

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

PIERRE MOLHO

SUJET

**Magnétisme 3d dans les composés
entre l'yttrium et le nickel**

Soutenue le 10 juillet 1979 devant la Commission d'Examen

J.C. BARBIER

Président

M. CYROT

F. GAUTIER

D. GIGNOUX

D. PACCARD

F. TASSET

Examineurs

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARRIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

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

MM. VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERRAIN Alice
 MM. VERRAIN André
 VEYRET Paul
 VIGNAIS Pierre

Zoologie
 Physique Nucléaire
 Calcul électronique
 Pharmacie galénique
 Physique
 Géographie
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre
 DEMBICKI Eugéniuz
 JOHNSON Thomas
 PENNEY Thomas

CERMO
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine
 ALARY Josette
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre
 ARMAND Gilbert
 BENZAKEN Claude
 BIAREZ Jean-Pierre
 BILLET Jean
 BOUCHET Yves
 BRUGEL Lucien
 BUISSON René
 BUTEL Jean
 COHEN ADDAD Pierre
 COLOMB Maurice
 CONTE René
 DELOBEL Claude
 DEPASSEL Roger
 FONTAINE Jean-Marc
 GAUTRON René
 GIDON Paul
 GLENAT René
 GROULADE Joseph
 HACQUES Gérard
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 IDELMAN Simon
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 Mme KAHANE Josette
 MM. KRAKOWIACK Sacha
 KUHN Gérard
 LUU DUC Cuong
 MAYNARD Roger
 Mme MINIER Colette
 MM. PELMONT Jean
 PERRIAUX Jean-Jacques
 PFISTER Jean-Claude
 Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Parasitologie
 Géographie
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Géographie
 Anatomie
 Energétique (IUT I)
 Physique (IUT I)
 Orthopédie
 Spectrométrie physique
 Biochimie
 Physique (IUT I)
 M.I.A.G.
 Mécanique des fluides
 Mathématiques Pures
 Chimie
 Géologie et Minéralogie
 Chimie organique
 Biochimie médicale
 Calcul numérique
 Hématologie
 Hygiène et Médecine préventive
 Physiologie animale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Appliquées
 Physique
 Mathématiques Appliquées
 Physique (IUT I)
 Chimie organique
 Physique du solide
 Physique (IUT I)
 Biochimie
 Géologie et Minéralogie
 Physique du solide
 Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

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

MM. MARECHAL Jean
MARTIN-BOUYER Michel
MASSOT Christian
NEMOZ Alain
NOUGARET Marcel
PARAMELLE Bernard
PECCOUD François

PEFFEN René
PERRIER Guy
PHÉLIP Xavier
RACHAIL Michel
RACINET Claude
RAMBAUD Pierre
RAPHAEL Bernard

Mme RENAUDET Jacqueline
ROBERT Jean-Bernard
ROMIER Guy

SAKAROVITCH Michel
Mme SCHAEERER René
SEIGLE-MURANDI Françoise
STOEBNER Pierre
STUTZ Pierre
VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

MM. DEVINE Roderick
KANEKO AKIRA
JOHNSON Thomas
RAY Tuhina

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

Mécanique (IUT I)
Chimie (CUS)
Médecine interne
Thermodynamique
Automatique (IUT I)
Pneumologie
Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
habilitée à être directeur
de thèse).

Métallurgie (IUT I)
Géophysique-Glaciologie
Rhumatologie
Médecine Interne
Gynécologie et Obstétrique
Pédiatrie
Stomatologie
Bactériologie (Pharmacie)
Chimie-Physique
Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran-
gère habilitée à être
directeur de thèse.)

Maths appliquées
Cancérologie
Cryptogamie
Anatomie Pathologie
Mécanique
Radiologie

Spectro Physique
Maths pures
Maths appliquées
Physique

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1977

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Année Universitaire
1977-1978

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. René PAUTHENET
M. Georges LESPINARD

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean
BESSON Jean
BLOCH Daniel
BONNETAIN Lucien
BONNIER Etienne
*BOUDOURIS Georges
BRISSENEAU Pierre
BUYLE-BODIN Maurice
COUMES André
DURAND Francis
FELICI Noël
FOULARD Claude
LANCIA Roland
LONGEQUEUE Jean-Pierre
LESPINARD Georges
MOREAU René
PARIAUD Jean-Charles
PAUTHENET René
PERRET René
POLOUJADOFF Michel
TRAYNARD Philippe
VEILLON Gérard
*en congé pour études.

Electronique - Automatique
Chimie Minérale
Physique du solide - cristallographie
Génie Chimique
Métallurgie
Electronique - Automatique
Physique du Solide - cristallographie
Electronique - Automatique
Electronique - Automatique
Métallurgie
Electronique - Automatique
Electronique - Automatique
Electronique - Automatique
Physique Nucléaire Corpusculaire
Mécanique
Mécanique
Chimie-Physique
Electronique - Automatique
Electronique - Automatique
Electronique - Automatique
Chimie - Physique
Informatique Fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël
BOUVARD Maurice
COHEN Joseph
GUYOT Pierre
LACOUME Jean-Louis
JOUBERT Jean-Claude
ROBERT André
ROBERT François
ZADWORYN François

Electronique - Automatique
Génie Mécanique
Electronique - Automatique
Métallurgie Physique
Electronique - Automatique
Physique du Solide - Cristallographie
Chimie Appliquée et des Matériaux
Analyse numérique
Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François
CHARTIER Germain
CHIAVERINA Jean
IVANES Marcel
LESIEUR Marcel
MORET Roger
PIAU Jean-Michel
PIERRARD Jean-Marie
SABONNADIÈRE Jean-Claude
Mme SAUCIER Gabrielle
SOHM Jean-Claude

Informatique Fondamentale et appliquée
Electronique - Automatique
Biologie, biochimie, agronomie
Electronique - Automatique
Mécanique
Physique Nucléaire - Corpusculaire
Mécanique
Mécanique
Informatique Fondamentale et appliquée
Informatique Fondamentale et appliquée
Chimie Physique

.../...

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

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SOUQUET	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
MmeCHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM DAVID	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

Le présent travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble, dirigé par Monsieur le Professeur J.C. Barbier. Je tiens à lui exprimer ma respectueuse gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie Messieurs les Professeurs M. Cyrot, F. Gautier et D. Paccard pour avoir accepté de participer à ce jury.

L'expérience de neutrons polarisés a été réalisée avec Francis Tasset. Je le remercie sincèrement de l'aide qu'il n'a cessé de m'apporter au cours de cette étude. Je suis très sensible à sa présence dans le jury.

Damien Gignoux a assuré la responsabilité de ce travail. C'est avec un grand plaisir que je lui adresse mes remerciements pour son aide de tous les jours et pour ses qualités humaines et scientifiques qui font la qualité de son encadrement.

Remy Lemaire, Directeur de Recherches au C.N.R.S. a proposé le sujet de cette étude, et en a suivi de très près l'évolution. Je lui exprime ma profonde reconnaissance, tant pour les nombreuses discussions qu'il a suscitées et qui m'ont beaucoup apporté, que pour son enthousiasme bienfaiteur.

A des titres divers, tous les membres du Laboratoire ont participé à la réalisation de ce travail. Il m'est agréable de les remercier ici, ainsi que le personnel d'autres laboratoires (S.N.C.I., Cristallographie, I.L.L., C.E.N.G., I.S.N.) dont l'aide a toujours été efficace.

Je tiens à remercier en particulier Claudine Lacroix et Mireille Lavagna pour les discussions fructueuses dont j'ai bénéficié.

Gislaine Menéroud a assuré la dactylographie de cette thèse avec une gentillesse et une rapidité dont je la remercie vivement. Madame Trévisson a réalisé le tirage de ce mémoire dans les meilleurs délais. Je la remercie également.

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

Dans les alliages entre les métaux de transition, M, et les métaux de terres rares ou l'yttrium, R, les différences d'électronégativité et de rayon atomique entre les éléments sont trop importantes pour que des solutions solides apparaissent. Néanmoins, les atomes s'ordonnent les uns par rapport aux autres pour former un grand nombre de composés définis, qui permettent d'étudier la variation des propriétés en fonction de la concentration des constituants.

Dans les composés à base de cobalt ou de nickel, les différences entre les propriétés magnétiques résultent essentiellement de l'évolution de la structure de la bande 3d avec la composition : en particulier, la grande différence d'électronégativité entre les constituants conduit à un transfert d'électrons 5d (ou 4d) de la terre rare (ou l'yttrium) vers la bande 3d du métal de transition. Lorsque la composition s'enrichit en terre rare, le remplissage progressif de la bande 3d provoque une diminution de l'aimantation spontanée. Pour une concentration critique les atomes 3d ne sont plus porteurs de moment magnétique : YNi_5 et YCo_2 sont des paramagnétiques de Pauli, renforcés par l'échange.

Des études approfondies sur les composés RCo_2 ont permis de mettre en évidence l'apparition du magnétisme 3d sous l'effet des interactions dues aux atomes de terre rare. Un tel mécanisme, observé pour la première fois dans ces composés, avait été prévu théoriquement il y a une dizaine d'années, et appelé métamagnétisme des électrons itinérants. Un comportement analogue a été également rencontré dans le composé ThCo_5 sur un des deux sites de cobalt, ce qui témoigne de l'importance des effets de l'environnement local.

Dans les composés du nickel, dont la bande 3d est plus remplie que celle du cobalt, la décroissance de l'aimantation lorsque le taux de terre rare augmente est plus rapide. La température de Curie du composé

Y_2Ni_{17} n'est que de 149 K alors qu'elle est de 630 K dans le nickel métallique. YNi_5 ne présente plus qu'un fort paramagnétisme de Pauli. Le système yttrium-nickel fournit donc des composés particulièrement intéressants pour l'étude du magnétisme d. Les études jusqu'alors effectuées sur ces composés portaient davantage sur la compréhension des propriétés magnétiques lorsque la terre rare alliée est magnétique. Pour approfondir la connaissance de composés proches de l'apparition du magnétisme, il convient de soigner particulièrement la pureté et la qualité de la cristallisation, car ces défauts donnent souvent lieu à l'apparition d'un magnétisme inhomogène qui, très vite, n'est plus caractéristique de la matrice.

Dans le chapitre I, consacré à un rappel historique des études effectuées sur les alliages yttrium-nickel riches en nickel, nous décrivons plus particulièrement leur structure cristallographique. Le chapitre II expose les méthodes expérimentales utilisées, et le chapitre III a pour objet la présentation des résultats expérimentaux obtenus pour les composés polycristallins Y_2Ni_{17} , Y_2Ni_7 et YNi_3 , à partir de mesures d'aimantation, de susceptibilité, de chaleur spécifique et de résistivité. Les résultats de l'étude de la densité d'aimantation dans YNi_3 par diffraction de neutrons polarisés sont rassemblés dans le chapitre IV. Enfin, dans le chapitre V, nous discutons l'ensemble des résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

HISTORIQUE DES ÉTUDES SUR LES ALLIAGES YTTRIUM-NICKEL

I-1 - DIAGRAMME D'ÉTAT DU SYSTÈME Y-Ni

En 1960, Beaudry et Daane⁽¹⁾ ont étudié le système yttrium-nickel. Ils en ont établi le diagramme de phases, représenté sur la figure 1. Ce diagramme montre l'existence de neuf types de composés intermétalliques définis : Y_3Ni , Y_3Ni_2 , YNi , YNi_2 , YNi_3 , Y_2Ni_7 , YNi_4 , YNi_5 et Y_2Ni_{17} . Deux composés ont une fusion congruente : YNi et YNi_5 , les autres se forment par réaction péritectique.

