du métal 3d, mais également du compromis entre les anisotropies locales opposées des deux sites de terres rares qui deviennent prépondérantes à basse température. Les domaines d'existence des diverses structures magnétiques que nous avons observées dans les composés ErM_3 sont résumés sur la figure 60. Dans $ErNi_3$, où le magnétisme du nickel est négligeable, c'est le dernier compromis qui stabilise la structure non colinéaire en dessous de 10 K. Dans $ErCo_3$, l'augmentation des interactions d'échange apportées par le magnétisme des atomes de cobalt et l'anisotropie magnétocristalline de ces derniers

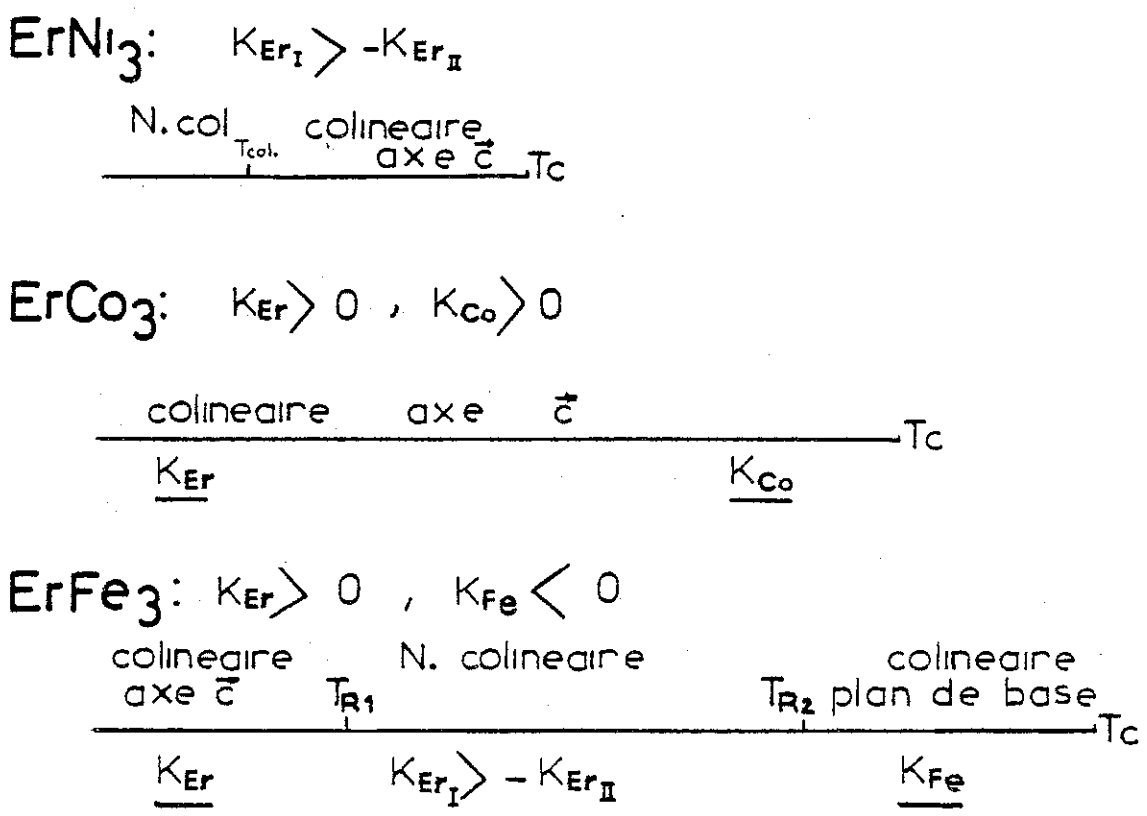


Figure 60 : Structures magnétiques rencontrées dans les composés RM_3. Les anisotropies locales prépondérantes contribuant à la stabilité de la structure sont soulignées.

favorise une structure colinéaire d'axe $\vec{c}$ à toute température inférieure à T_c. Dans $ErFe_3$, les interactions d'échange sont du même ordre de grandeur, mais l'anisotropie globale des atomes de fer s'oppose à l'anisotropie globale des atomes d'erbium. Au-dessus de T_{R_2} = 210 K, l'anisotropie des atomes de fer l'emporte ; la structure est colinéaire dans le plan de base de la structure. En dessous de T_{R_1} = 42 K, c'est l'anisotropie des atomes d'erbium qui l'emporte comme dans $ErCo_3$; la structure est colinéaire et d'axe $\vec{c}$. Entre T_{R_1} et T_{R_2}, la réorientation des moments s'effectue ; la structure magnétique, qui est devenue non colinéaire et les processus d'aimantation dépendent fortement du compromis entre les anisotropies locales opposées des atomes d'erbium.