En 1959, Wernick et Geller⁽²⁾ ont préparé les composés RNi_5 , où R désigne un métal de terre rare ou l'yttrium, et ils ont montré que ceux-ci sont isomorphes du composé $CaCu_5$. En 1960 ces mêmes auteurs⁽³⁾ ont montré que les composés RNi_2 cristallisent dans la phase de Laves cubique $MgCu_2$. En 1966, Buschow⁽⁴⁾ a déterminé la structure des composés R_2Ni_{17} . Ces composés cristallisent dans la structure de Th_2Ni_{17} ⁽⁵⁾. Cependant ils n'existent pas avec les terres rares allant du lanthane au néodyme. En 1969, Lemaire et Paccard⁽⁶⁾ ont précisé la structure cristallographique des composés RNi_3 et R_2Ni_{17} . À part ceux du cérium, les composés R_2Ni_7 sont isomorphes de Gd_2Co_7 , dont la structure est rhomboédrique⁽⁷⁾. À l'exception de $CeNi_3$, qui est hexagonal, tous les composés de la série RNi_3 sont rhomboédriques, isomorphes de $PuNi_3$ ⁽⁸⁾. Lemaire et Paccard ont montré que toutes ces structures se déduisent les unes des autres par des substitutions ordonnées d'atomes dans le motif cristallin. Le type, l'ordre et la fréquence de ces substitutions définissent la nature du composé et sa structure cristalline. La phase YNi_4 n'a toujours pas été isolée, et sa structure n'est pas connue.

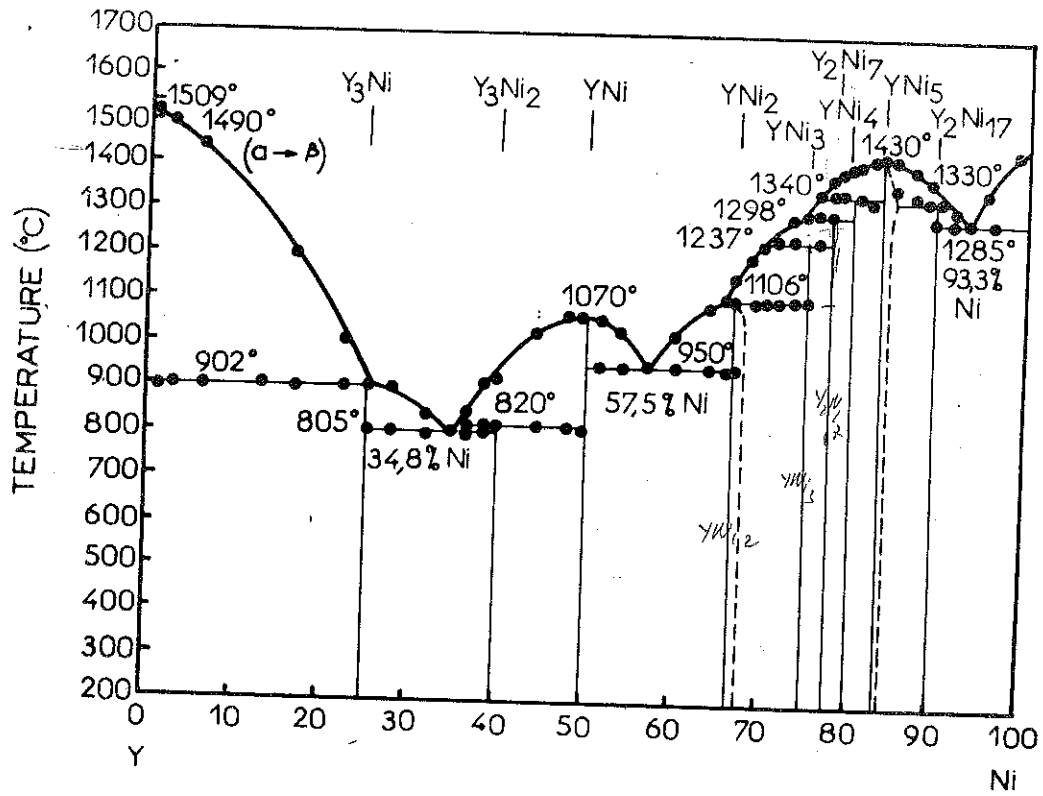


Figure 1 : Diagramme d'état des alliages yttrium-nickel d'après Beaudry et Daane.

II-2 - DESCRIPTION DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES

Y-Ni RICHES EN NICKEL

Les structures des composés définis entre le nickel et l'yttrium riches en nickel, YNi_2 , YNi_3 , Y_2Ni_7 et Y_2Ni_{17} , peuvent se déduire simplement de la structure du composé YNi_5 par des substitutions ordonnées d'atomes de nickel et d'yttrium^(6,9) : le type, l'ordre et la fréquence de ces substitutions définissent la nature du composé et sa structure cristalline.

Composé YNi_5

La structure cristalline des composés RNi_5 , où R désigne un atome de terre rare ou l'yttrium, est isomorphe de la structure de CaCu_5 ⁽²⁾. Cette structure, représentée sur la figure 2, appartient au groupe d'espace $P6/mmm$. Les positions des atomes dans la maille sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Positions des atomes dans YNi_5 (groupe d'espace $P6/mmm$)

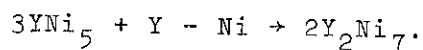
Atomes	Sites	Positions
1Y	1a	0, 0, 0
2Ni _I	2c	$\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$
3Ni _{II}	3g	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Cette structure peut être décrite comme un empilement alterné de deux types de plans :

- un plan constitué d'un arrangement hexagonal d'atomes de nickel, désignés par Ni_{II} sur la figure,
- un plan composé de deux types d'atomes, les atomes de terres rares R étant au centre d'hexagones d'atomes de nickel, désignés par Ni_I sur la figure.

Composé $Y_2Ni_7^{(6)}$

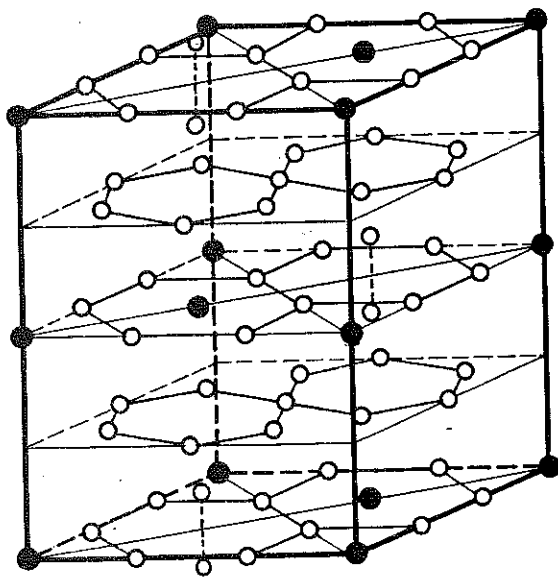
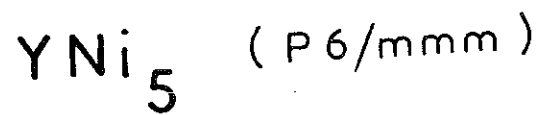
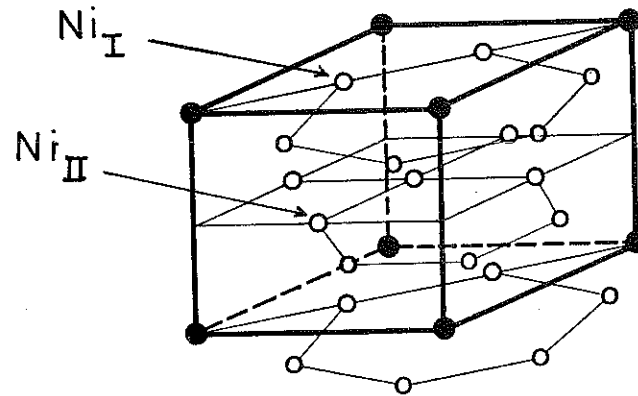
Cette structure se déduit de celle de YNi_5 par le remplacement d'atomes de nickel par des atomes d'yttrium : le motif de base est composé d'un empilement le long de l'axe $\vec{c}$ de trois mailles de YNi_5 (figure 3). Dans chaque troisième maille, un atome de nickel du plan de base, Ni_I , est remplacé par un atome d'yttrium suivant le schéma :



Les atomes d'yttrium adjacents, trop proches, se déplacent parallèlement à l'axe $\vec{c}$, de part et d'autre de la couche plane, où il ne reste que le nickel Ni_I non substitué. Pour le composé Y_2Ni_7 , isomorphe de Gd_2Co_7 , l'unité subit les translations du rhomboèdre. Sa structure est rhomboédrique, et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les positions atomiques sont portées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Positions des atomes dans Y_2Ni_7 (groupe d'espace $R\bar{3}m$), description hexagonale. On doit ajouter les translations 0, 0, 0 ; $2/3, 1/3, 1/3$ et $1/3, 2/3, 2/3$. Les valeurs de x et z sont celles de Gd_2Ni_7 .

Atomes	Sites	Positions	x	z
$6Y_I$	6c	$\pm(0, 0, z)$		0,055
$6Y_{II}$	6c	$\pm(0, 0, z)$		0,149
$3Ni_I$	3b	$0, 0, \frac{1}{2}$		
$6Ni_{II}$	6c	$\pm(0, 0, z)$		0,278
$6Ni_{III}$	6c	$\pm(0, 0, z)$		0,388
$9Ni_{IV}$	9e	$\frac{1}{2}, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
$18Ni_V$	18h	$\pm(x, \bar{x}, z ; x, 2x, z ; 2\bar{x}, \bar{x}, z)$	0,5	0,111



○ atome de nickel
● atome d'yttrium

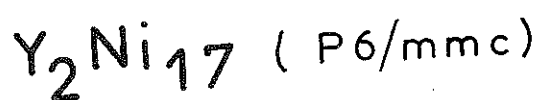
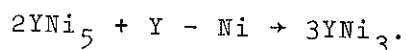


Figure 2 : Structures cristallines des composés YNi_5 et Y_2Ni_{17} .

Composé $\text{YNi}_3^{(6)}$

Le motif de base est ici un empilement le long de l'axe $\vec{c}$ de deux mailles de YNi_5 . Dans chaque deuxième maille, un atome de nickel du plan de base (Ni_I) est remplacé par un atome d'yttrium, selon le schéma :



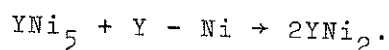
Comme dans la structure précédente, les substitutions conduisent à un déplacement des atomes d'yttrium parallèlement à l'axe $\vec{c}$. La structure obtenue est encore rhomboédrique et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$. Elle est représentée sur la figure 3. Elle est isomorphe de celle de PuNi_3 . Les positions des atomes dans cette structure sont portées dans le tableau 3.

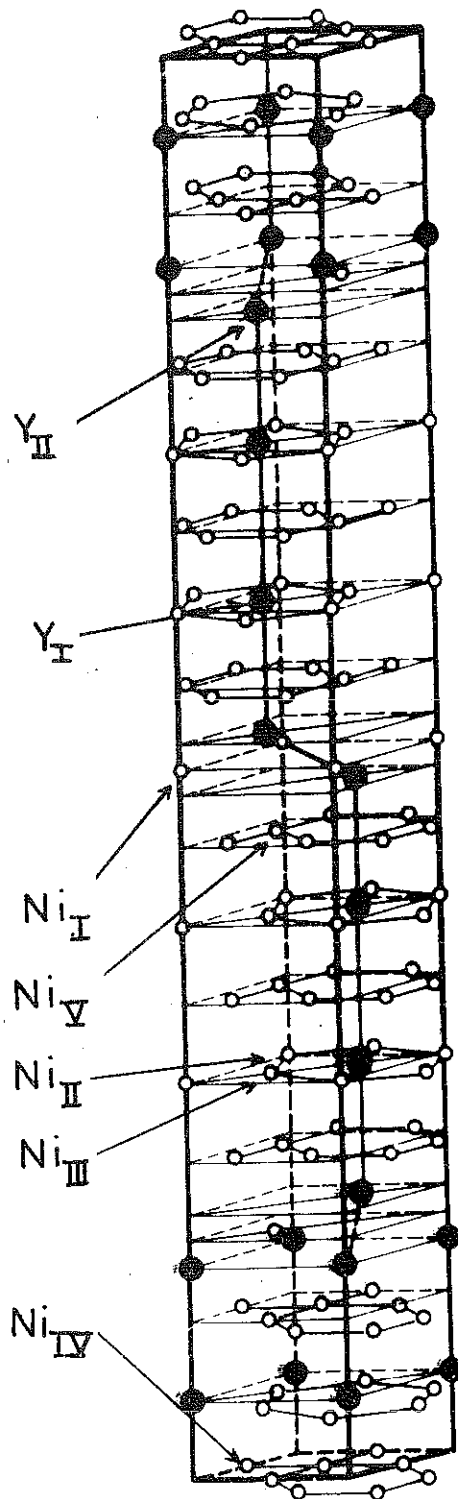
Tableau 3 : Positions des atomes dans YNi_3 (groupe d'espace $R\bar{3}m$), description hexagonale. On doit ajouter les translations $0, 0, 0$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$.

Atomes	Sites	Positions	x	z
3Y_I	3a	$0, 0, 0$		
6Y_{II}	6c	$\pm(0, 0, z)$		0,139
3Ni_I	3b	$0, 0, \frac{1}{2}$		
6Ni_{II}	6c	$\pm(0, 0, z)$		0,333
18Ni_{III}	18h	$\pm(x, \bar{x}, z ; x, 2x, z ; 2\bar{x}, \bar{x}, z)$	0,5	0,082

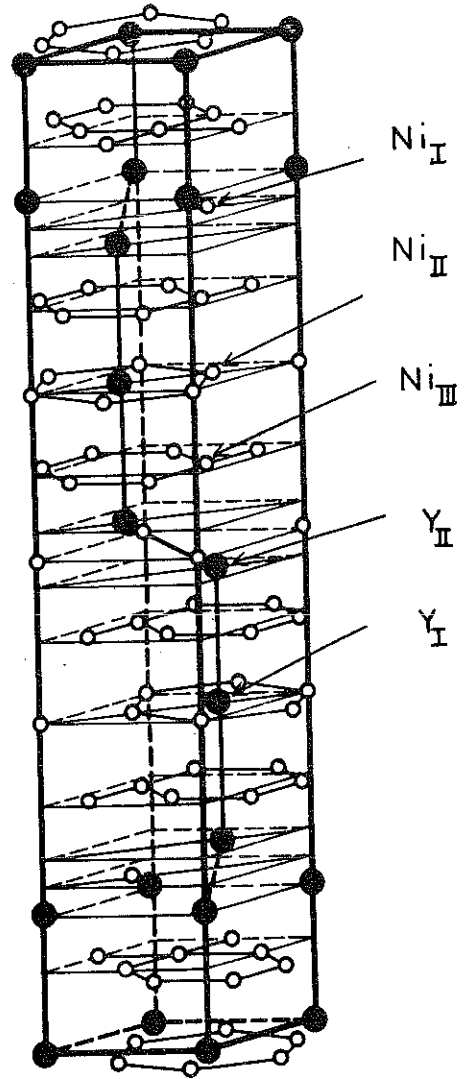
Composé $\text{YNi}_2^{(3,9)}$

La structure de ce composé est cubique ; elle appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Elle est isomorphe de la phase de Laves MgCu_2 . Elle peut aussi se déduire de la structure de CaCu_5 , en la considérant suivant un de ses axes ternaires $[1, 1, 1]$, la substitution d'un atome de nickel par un atome d'yttrium se produisant dans chaque maille de YNi_5 , selon le schéma :





Y_2Ni_7 ($R\bar{3}m$)



YNi_3 ($R\bar{3}m$)

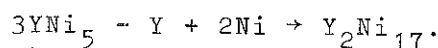
o atome de nickel

● atome d'yttrium

Figure 3 : Structures cristallines des composés Y_2Ni_7 et YNi_3 .

Composé $Y_2Ni_{17}^{(4)}$

Le type de substitutions qui permettent de générer cette structure à partir de celle de YNi_5 est ici différent. Un tiers des atomes d'yttrium est remplacé par une paire d'atomes de nickel, plus petits, suivant le schéma :



Ces substitutions ont lieu dans chaque couche plane contenant des atomes d'yttrium, à raison de deux par maille. Elles alternent sur deux des trois rangées d'atomes d'yttrium parallèles à l'axe $\vec{c}$. Les atomes de nickel de chaque paire substituée se mettent de part et d'autre du plan contenant les atomes d'yttrium. La structure de ce composé est hexagonale. Elle appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$, isotype de Th_2Ni_{17} . Elle est représentée sur la figure 2 ; la position des atomes est décrite dans le tableau 4.

Tableau 4 : Positions des atomes dans Y_2Ni_{17} (groupe d'espace $P6_3/mmc$).
Les valeurs de x, y, z sont celles de Gd_2Ni_{17} .

Atomes	Sites	Positions	x	y	z
$2Y_I$	2b	$\pm(0, 0, \frac{1}{4})$			
$2Y_{II}$	2d	$\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$			
$6Ni_I$	6g	$\frac{1}{2}, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ;$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			
$12Ni_{II}$	12j	$\pm(x, y, \frac{1}{4} ; x, x-y, \frac{1}{4} ; y-x, \bar{x}, \frac{1}{4} ;$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{4} ; x, x-y, \frac{1}{4} ; y-x, y, \frac{1}{4})$	0,333	0,956	
$12Ni_{III}$	12k	$\pm(x, 2x, z ; 2\bar{x}, \bar{x}, z ; x, \bar{x}, z ;$ $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}+z ; 2x, x, \frac{1}{2}+z ; \bar{x}, x, \frac{1}{2}+z)$	0,167		0,983
$4Ni_{IV}$	4f	$\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z ; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z)$			0,109

I-3 - PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES Y-Ni RICHES EN NICKEL

Les premières mesures magnétiques sur les alliages R-Ni ont été entreprises par Nesbitt et ses collaborateurs⁽¹⁰⁾ sur les composés RNi_5 . Ils signalent que la faible aimantation du composé YNi_5 ne semble pas provenir d'un ordre antiferromagnétique. Gignoux et al⁽¹¹⁾ ont montré que YNi_5 présente un fort paramagnétisme de Pauli, dont la susceptibilité est pratiquement indépendante de la température ($20 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole à 4,2 K). En 1962, Schrabek et Wallace⁽¹²⁾ ont étudié les propriétés magnétiques des composés RNi_2 . YNi_2 ne présente qu'un faible paramagnétisme indépendant de la température, dont la susceptibilité, déterminée par Burzo et Laforest⁽¹³⁾ vaut $2 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole à 300 K. Dans ces deux composés, le moment du nickel est supposé nul, les électrons de conduction apportés par l'yttrium remplissant la bande 3d du nickel. La comparaison entre la susceptibilité et la contribution électronique à la chaleur spécifique montre que la densité d'états au niveau de Fermi est plus élevée pour le composé YNi_5 .

Le comportement magnétique des composés Y_2Ni_{17} ⁽¹⁴⁾, Y_2Ni_7 ⁽¹⁵⁾ et YNi_3 ⁽¹⁶⁾ a été étudié à Grenoble en 1967. Ils sont ferromagnétiques avec des températures de Curie respectives de 160, 58 et 33K.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II-1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

La pureté des éléments utilisés est de 99,9 % pour l'yttrium et 99,99 % pour le nickel. Les échantillons polycristallins ont été préparés par induction haute fréquence dans un four utilisant la méthode dite du creuset froid. Le principe de cette préparation est schématisé sur la figure 4. Les constituants sont placés dans un creuset cylindrique en cuivre, refroidi par une circulation d'eau, et divisé en secteurs selon les génératrices du cylindre. Cinq spires en cuivre refroidies à l'eau entourent le creuset et sont alimentées en courant haute fréquence par un générateur. Ce courant induit dans les secteurs du creuset une densité de courants haute fréquence. Les constituants, placés dans le champ d'induction créé par cette densité de courant, sont alors le siège de courants induits qui les portent à leur température de fusion. De plus, la forme des secteurs est telle que le gradient de champ magnétique engendré produit sur les courants induits dans l'échantillon des forces électromagnétiques qui contrebalancent en partie l'action de la pesanteur. L'échantillon est alors presque lévité. Les contacts partiels entre l'échantillon et les secteurs ne donnent lieu à aucune perturbation car les différences de potentiel entre l'échantillon et les secteurs sont très faibles.

Cette méthode assure une bonne homogénéité des alliages obtenus grâce au brassage énergétique du liquide en fusion par les forces électromagnétiques. De plus, on évite toute contamination par un creuset ; les secteurs sont refroidis par une circulation d'eau, et les contacts sont suffisamment faibles pour que le creuset en cuivre ne réagisse absolument pas