Une étude quantitative de ces anisotropies locales a été effectuée par J. Rossat-Mignod et Yakinthos[36] en étudiant la perturbation du champ cristallin sur le multiplet fondamental des ions R^{3+} dans les composés RM_3. Le potentiel électrostatique créé par les environnements des deux types d'atomes d'erbium a été calculé en utilisant un développement en harmoniques sphériques cohérent avec les opérateurs de Stevens[37] décrivant l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_c = \alpha V_2^0 O_2^0 + \beta(V_4^0 O_4^0 + V_4^3 O_4^3) + \gamma(V_6^0 O_6^0 + V_6^3 O_6^3 + V_6^6 O_6^6)$$

Les paramètres V_l^m ont été calculés dans un modèle de charges ponctuelles. Les résultats ont montré que pour les deux environnements les termes d'ordre 2 sont prépondérants. Les termes d'ordre quatre et six ont alors été négligés. Les paramètres V_2^0 valent -580 et 220 cm^{-1} respectivement pour Er_I d'environnement analogue à l'erbium dans les ErM_5, et pour Er_{II} d'environnement proche de l'erbium dans ErM_2. Le coefficient α étant positif pour l'erbium, la direction de facile aimantation pour les atomes Er_I est l'axe $\vec{c}$; il est plan de base pour les atomes Er_{II}. Les termes d'ordre deux de l'Hamiltonien de champ cristallin s'écrivent :

$$\mathcal{H}_c = \alpha \quad V_2^0 \left| 3J_z^2 - J(J+1) \right|$$

ils correspondent dans un développement classique à une anisotropie locale de la forme :

$$E_a = K \sin^2\Theta$$

Θ étant l'angle des moments avec l'axe unique de quantification. Dans les composés ErM_3, K_{Er_I} est alors positif et $K_{Er_{II}}$ est négatif.
Dans ce formalisme, l'énergie du composé $ErNi_3$, dans lequel le magnétisme du nickel peut être négligé, s'écrit :

$$E = K_I \sin^2\Theta_I + K_{II} \sin^2\Theta_{II} - W \cos(\Theta_I - \Theta_{II})$$

W représente l'énergie de couplage entre ces deux sites d'erbium.
La minimisation de cette énergie permet de déterminer la configuration d'équilibre définie par Θ_I et Θ_{II}. Elle conduit aux systèmes d'équations :