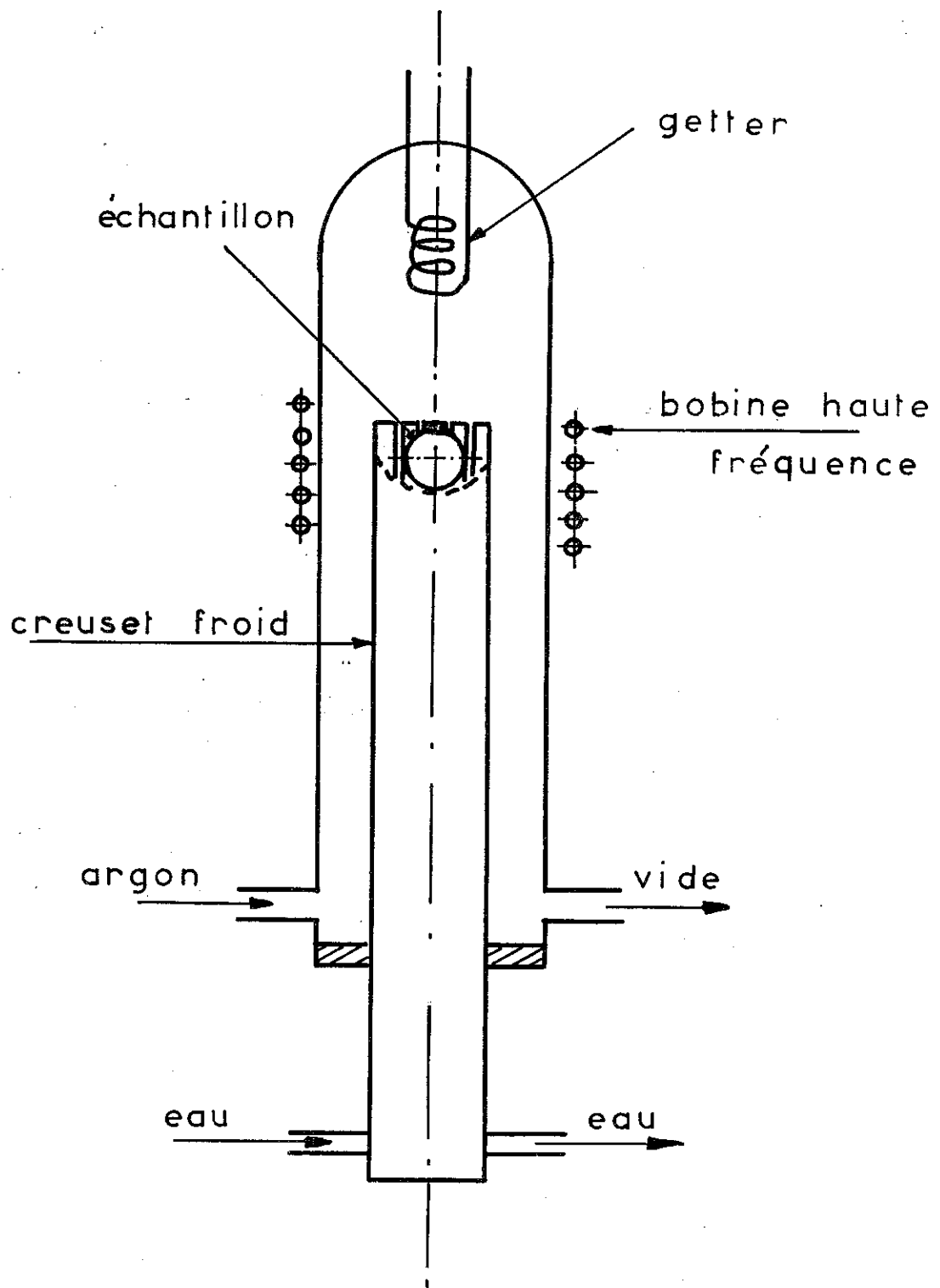


Figure 4 : Schéma de principe du four à induction utilisant un creuset froid.

avec l'alliage fondu. Enfin il suffit de couper le courant pour que l'alliage en fusion s'étale au fond du creuset où il subit une trempe brutale. Ce dispositif a l'avantage par rapport au four à lévitation longtemps utilisé au Laboratoire de permettre une facile préparation d'échantillons de plusieurs dizaines de grammes.

Les différents échantillons préparés ont été recuits pendant plusieurs jours sous vide secondaire, à des températures inférieures d'environ 100°C à leur température de fusion, afin d'assurer une meilleure cristallisation. Néanmoins, il a été nécessaire de maintenir pendant environ un mois à 1100°C les composés de type Y_2Ni_{17} , pour éliminer toute trace de nickel non allié.

La pureté des composés obtenus est vérifiée à partir de clichés de rayons X sur poudre, par la méthode Debye-Scherrer. Lorsqu'un cliché ne présente que les raies de diffraction du composé étudié, on peut affirmer que ce dernier ne contient pas plus de 2 % de phases voisines. Ces clichés nous ont permis d'autre part de mesurer les paramètres de maille des divers composés.

Un monocristal de YNi_3 a été préparé par la méthode de Czochralski. YNi_3 a une fusion non congruente : il se transforme dans une réaction péritectique à 1237°C en Y_2Ni_7 et en liquide. Pour faciliter sa formation directement à partir du liquide, l'alliage fondu avait une composition $YNi_{2,6}$. Le premier tirage a été obtenu en utilisant un fil de tungstène comme germe. Pour les expériences suivantes, les germes ont été taillés par électroérosion dans le premier échantillon tiré. Les échantillons n'étaient pas entièrement monocristallins. Nous sommes parvenus à extraire une sphère monocristalline de 2,5 mm de diamètre, qui s'est malheureusement brisée en deux parties lors des mesures d'aimantation. L'orientation de ce cristal selon les différentes directions cristallographiques a été réalisée par diffraction de rayons X en utilisant les méthodes de Laue et du cristal tournant.

II-2 - MESURES PHYSIQUES EFFECTUEES

Les mesures d'aimantation ont été effectuées au Service National des Champs Intenses. Le champ magnétique est créé par une bobine sans fer, du type Bitter, pouvant produire un champ de 150 kOe dans un diamètre utile de 50 mm, avec une puissance de 5 MW. Afin de faire varier la température de l'échantillon entre 1,5 et 300 K, on utilise

un vase cryogénique rempli d'hélium liquide. Deux thermosondes, l'une en carbone, l'autre en platine, sont en contact avec l'échantillon, et permettent la mesure de sa température. La tige porte-échantillon est située à l'intérieur d'un calorimètre équipé d'un four et d'une régulation de température. Pour obtenir des températures comprises entre 1,5 et 4,2 K on fait varier la pression de vapeur saturante du bain d'hélium. L'aimantation est mesurée par la méthode d'extraction axiale entre deux bobines situées à l'intérieur du cryostat. L'échantillon se déplace sur 20 mm, dans un champ constant à 4/1000 près. Le signal produit dans les bobines de mesure est intégré à l'aide d'un voltmètre numérique.

Des mesures de susceptibilité entre 4,2 et 300 K ont été réalisées à l'aide d'une balance de translation, dans des champs compris entre 0,34 et 6,9 kOe. La résistivité des échantillons a été étudiée entre 1,5 et 300 K en utilisant la méthode classique des quatre fils. La chaleur spécifique a été mesurée au Service des Basses Températures du C.E.N.G., afin de déterminer les contributions électronique et magnétique à la chaleur spécifique. Ces différentes mesures ont été effectuées sur les composés Y_2Ni_{17} , YNi_3 et Y_2Ni_7 à l'état polycristallin, et nous ont permis de préciser les propriétés magnétiques de ces composés exposées au chapitre suivant.

Nous avons effectué deux expériences de diffraction neutronique à l'Institut Laue-Langevin, sur un monocristal de YNi_3 : sur le spectromètre quatre cercles D9 nous avons mesuré l'intensité d'un grand nombre de réflexions à la température ambiante. Ces intensités ont permis l'affinement de la structure cristallographique du composé. Sur le spectromètre D3, une expérience de diffraction de neutrons polarisés à 4,2 K a conduit à la détermination de la carte de densité magnétique de YNi_3 .

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS POLYCRISTALLINS

Y₂Ni₁₇, YNi₁₃ ET Y₂Ni₁₇

III-1 - COMPOSÉS Y₂Ni₁₇

Nous avons étudié le composé Y₂Ni₁₇ stoechiométrique, qui présente quatre sites différents de nickel, ainsi que deux composés légèrement déficitaires en nickel, cristallisant dans la même structure.

III-1-1 - Mesures d'aimantation et de susceptibilité

a - Composé stoechiométrique Y₂Ni₁₇

Sur la figure 5, nous avons porté quelques variations isothermes de l'aimantation du composé Y₂Ni₁₇, mesurées dans des champs magnétiques allant jusqu'à 150 kOe, et pour des températures comprises entre 1,5 et 300 K. En dessous de sa température de Curie ($T_c = 149$ K), il a un comportement ferromagnétique. L'anisotropie magnétocristalline est relativement faible. En effet, bien que l'échantillon soit polycristallin et de structure uniaxe, l'aimantation spontanée est pratiquement atteinte dès que le champ est supérieur à 15 kOe. Pour des champs supérieurs à cette valeur, et pour des températures inférieures à 120 K, l'aimantation croît faiblement et linéairement avec le champ, et peut s'exprimer sous la forme :

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

Cette variation permet de déterminer l'aimantation spontanée, $M_s(0,T)$, et la susceptibilité superposée à l'aimantation spontanée, $\chi_s(0,T)$.

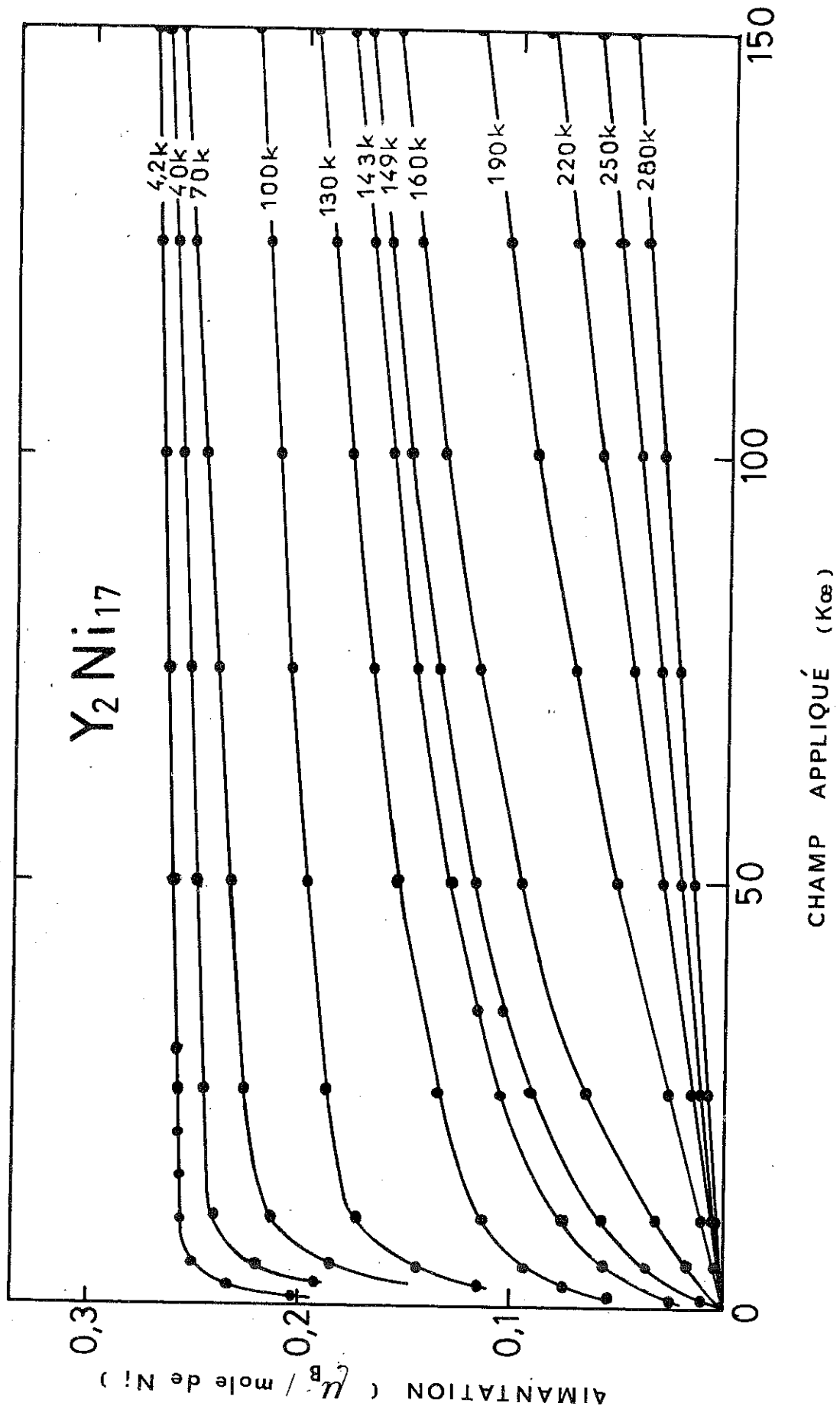


Figure 5 : Y_2Ni_{17} - Variations isothermes de l'aimantation.