$$(K_I/W \quad \sin 2\Theta_I + \sin(\Theta_I - \Theta_{II}) = 0$$

$$(K_{II}/W)\sin 2\Theta_{II} - \sin(\Theta_I - \Theta_{II}) = 0$$

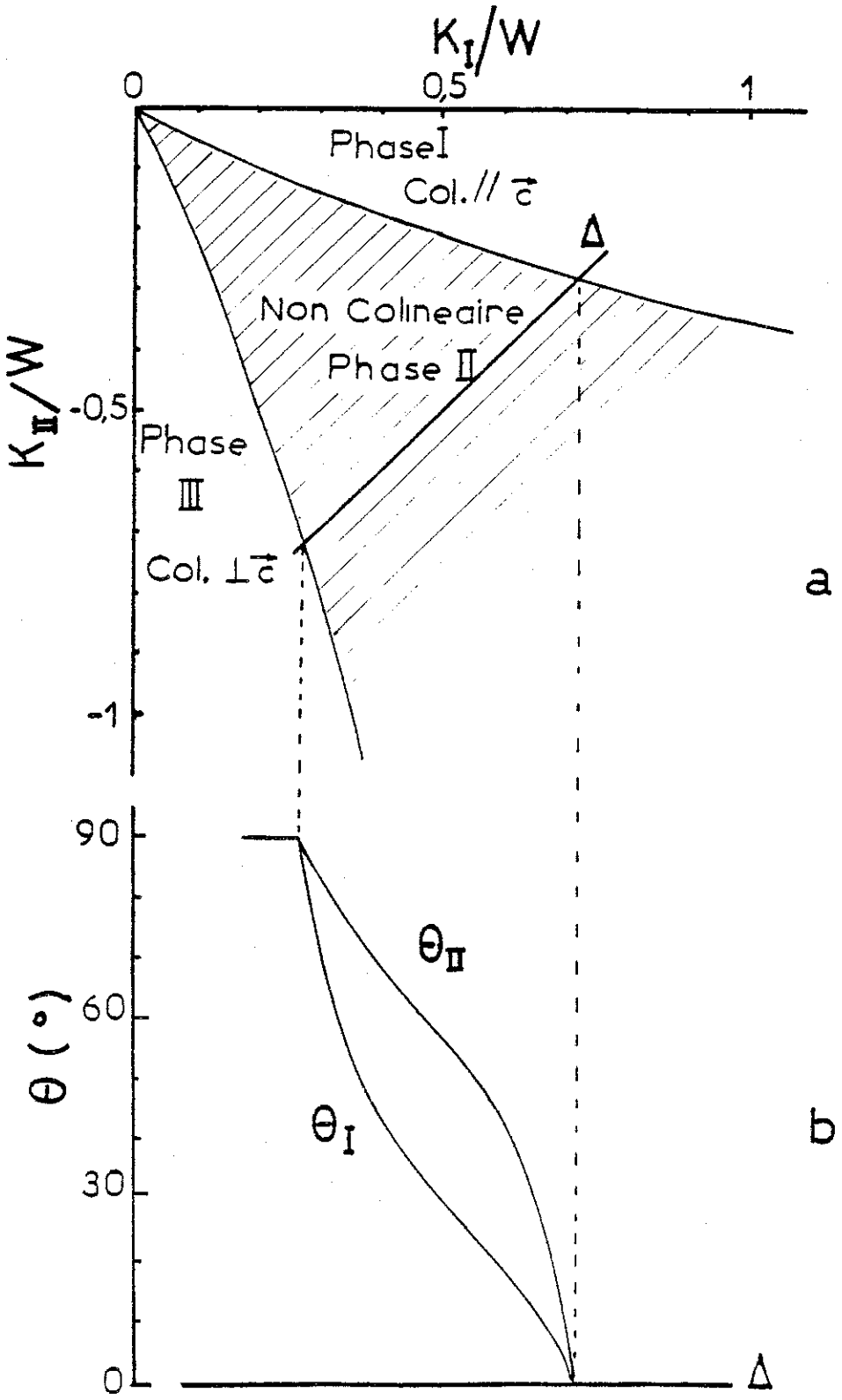


Figure 61 : a - Domaine d'existence des trois phases dans le quart de plan $K_I/W > 0$, $K_{II}/W < 0$

b - Variation des angles Θ_I et Θ_{II} lorsque l'on passe de la phase I à la phase III.

Il existe deux solutions triviales à ce système, l'une où $\Theta_I = \Theta_{II} = 0$ définie la phase I, l'autre où $\Theta_I = \Theta_{II} = \Pi/2$ la phase III. Les structures magnétiques qui caractérisent ces deux phases sont colinéaires. Une solution correspond à la phase II non colinéaire d'angles Θ_I et Θ_{II} tels que :

$$\cos(\Theta_I + \Theta_{II}) = -(W/2K_I + W/2K_{II})$$

$$\sin(\Theta_I + \Theta_{II}) = (W/2K_{II} - W/2K_I)\ \mathrm{tg}(\Theta_I - \Theta_{II})$$

Cependant, cette solution n'existe que dans le domaine défini par $-2 < W/K_I + W/K_{II} < +2$; elle est stable, car d'énergie minimum. Sur la figure 61 (a) nous avons représenté les domaines d'existence de ces trois phases dans le quart de plan $K_I/W > 0$ et $K_{II}/W < 0$ correspondant à la situation des composés RM_3.

La linéarisation du système lorsque $\Theta_I \to \varepsilon_I$ et $\Theta_{II} \to \varepsilon_{II}$, ou lorsque $\Theta_I \to \Pi/2 - \varepsilon_I$ et $\Theta_{II} \to \Pi/2 - \varepsilon_{II}$, avec ε_I et ε_{II} petits conduit aux relations

$$\varepsilon_I = -K_{II}\,\varepsilon_{II}/K_I = \left[3\,\frac{2 \mp (W/K_I + W/K_{II})}{(1 + K_I/K_{II})^3\ W/K_I \mp 8}\right]^{1/2}$$

Les frontières de la phase II étant définies par $2 \mp (W/K_I + W/K_{II}) = 0$, ε_I et ε_{II} tendent vers zéro lorsque l'on tend vers elles. En conséquence, les transitions entre les phases II et I, ou II et III s'effectuent sans discontinuité des angles Θ_I et Θ_{II}, comme le montre la figure 61 (b).

Cette analyse permet d'expliquer l'évolution thermique de la structure magnétique du composé $ErNi_3$: à basse température la structure est non colinéaire ; K_{Er_I} et $K_{Er_{II}}$ sont de signes contraires et les conditions $-2 < W/K_I + W/K_{II} < +2$ sont satisfaites. Lorsque la température croît, l'aimantation des atomes Er_{II}, donc leur anisotropie $K_{Er_{II}}$ décroissent plus rapidement que celles des atomes Er_I. La phase I est alors stabilisée lorsque la frontière $W/K_I + W/K_{II} = -2$ est franchie à 9,8 K. En accord avec le diagramme calculé, aucune discontinuité angulaire n'a pu être mise en évidence aussi bien par mesure d'aimantation que par diffraction neutronique.

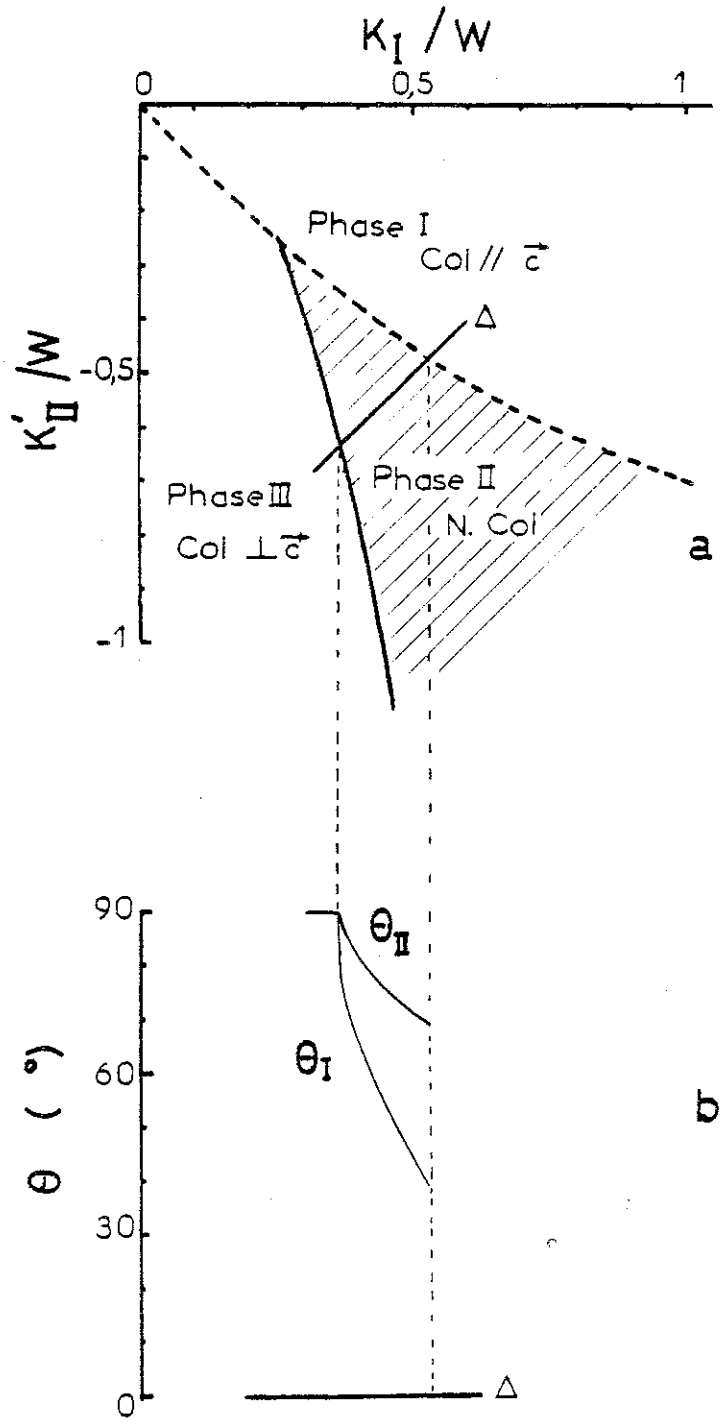


Figure 62 : a - Domaine d'existence des phases I, II et III dans le quart de plan $K_I/W > 0$ et $K'_{II} < 0$.

b - Variation des angles Θ_I et Θ_{II} lorsque l'on passe de la phase II à la phase III ou à la phase I.

Une réorientation de l'aimantation à laquelle est associée une phase non colinéaire II est également observée dans $ErFe_3$. Cependant, la transition entre la phase II et la phase I colinéaire d'axe $\vec{c}$ s'effectue avec une brusque discontinuité angulaire dont le modèle précédent ne peut rendre compte. Il convient ici de rappeler que l'environnement du site II, analogue à celui des atomes d'erbium dans la phase de Laves, a une symétrie cubique déformée. Dans ce cas, le terme d'ordre quatre V_4^0 du champ cristallin ne peut être négligé. Il donne lieu, dans l'expression classique de l'anisotropie, à un terme $K'_{II} \sin^4\Theta$. L'étude de l'anisotropie de $ErFe_2$ (38) indique que K'_{II} est négatif. Dans un modèle simplifié nous étudions la compétition entre une anisotropie locale uniaxiale du site Er_I, comme dans les composés ErM_5, et une anisotropie pseudo-cubique du site Er_{II}. Les interactions d'échange entre les atomes de fer et ceux d'erbium sont pris en compte dans le coefficient de couplage W entre les atomes d'erbium.

Dans ce modèle, l'énergie du composé $ErFe_3$ s'écrit :

$$E = K_I \sin^2\Theta_I + K'_{II} \sin^4\Theta_{II} - W \cos(\Theta_I - \Theta_{II})$$

La minimisation de cette énergie permet de conduire aux configurations d'équilibre définit par :

$$K_I/W \sin 2\Theta_I + \sin(\Theta_I - \Theta_{II}) = 0$$

$$2\, K'_{II}/W \sin^2\Theta_{II} \sin 2\Theta_{II} - \sin(\Theta_I - \Theta_{II}) = 0.$$

Comme dans le modèle précédent, il existe les deux solutions triviales caractérisant les phases colinéaires I et III. Une résolution du système par ordinateur montre qu'il existe une solution non colinéaire, caractéristique d'une phase II dans un domaine du quart de plan $K_I/W > 0$, $K'_{II}/W < 0$ représenté sur la figure 62(a).