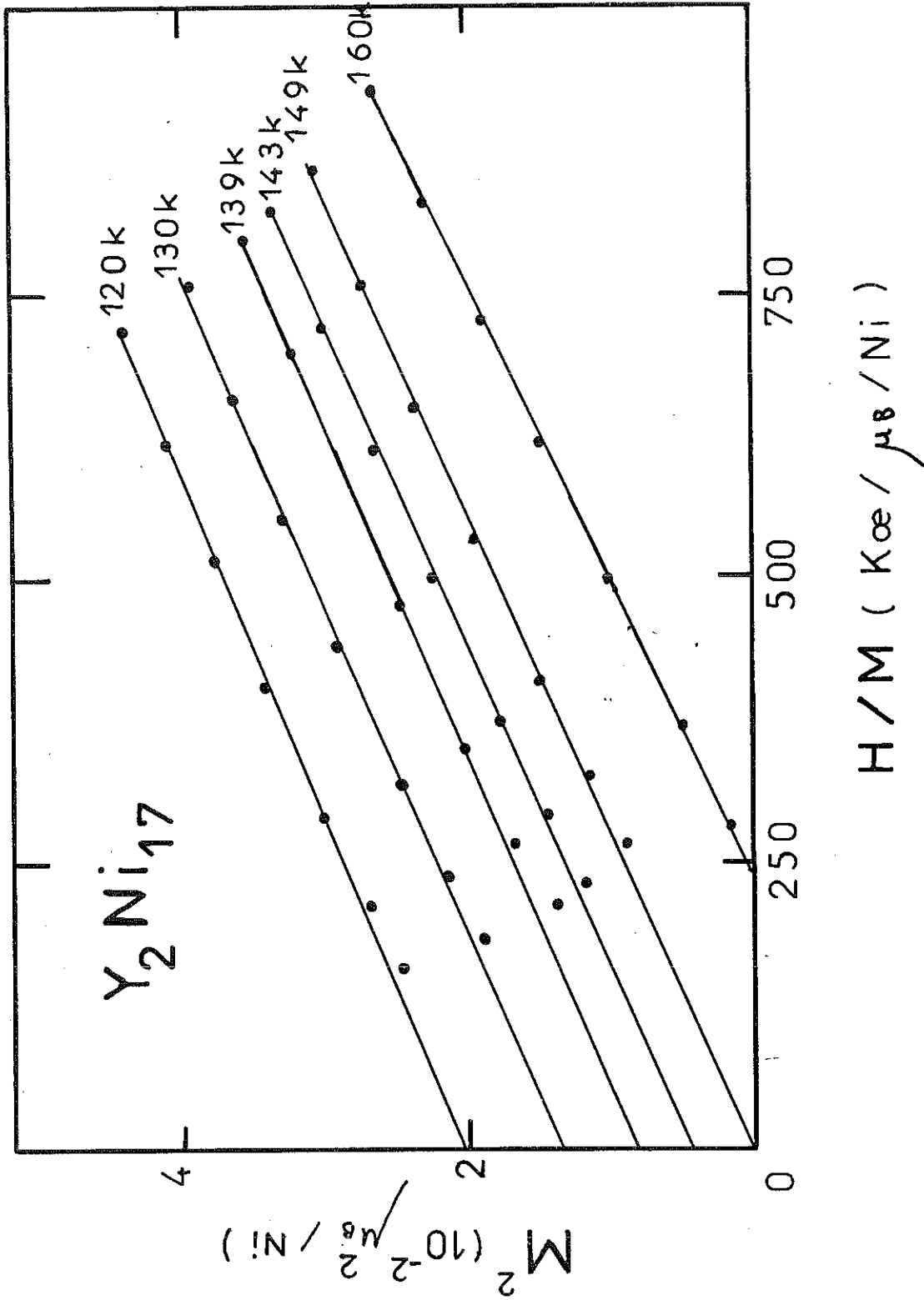


Figure 6 : Y_2Ni_{17} - Tracés de Arrott au voisinage de la température de Curie, $T_c = 149 \text{ K}$.

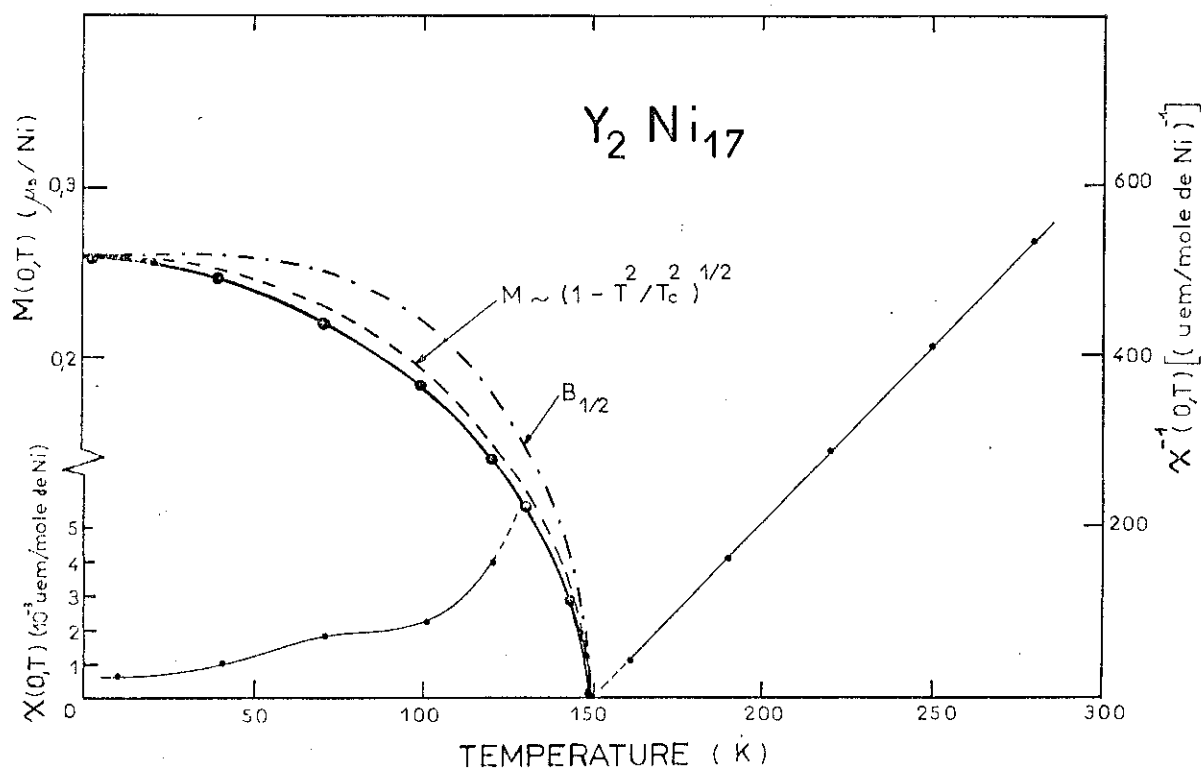


Figure 7 : Y_2Ni_{17} .

- Variation thermique de l'aimantation spontanée.
La courbe en trait mixte représente la variation déduite d'une loi de Brillouin, $B_{1/2}$. La courbe en traits discontinus correspond à une variation de l'aimantation proportionnelle à $(1 - T^2/T_c^2)^{1/2}$.
- Variation thermique de la susceptibilité superposée au-dessous de T_c .
- Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique.

Au-dessus de 120 K, en raison du désordre thermique, l'aimantation ne varie plus linéairement avec le champ. Il est alors difficile de déterminer directement l'aimantation spontanée et la susceptibilité superposée. Dans ce domaine de température, l'aimantation est faible et l'énergie libre peut se développer selon Landau⁽¹⁷⁾, c'est-à-dire dans un modèle de champ moyen, en puissances croissantes de l'aimantation :

$$\Delta F = \frac{A}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 + \dots - MH.$$

En limitant le développement au 4e ordre, et en le minimisant par rapport à l'aimantation, on obtient la relation :

$$M^2 = - \frac{A}{B} + \frac{1}{B} \frac{H}{M}.$$

Le carré de l'aimantation varie alors linéairement en fonction du rapport H/M , ce qui conduit au tracé de Arrott⁽¹⁸⁾. Cette variation est caractéristique d'une aimantation faible ; en particulier, elle pourra être observée au voisinage d'un point de Curie tant que le modèle du champ moléculaire reste applicable. L'ordonnée et l'abscisse à l'origine de ces droites permettent de déterminer respectivement l'aimantation spontanée et la susceptibilité superposée. Cette dernière vaut :

$$\chi_s(0,T) = \frac{\partial M}{\partial H}(0,T) = - 1/2A.$$

La température de Curie correspond à l'isotherme qui passe par l'origine.

Les tracés de Arrott entre 120 K et 160 K pour le composé Y_2Ni_{17} sont portés sur la figure 6. Les variations du carré de l'aimantation en fonction de H/M sont pratiquement linéaires pour les champs supérieurs à 15 kOe. L'aimantation spontanée et la susceptibilité initiale peuvent alors être déterminées. La variation thermique de l'aimantation spontanée est représentée sur la figure 7 ; elle est comparée à la variation résultant d'un désordre thermique de moments localisés de spin 1/2 (Brillouin $B_{1/2}$) et de celle correspondant à la disparition de l'aimantation par des excitations individuelles dans un magnétisme de bandes (ferromagnétisme de type Stoner : $M^2 = M_0^2(1 - \frac{T}{T_c})$). Sur la même figure, nous avons porté la susceptibilité superposée à l'aimantation spontanée. Elle est de $6,6 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni à 1,5 K. Sa variation présente une anomalie au voisinage de 70 K. Nous avons tracé également la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique. Elle varie linéairement avec la température, et définit

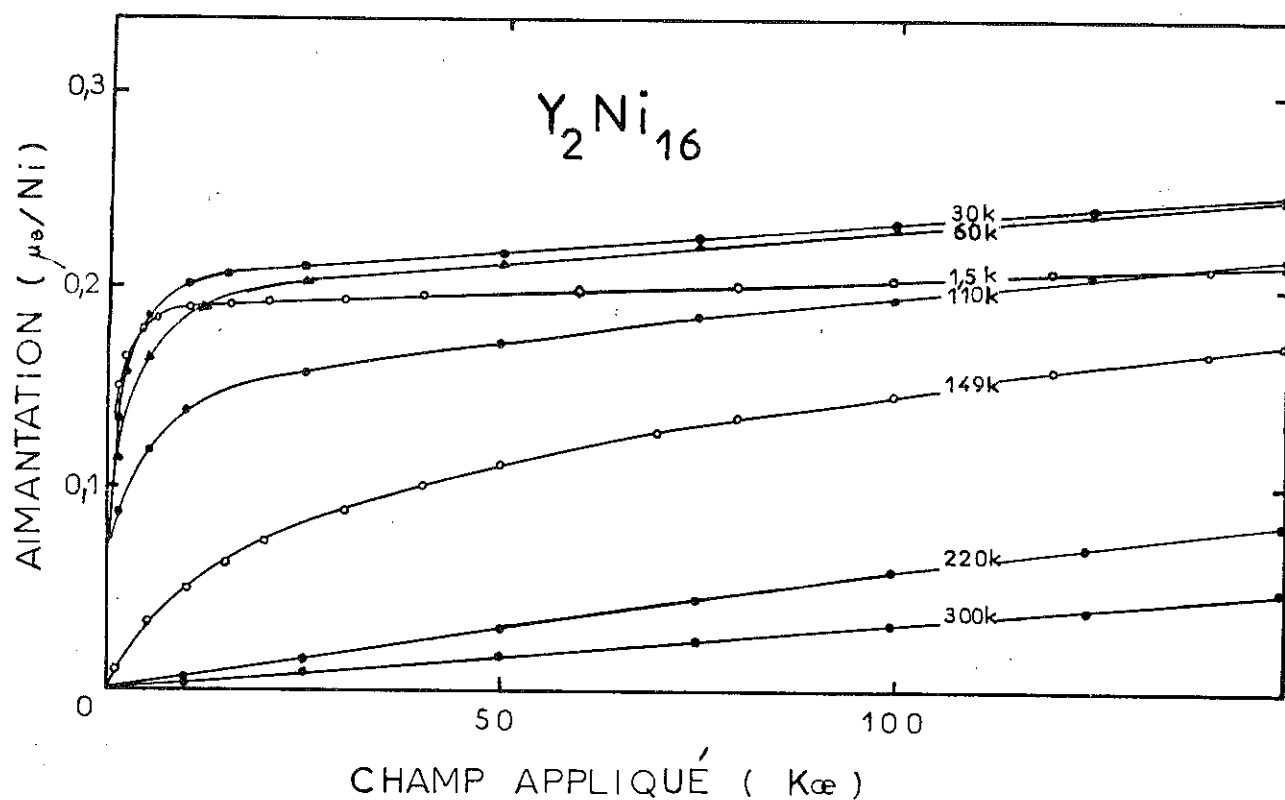


Figure 8 : Y_2Ni_{16} - Variations isothermes de l'aimantation.

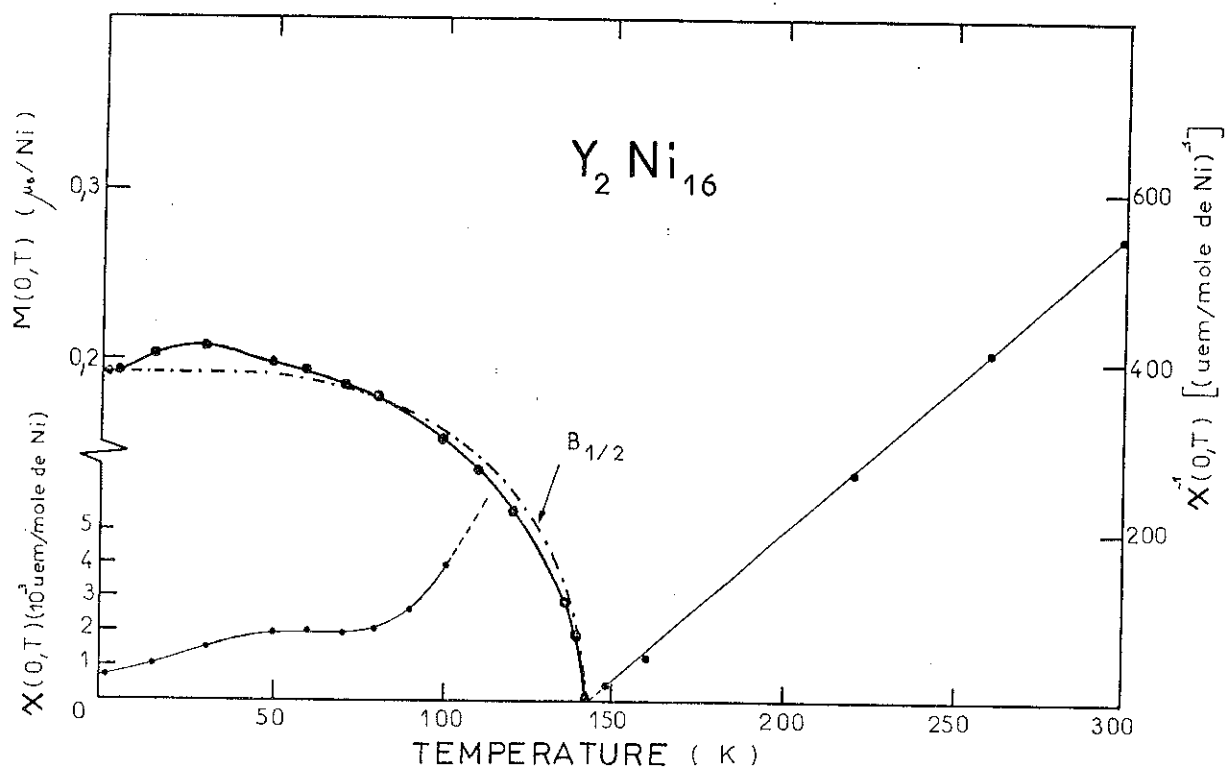


Figure 9 : Y_2Ni_{16} - légende : voir figure 7.

une température de Curie paramagnétique $\Theta_p = 150$ K très proche de la température d'ordre ferromagnétique, $T_c = 149$ K. En assimilant cette variation à une loi de Curie-Weiss, la constante de Curie correspond à un moment efficace de $1,4 \mu_B/\text{Ni}$, valeur 5,4 fois supérieure à celle du moment observé dans l'état ferromagnétique ($0,26 \mu_B/\text{Ni}$).

b - Composé sous stoechiométrique Y_2Ni_{16}

Sur la figure 8, nous avons représenté quelques variations isothermes de l'aimantation du composé Y_2Ni_{16} entre 1,5 et 300 K. Comme Y_2Ni_{17} , cet alliage présente une aimantation spontanée à basse température. Sa température de Curie est de 142 K. Au-dessous de 100 K, et pour des champs supérieurs à 15 kOe, l'aimantation varie linéairement avec le champ. L'aimantation spontanée croît avec la température jusqu'à 30 K. La susceptibilité superposée augmente également. Elle passe de $7,5 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni, pour 1,5 K, à $2 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./mole de Ni pour 60 K. Aux températures supérieures à 100 K, comme dans le composé précédent, les variations isothermes de l'aimantation peuvent être analysées à l'aide des tracés d'Arrott. Nous avons porté sur la figure 9 les variations thermiques de l'aimantation spontanée, de la susceptibilité superposée en-dessous de T_c et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique. La variation de l'aimantation spontanée passe par un maximum vers 30 K, où elle atteint $0,21 \mu_B/\text{Ni}$ alors que le moment moyen du nickel déduit de la valeur de l'aimantation spontanée à 0 K est de $0,19 \mu_B$. Comme dans le composé stoechiométrique, la susceptibilité superposée présente une anomalie au voisinage de 55 K. Ces deux comportements anormaux pour un composé ferromagnétique ont déjà été rencontrés dans ThCo_5 ⁽¹⁹⁾. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de Y_2Ni_{16} est linéaire. Le moment effectif correspondant à une loi de Curie-Weiss est de $1,52 \mu_B/\text{Ni}$.

c - Composé sous stoechiométrique Y_2Ni_{15}

Nous avons représenté sur la figure 10 quelques variations isothermes de l'aimantation du composé Y_2Ni_{15} . Au-dessous de $T_c = 119$ K, comme pour les deux composés précédents, on observe un comportement ferromagnétique. Mais dans ce dernier composé, la dépendance de l'aimantation avec le champ est plus importante, particulièrement aux basses températures. Ces isothermes sont analysées à l'aide des tracés d'Arrott (figure 11). A toute température, le carré de l'aimantation varie linéairement avec le rapport H/M lorsque le champ est supérieur à 15 kOe. La pente de ces droites dépend très peu de la température. Les variations de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité superposée sont portées

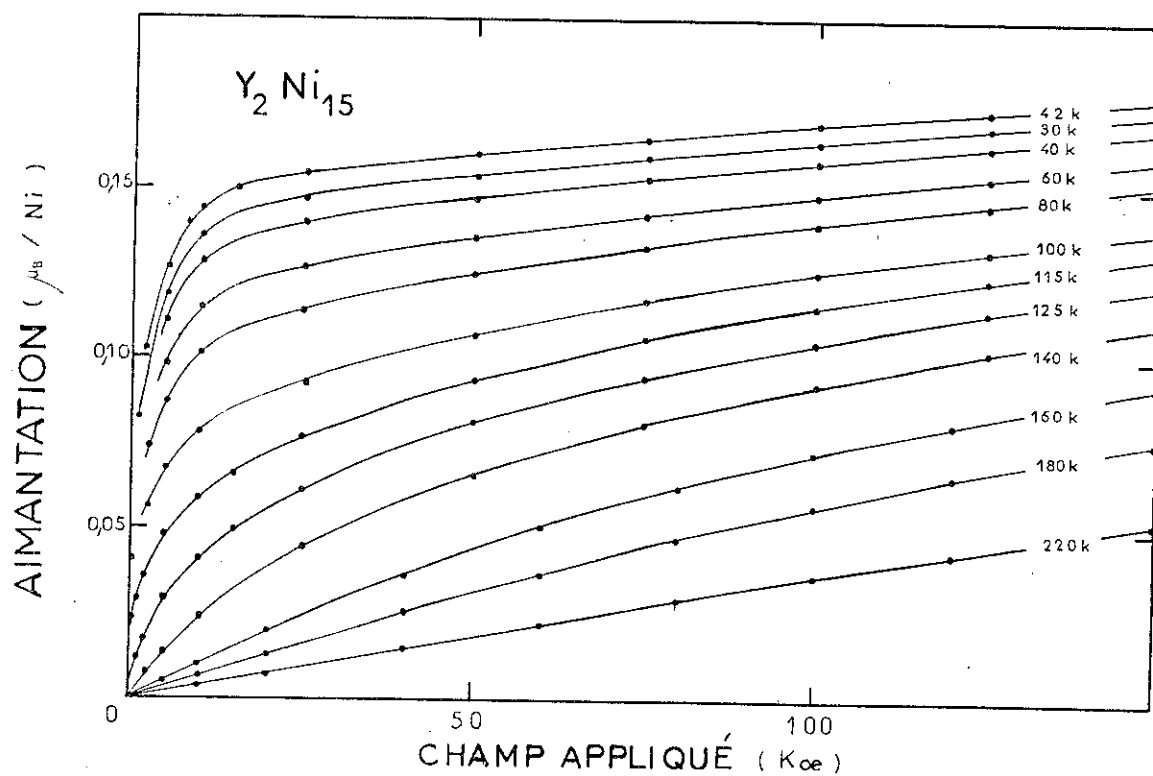


Figure 10 : Y₂Ni₁₅ - Variations isothermes de l'aimantation.