L'étude de la transition entre les phases III et II peut être obtenue par linéarisation du système précédent en posant $\Theta_I = \frac{\Pi}{2} - \varepsilon_I$ et $\Theta_{II} = \frac{\Pi}{2} - \varepsilon_{II}$. Elle conduit aux relations :

$$\varepsilon_I = - K'_{II}\varepsilon_{II}/K_I = \left[3\, \frac{2 + (W/K_I + W/2K'_{II})}{(1 + K_I/2K'_{II})^3\, W/K_I + 8} \right]^{1/2}$$

Aucune discontinuité angulaire n'intervient au passage de la frontière d'équation $2 = W/K_I + W/2K_{II}$, séparant les phases II et III. Par contre l'étude de la transition entre la phase II et la phase I montre que la linéarisation du système ne conduit pas à des valeurs de Θ_I et Θ_{II} qui sont nulles lorsque l'on approche la frontière. En effet :

$$\Theta_I = - 2K'_{II}\ \Theta^3_{II}/K_I$$

$$\Theta_{II} = \left[3(W/K'_{II})/(W/K'_{II} - 6\ W/K_I - 12\right]^{1/2}$$

Les angles Θ_I et Θ_{II} gardent donc une valeur finie sur la frontière. A la transition entre la phase II et la phase I est associée une forte discontinuité des angles Θ_I et Θ_{II}. Sur la figure 62b, nous avons porté l'évolution des angles Θ_I et Θ_{II} de la phase II lorsque l'on traverse les deux frontières.

Dans l'exemple choisi, la discontinuité angulaire à la transition entre les phases II et I atteint respectivement 39° et 69° pour les les angles Θ_I et Θ_{II}, alors que l'on passe progressivement de la phase II à la phase I. Un tel comportement correspond à celui observé dans $ErFe_3$, en particulier aux températures T_{R_I} et $T_{R_{II}}$.

Pour effectuer une analyse quantitative raisonnable, associée à la réalité de $ErFe_3$, il conviendrait d'introduire sur chaque site Er_I et Er_{II} des constantes K et K' et de traiter d'une manière plus rigoureuse les interactions d'échange entre les atomes d'erbium et de fer ainsi que l'anisotropie de ces derniers. Le modèle schématique introduit est largement suffisant pour affirmer la nécessité de considérer les termes d'anisotropie d'ordre quatre pour le site Er_{II}.

Dans $ErCo_3$ l'importance des termes d'ordre quatre se manifeste également à 4,2 K par la transition observée lorsqu'on applique un champ perpendiculairement à l'aimantation spontanée. Comme nous l'avons discuté lors de la présentation des résultats expérimentaux, cette transition est analogue à celle observée dans $ErFe_3$ lorsque la température est inférieure à T_{R_I}.

CONCLUSION

Une nouvelle famille de matériaux magnétiques, aux propriétés très diverses, est apparue avec l'étude sur les alliages entre les métaux de terres rares et les métaux de transition 3d. A l'état cristallisé, ces alliages se présentent sous la forme d'un grand nombre de composés intermétalliques. Par pulvérisation cathodique, ils peuvent être obtenus à l'état amorphe dans une large gamme de concentration. Ils ont permis une meilleure compréhension du magnétisme 4f, en particulier des effets des interactions d'échange et de champ cristallin. De nombreux comportements magnétiques ont été observés : structures magnétiques non colinéaires, structures magnétiques modulées caractéristiques d'un singulet fondamental et coercivité intrinsèque. De plus, l'évolution du magnétisme 3d dans ces alliages amorphes apporte des précisions notables sur l'apparition du magnétisme de bande. Cependant, c'est lorsque les corrélations entre métaux 3d sont importantes que ces matériaux présentent le plus d'intérêt. Il est alors possible d'associer à la température ambiante, l'anisotropie magnétocristalline des atomes de terres rares et des métaux de transition 3d. Cette coexistence a permis d'obtenir des propriétés exceptionnelles telles que la coercivité record des aimants $SmCo_5$ ou les propriétés magnétostrictives de $TbFe_2$. Notre étude apporte une meilleure compréhension des phénomènes régissant les anisotropies respectives des atomes de transition et de terres rares.

L'anisotropie des métaux de transition a été étudiée dans les composés de l'yttrium, lequel n'est pas magnétique ; d'une part dans Y_2Fe_{17} et YFe_3 où le magnétisme du fer est bien établi, d'autre part dans YCo_3 et YNi_3 où le magnétisme du métal 3d est proche des conditions d'apparition du magnétisme. Dans les deux cas, une forte anisotropie magnétocristalline a été observée. Il lui est associée une anisotropie de l'aimantation de deux ordres de grandeur supérieure à celle mesurée dans les métaux purs. Ce résultat avait déjà été rencontré au Laboratoire

dans les composés RCo_5; Des études de diffraction par neutrons polarisés avaient montré qu'il provenait de la dépendance angulaire de la contribution orbitale à l'aimantation, contribution responsable de l'anisotropie magnéto-cristalline. Nous avons confirmé ce résultat en étudiant par effet Mössbauer l'anisotropie du champ hyperfin dans Y_2Fe_{17} en appliquant dans la direction de difficile aimantation un champ magnétique suffisant pour saturer l'aimantation. Dans cette direction, la contribution orbitale au champ hyperfin opposée à la contribution principale de spin a diminué. Il en résulte une augmentation du champ hyperfin totale. Cet effet est d'autant plus marqué que l'environnement du site est uniaxial, résultat déjà souligné dans l'étude du composé YCo_5, car la levée de dégénérescence des états 3d est plus complète. Nos résultats ont permis d'interpréter les anomalies rencontrées dans la variation du champ hyperfin lorsqu'une rotation spontanée de l'aimantation a lieu (Tm_2Fe_{17} et $ErFe_3$). En particulier, l'étude du composé $ErFe_3$ a montré que l'anisotropie globale de fer résulte en fait de la compétition entre les anisotropies locales opposées associées aux deux sites de fer à symétrie axiale.

L'étude du processus d'aimantation du composé $GdCo_3$ a mis en évidence une dépendance thermique des interactions 3d-4f. Ce résultat, qui demande à être confirmé dans les composés où le magnétisme 3d est bien établi, pourrait provenir, à basses températures, de la modification par les spins 4f de la polarisation des électrons 5d, établie à hautes température, par les spins 3d.

L'influence relative des anisotropies des atomes de terres rares et de l'échange a été étudiée dans les composés $ErNi_3$ où le magnétisme du nickel est négligeable et dans les composés $ErCo_3$ et $ErFe_3$ où les interactions d'échange sont fortes et d'un même ordre de grandeur, mais où les anisotropies des atomes 3d sont opposées. La compétition entre les anisotropies locales des atomes d'erbium sur les deux sites de terre rare est clairement mis en évidence par l'existence d'une configuration non colinéaire des moments à basse température dans $ErNi_3$. L'évolution de cette configuration vers une structure colinéaire quand la température augmente résulte de la variation thermique différente de ces deux anisotropies locales. Lorsque le magnétisme du métal de transition n'est plus négligeable, c'est le cas des composés du fer et du cobalt, les fortes interactions 3d-4f, combinées à la compétition entre les anisotropies locales des atomes 3d d'une part et celles des atomes de terre rare d'autre part, conduisent à des propriétés diverses qui sont associées à trois phases magnétiques distinctes : la phase I

colinéaire d'axe $\vec{c}$, la phase II non colinéaire et la phase III colinéaire perpendiculaire à $\vec{c}$. La transition entre les phases I et II présente une importante discontinuité angulaire, tandis que celle entre les phases II et III n'en présente pas. Nous avons étudié les conditions de stabilité de chacune de ces phases magnétiques en fonction des paramètres d'échange et d'anisotropie. Nous avons en particulier montré que dans ces composés uniaxiaux, la seule considération des termes d'ordre deux du développement classique de l'énergie d'anisotropie ne peut pas rendre compte de la discontinuité angulaire observée lors de la transition entre les pha phases I et II. Par contre, cette discontinuité s'explique en considérant dans le développement de l'anisotropie un terme d'ordre deux positif pour l'Er_I dont l'environnement est proche de celui des atomes d'erbium dans les composés hexagonaux RM_5 et des termes d'ordre quatre importants pour les atomes Er_{II} car leur environnement, qui est proche de celui des atomes d'erbium dans les phases de Laves cubiques ErM_2, est pseudocubique.

L'ensemble de ces résultats permet de comprendre les propriétés exceptionnelles d'aimant permanent récemment découvertes dans les alliages Nd-Fe proche de la composition $NdFe_2$. En effet, dans $ErFe_3$ nous avons vu que les atomes d'erbium dans le site II caractéristique des phases de Laves ont des constantes d'anisotropie d'ordre deux et quatre négatives favorisant le plan de base. Les coefficients multiplicateurs de Stevens d'ordre deux et quatre du néodyme étant opposés à ceux de l'erbium, les constantes d'ordre deux et quatre de l'anisotropie des atomes de néodyme dans le site II sont positives et favorisent l'axe $\vec{c}$. De plus, la discontinuité des champs hyperfins dans $ErFe_3$ montre que l'axe $\vec{c}$ est l'axe de facile aimantation pour les atomes de fer du site 3b analogue au site des atomes de fer dans les phases de Laves. En conclusion, dans $NdFe_2$ comme dans $SmCo_5$, l'anisotropie des atomes 3d peut s'ajouter à celle des atomes de terres rares. Cependant, pour bénéficier de ces propriétés, il convient d'une part de stabiliser le composé qui n'existe que sous pression dans le diagramme Nd-Fe, d'autre part d'obtenir la variété hexagonale afin de conserver les propriétés uniaxiales. C'est probablement pour satisfaire ces conditions que les nouveaux aimants Nd-Fe contiennent comme additifs du cobalt et de l'aluminium. La teneur de ces éléments doit correspondre à la limite de stabilité de la phase afin d'obtenir par traitement thermique une microstructure nécessaire à la minimisation des effets de nucléation de domaines magnétiques inverses.