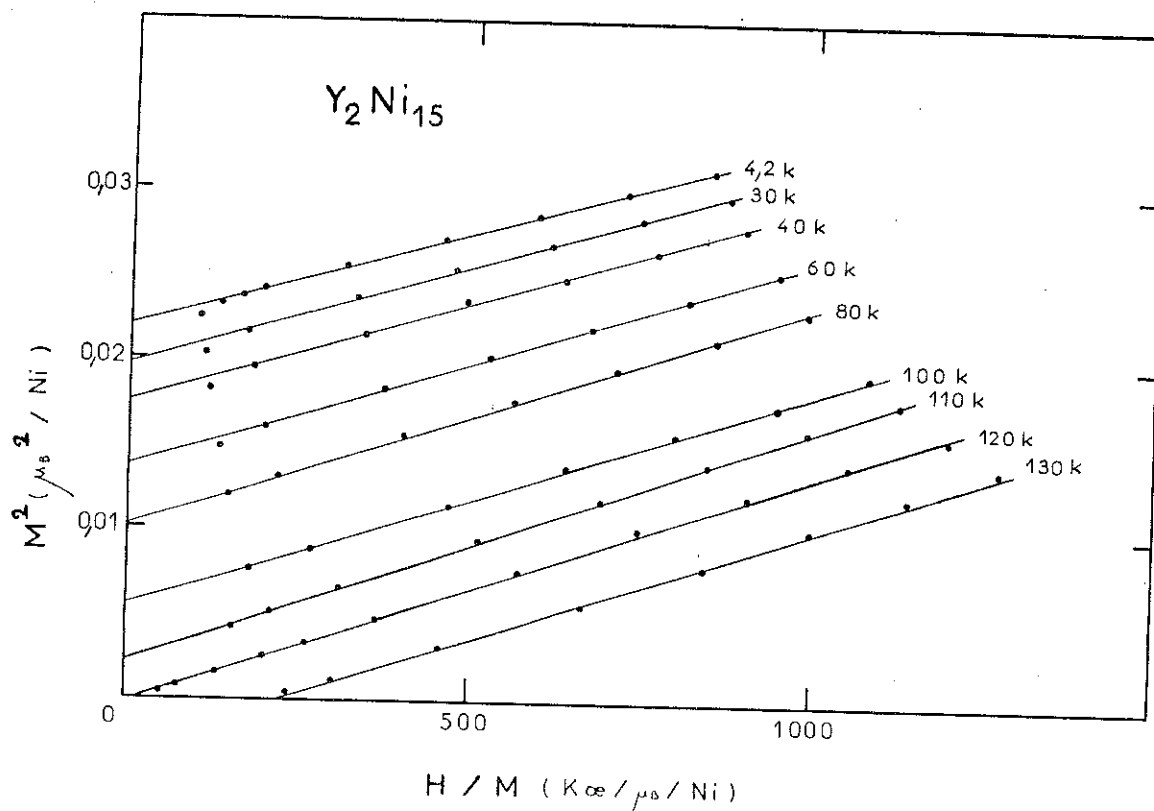


Figure 11 : Y₂Ni₁₅ - Tracés de Arrott entre 4,2 K et 130 K.

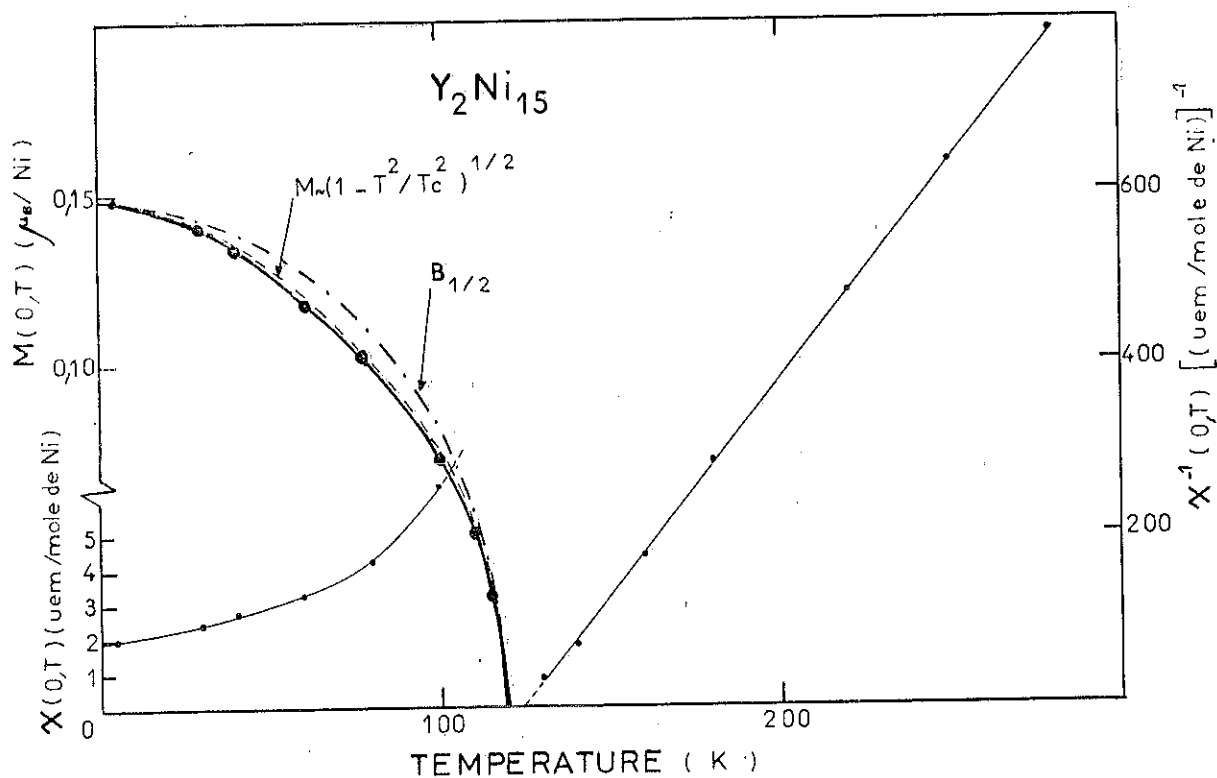


Figure 12 : Y_2Ni_{15} .

- Variation thermique de l'aimantation spontanée, de la susceptibilité superposée en dessous de T_c et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique.

La courbe en trait mixte représente la variation de l'aimantation spontanée déduite d'une loi de Brillouin $B_{1/2}$. La courbe en trait discontinu correspond à une variation proportionnelle à $(1 - T^2/T_c^2)^{1/2}$.

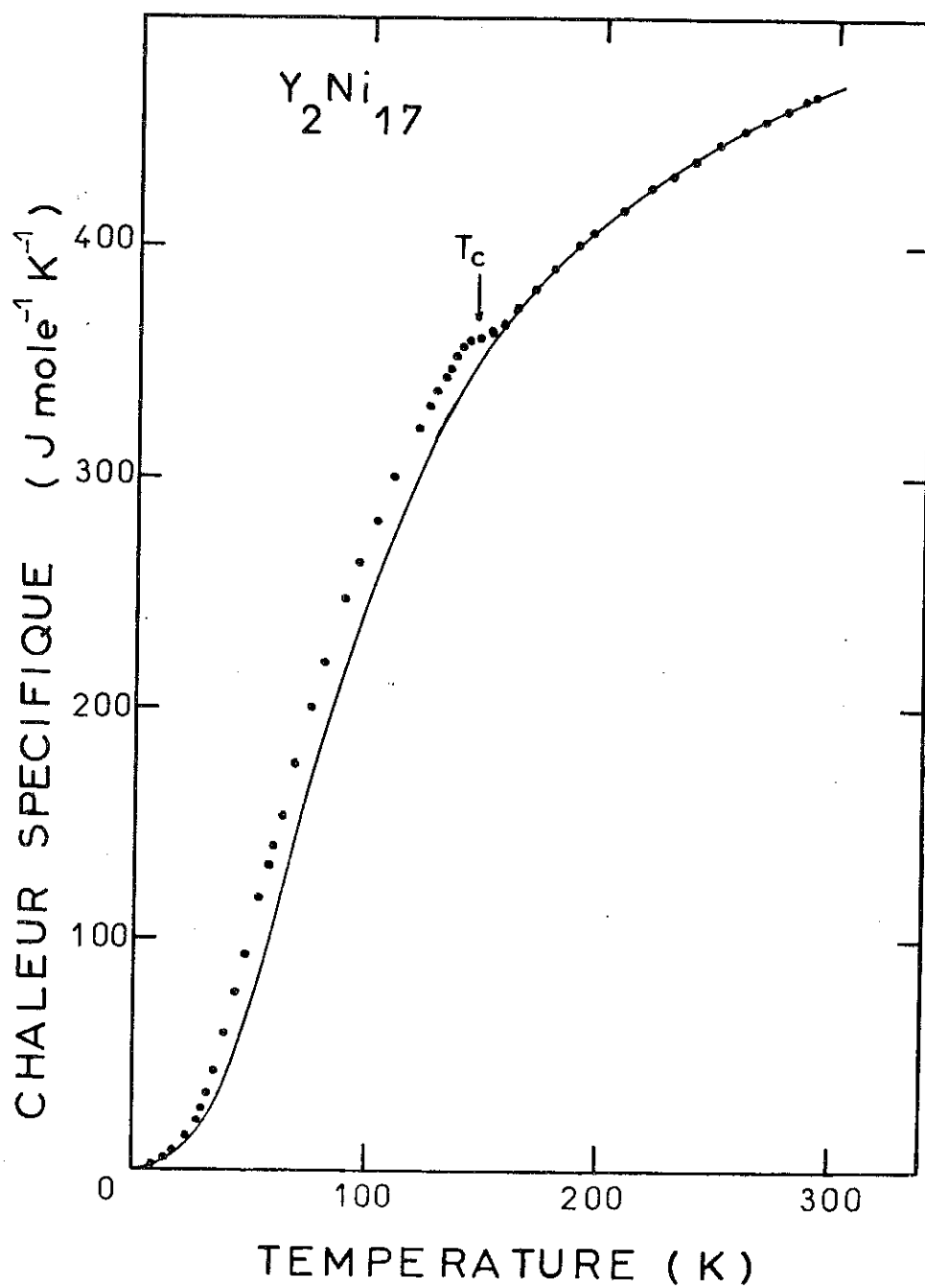


Figure 13 : Y_2Ni_{17} .

Variation thermique de la chaleur spécifique.

Les points correspondent aux valeurs expérimentales, la courbe en trait continu représente les contributions électronique et de réseau.

sur la figure 12. A la différence des composés précédents, elles ne présentent aucune anomalie. L'aimantation spontanée, extrapolée à 0 K, conduit à un moment moyen de $0,15 \mu_B/\text{Ni}$. La susceptibilité superposée est de 2.10^{-3} u.e.m./mole de Ni à 1,5 K. Alors que le moment moyen diminue lorsque la concentration en yttrium augmente la susceptibilité superposée augmente.

Pour les trois composés de type Y_2Ni_{17} étudiés, l'inverse de la susceptibilité paramagnétique varie linéairement avec la température jusqu'à la température ambiante. Cependant, les moments effectifs que l'on peut déduire de telles variations dans le cadre d'une loi de Curie-Weiss n'ont pas une évolution avec la concentration analogue à celle de l'aimantation spontanée.

III-1-2 - Chaleur spécifique et résistivité électrique

Nous avons mesuré la chaleur spécifique du composé Y_2Ni_{17} stoechiométrique entre 1,5 et 300 K. Sa variation thermique est représentée sur la figure 13. Une faible anomalie apparaît à la température de Curie, tendant à mettre en évidence, au-dessous de T_c , une contribution magnétique à la chaleur spécifique. La chaleur spécifique est mesurée à pression constante. Mais aux erreurs d'expérience près, on peut la considérer égale à celle mesurée à volume constant. Cette dernière est la somme de trois contributions :

$$C_v = C_r + C_{el} + C_m.$$

C_r est la contribution du réseau, que l'on décrit à l'aide d'une fonction de Debye,

C_{el} est la contribution électronique proportionnelle à T ,

C_m enfin est la contribution magnétique.