RÉFÉRENCES

1 - R.P. ELLIOTT
Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Company, 442

2 - J.V. FLORIO, N.C. BAENZIGER, R.E. RUNDLE
Acta Cryst., a (1956) 371.

E.S. MAKAROV et S.P. VINOGRADOV
Sov. Phys. Cryst., 1 (1956) 634.

3 - D. GIVORD, R. LEMAIRE
C.R. Acad. Sc. Paris, 274 (1972) 1166.

4 - D. GIVORD, R. LEMAIRE, J.M. MOREAU et E. ROUDAULT
J. Less. Comm. Metals, 29 (1972) 361.

5 - International Table for X-Ray Cristallography, Vol. III,
Kynoch Press, Birmingham (1962).

6 - L.D. LANDAU et E.H. LIFSHITZ
Electrodynamique des milieux continus, Ed. Mir (1969) 195.

7 - A. ARROTT
Phys. Rev., 108 (1957) 1394.

8 - D. GIVORD, R. LEMAIRE, W.J. JAMES, J.M. MOREAU et J.S. SHAH
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG-7 (1971) 657.

9 - W. SUCKSMITH et F.R.S. THOMPSON
Proc. Roy. Soc. (London), 225 (1954) 362.

10 - L. NEEL, R. PAUTHENET, G. RIMET et V.S. GIRON
J. Appl. Phys., 31 (1960) suppl. 275.

11 - N. MORI, Y. FUKADA et T. UKAI
J. Phys. Soc. Japan, 35 (1974) 1263.

N. MORI, T. UKAI et H. YOSHIDA
J. Phys. Soc. Japan, 37 (1974) 1272.

12 - C. ZENER
Phys. Rev., 96 (1954) 1335.

13 - H.B. CALLEN et E. CALLEN
J. Phys. Chem. Solids, 2 (1966) 1271.

H.B. CALLEN et S. SHTRIKMAN
Sol. Stat. Commun., 3 (1965) 5.

14 - J.M. ALAMEDA, D. GIVORD, R. LEMAIRE et Q. LU
J. Appl. Phys., 52(3) (1981) 2079.

15 - E.R. CALLEN et H.B. CALLEN
J. Phys. Chem. Solids, 16 (1960) 310.

16 - A.J. FREEMAN et R.E. WATSON
Acta Cryst., 14 (1961) 231.

17 - W. STEINER et R. HAFERL
Phys. Stat. Sol. (a), 42 (1977) 739.

P.C. GUBBENS, J.H.F. VAN APELDOORN, R.M. VAN DER KRAAN et K.H.J. BUSCHOW
J. Phys. F : Metal Phys., 4 (1974) 921.

18 - H. KAWAKAMI, T. HIHARA, Y. KOI et T. WAKIYAMA
J. Phys. Soc. Japan, 33 (1972) 1591.

19 - P.C.M. GUBBENS et K.H.J. BUSCHOW
Phys. Stat. Sol. (a), 34 (1976) 729.

20 - K.N.R. TAYLOR
Advances in Physics, 20 (1971) 551.

21 - E. PARTHE, R. LEMAIRE
Acta. Cryst., 331 (1975) 1879.

22 - D. GIVORD, F. GIVORD et R. LEMAIRE
J. de Physique, Suppl. C1 (1971) 668.

23 - E.C. STONER
Proc. Roy. Soc., A154 (1936) 656.

24 - P. MOLHO
Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble (1979).

D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, P. MOLHO et F. TASSET
J. Appl. Phys., 52 (1981) 2087.

D. PACCARD et R. PAUTHENET
C.R. Acad. Sc. Paris, 264 (1967) 1056.

25 - D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, P. MOLHO et F. TASSET
J. Magn. Magn. Mat., 21 (1980) 307.

26 - E. KIREN, J. SCHWEIZER et F. TASSET
Phys. Rev., 186, n° 2 (1969). 479.

F. TASSET
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1975).

27 - R. LEMAIRE, R. PAUTHENET, J. SCHWEIZER et I. SILVERA
J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967) 2471.

28 - D. GIVORD, J. LAFOREST et R. LEMAIRE
Physica, 86-88B (1977) 204.

J. Appl. Phys., 50 (1979) 7489.

29 - D. GIVORD, J. LAFOREST, R. LEMAIRE et Q. LU
J. Magn. Magn. Mat., 31 (1981) 191.

30 - R. LEMAIRE
Cobalt, 32 (1966) 132.

31 - Q. LU
Thèse d'Université, Université de Grenoble (1981).

32 - J. YAKINTHOS et J. ROSSAT-MIGNOD
Phys. Stat. Sol. (b), 50 (1972) 747.

33 - K.H.J. BUSCHOW et A.S. VAN DER GOOT
Phys. Stat. Sol., 35 (1969) 515.

34 - A.M. VAN DER KRAAN, P.C.M. GUBBENS et K.H.J. BUSCHOW
Phys. Stat. Sol. (a), 31 (1975) 495.

35 - G.J. BOWDEN et R.K. DAY
J. Phys. F : Metal Phys., 7 (1977) 191.

S.K. ARIF, D. St. P. BUNBURY, G.J. BOWDEN et R.K. DAY
J. Phys. F : Metal Phys., 5 (1975) 1048.

36 - J. ROSSAT-MIGNOD et J. YAKINTHOS
Phys. Stat. Sol. (b), 47 (1971) 239.

37 - K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc. London, A65 (1952) 209.

38 - C. MEYER
Thèse d'Etat, Université de Grenoble

M.P. DARIEL et U. ATZMONY
Intern. J. Magn., 4 (1973) 213.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNÉTOCRISTALLINE DU COMPOSÉ Y_2Fe_{17} : ANISOTROPIE DE L'ÉNERGIE ET ANISOTROPIE DE L'AIMANTATION	
INTRODUCTION	3
I - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE Y_2Fe_{17}	9
1 - Description des structures idéales R_2M_{17}	9
2 - Détermination de la structure réelle du composé Y_2Fe_{17}	12
a - Méthode expérimentale	12
b - Résultats	12
3 - Discussion sur la structure réelle de "Y_2Fe_{17}"	19
II - PROPRIETES MAGNETOSTATIQUE DE "Y_2Fe_{17}"	21
1 - Méthodes expérimentales	21
2 - Mesures d'aimantation sous champs intenses	22
3 - Détermination des paramètres d'anisotropie magnéto-cristalline	25
4 - Discussion	29

Pages

III - DETERMINATION DES VALEURS DES MOMENTS MAGNETIQUES DANS Y_2Fe_{17} PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISES 33

1 - Principe de la mesure 33
2 - Conditions expérimentales 35
3 - Résultats expérimentaux 36

IV - ETUDE PAR EFFET MÖSSBAUER DE L'ANISOTROPIE DE LA CONTRIBUTION ORBITALE DE L'AIMANTATION DES ATOMES DE FER 41

1 - Principe de la mesure 41
2 - Conditions expérimentales 43
3 - Etude des spectres réalisés en champ nul 44
4 - Etude des spectres réalisés sous champ 47

V - CONCLUSION 53

DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE DE L'ANISOTROPIE MAGNÉTOCRISTALLINE ET DES PROCESSUS D'AIMANTATION DES COMPOSÉS RM_3

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES RM_3 55

II - ANISOTROPIE DE L'AIMANTATION DANS LES COMPOSES YM_3 61

1 - Propriétés magnétostatiques de YFe_3 61
2 - Propriétés magnétostatiques de YNi_3 64
3 - Propriétés magnétostatiques de YCo_3 67

III - PROCESSUS D'AIMANTATION DU COMPOSE $GdCo_3$ 73

IV - PROCESSUS D'AIMANTATION ET STRUCTURES MAGNETIQUES DES COMPOSES $ErNi_3$, $ErCo_3$ ET $ErFe_3$ 84

1 - $ErNi_3$ 84

Pages

2 - $ErCo_3$ 89

3 - $ErFe_3$ 92

4 - Anisotropie de l'aimantation des atomes de fer dans $ErFe_3$ 98

V - DISCUSSION 101

CONCLUSION 109

RÉFÉRENCES 113

RÉSUMÉ

Le présent travail apporte une contribution aux propriétés anisotropes des composés RM_3 et R_2M_{17} (R = Y ou terre rare ; M = Ni, Co, Fe). Nous avons mis en évidence une forte anisotropie de l'aimantation macroscopique des métaux 3d dans ces composés. Par étude de diffraction de neutrons polarisés et d'effet Mössbauer, nous avons montré qu'elle provient essentiellement des atomes dont la symétrie locale est uniaxiale. Elle résulte de la variation de la contribution orbitale à l'aimantation par l'intermédiaire des effets anisotropes du couplage spin-orbite. Les processus d'aimantation rencontrés dans ces composés sont dus à la compétition entre des anisotropies locales opposées à travers les interactions d'échange. Les transitions magnétiques observées dans les composés ErM_3 s'interprètent à partir des relations structurales entre les composés RM_3, RM_5 et RM_2 qui associent des environnements locaux uniaxiaux et pseudocubiques.

Enfin, l'étude du composé $GdCo_3$ a mis en évidence une variation thermique du coefficient d'échange Gd-Co que nous expliquons par une modification par les spins 4f de la polarisation des électrons 5d établie par les spins 3d à haute température.

Magnétisme, composés terre rare-métaux de transition, anisotropie magnétocristalline, processus d'aimantation, structures magnétiques, effet Mössbauer, diffraction de neutrons.