Nous avons déterminé les contributions électronique et de réseau de manière à rendre compte de la chaleur spécifique mesurée aux très basses températures et au-dessus de la température d'ordre, domaines où la contribution magnétique est généralement négligeable. Le meilleur accord est obtenu pour une température de Debye de 392 K et un coefficient électronique γ de $0,18 \text{ Jmole}^{-1} \text{ K}^{-2}$. La variation thermique de la chaleur spécifique ainsi calculée est reportée en trait continu sur la figure 13. Elle met en évidence une contribution magnétique entre 30 et 160 K. L'entropie magnétique est positive, à T_c elle est évaluée à :

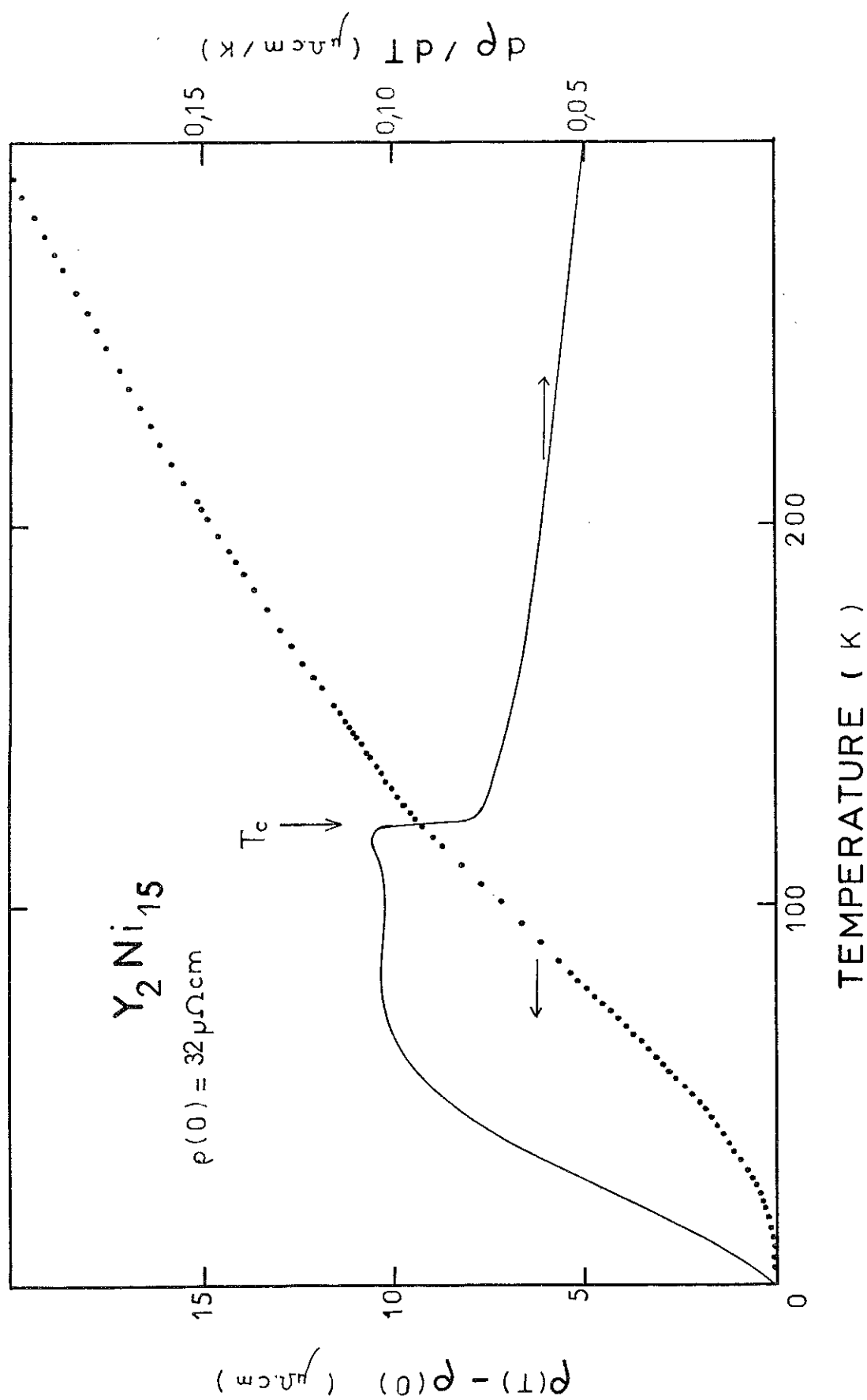


Figure 14 : Y_2Ni_{15} - Variation thermique de la résistivité (ronds pleins) et de sa dérivée par rapport à la température (trait continu).

$$S_m = 30 \pm 6 \text{ Jmole}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

L'entropie magnétique totale, S_m , par atome gramme d'un système comportant n électrons magnétiques par atome, s'écrit :

$$S_m = nR \ln 2$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Pour Y_2Ni_{17} , où le nombre d'électrons magnétiques est de 0,26 par atome, l'entropie magnétique vaut :

$$S_m = 25 \text{ Jmole}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

valeur du même ordre de grandeur que celle observée expérimentalement.

Nous avons mesuré la résistivité ρ du composé Y_2Ni_{15} entre 4,2 K et 300 K. Sa variation thermique, ainsi que celle de $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ sont portées sur la figure 14. A T_c , la variation thermique de la résistivité présente un changement de pente. La diminution plus rapide de la résistivité au-dessous de cette température résulte de l'ordre magnétique. Au voisinage de T_c , $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ a un comportement analogue à la contribution magnétique à la chaleur spécifique. L'anomalie observée, comme celle de la chaleur spécifique, est beaucoup moins marquée que dans le nickel métallique^(20,21). En dessous de 25 K, la variation thermique de la résistivité est proportionnelle à T^2 , variation caractéristique d'une diffusion électron-électron gouvernée par une statistique de Fermi. Le coefficient B du terme en T^2 atteint $B = 80.10^{-11} \Omega \text{ cm K}^{-2}$, alors qu'il est en général de l'ordre de 10^{-11} pour les métaux de transition usuels.

III-2 - COMPOSES Y_2Ni_7

Nous avons préparé plusieurs échantillons polycristallins dans le domaine d'homogénéité de cette phase. Nous avons observé deux types de comportements magnétiques en fonction du taux d'yttrium allié. Le premier, plus facile à obtenir, est celui d'un très faible ferromagnétique ; on l'observe dans les composés surstoéchiométriques en yttrium. Le second, plus particulier, est caractérisé par une aimantation spontanée, appelée aimantation thermique, qui n'apparaît qu'au-dessus d'une température T_s , et qui s'annule à T_c .

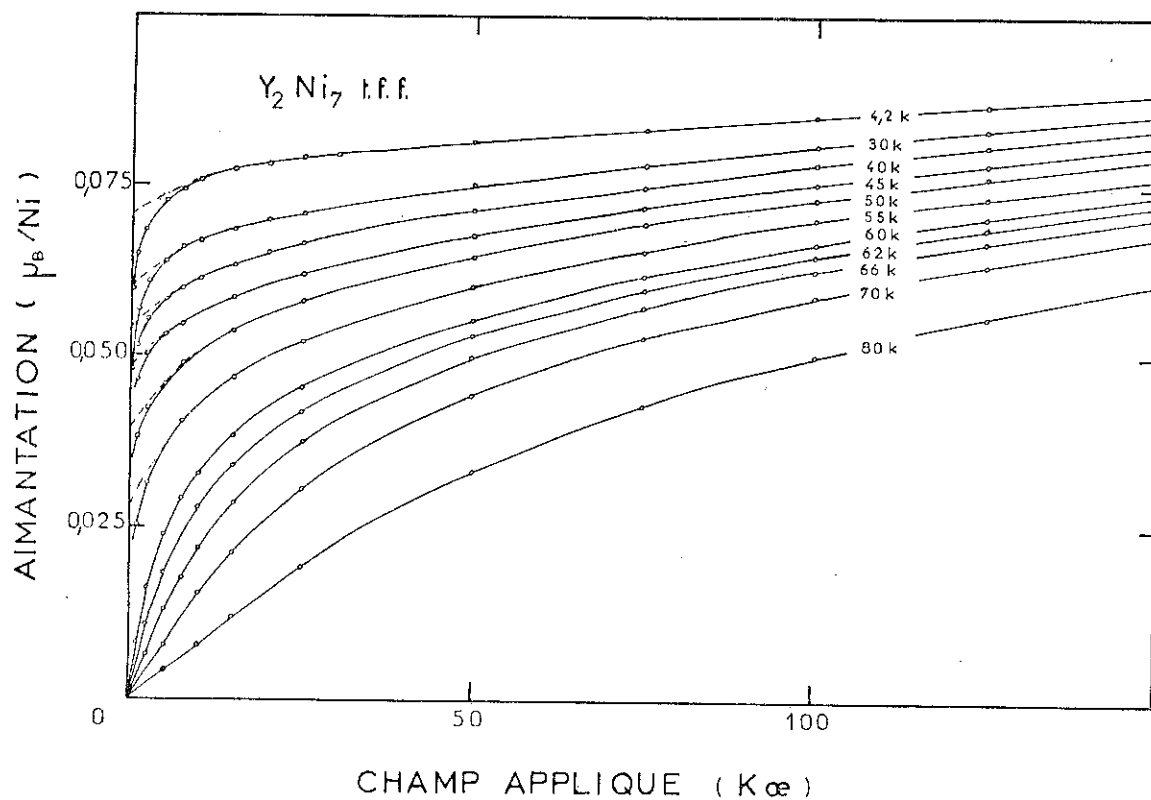


Figure 15 : Y₂Ni₇ à comportement très faible ferromagnétique.
Variations isothermes de l'aimantation.

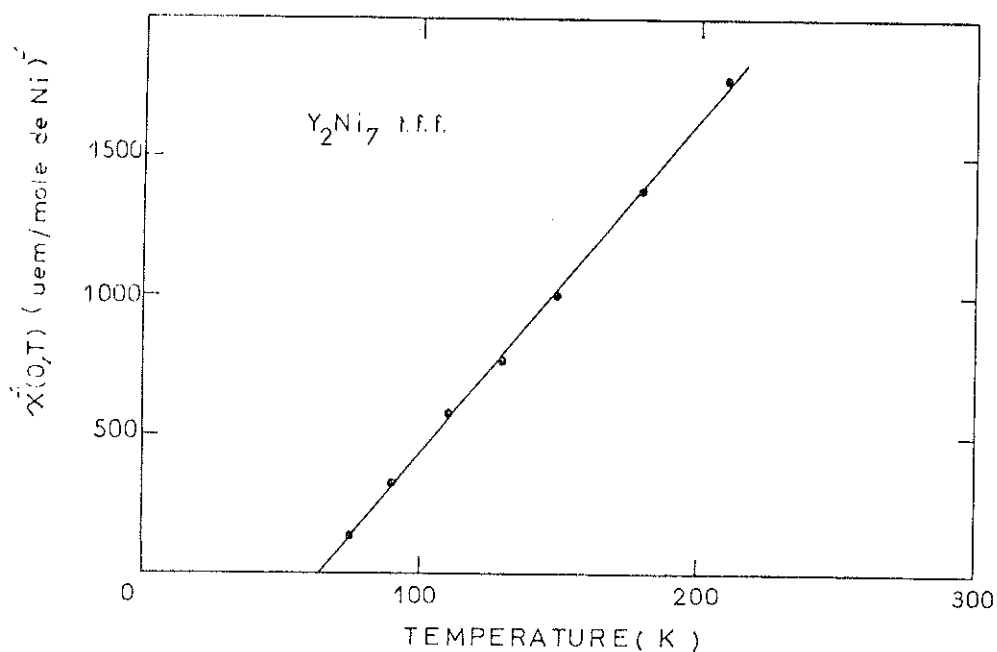


Figure 16 : Y₂Ni₇ à comportement très faible ferromagnétique.
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique.

III-2-1 - Composé Y_2Ni_7 à comportement très faible ferromagnétique (t.f.f.)

a - Mesures d'aimantation et de susceptibilité

Les courbes représentant les variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ sont portées sur la figure 15. On observe une forte dépendance de l'aimantation en fonction du champ correspondant à une susceptibilité de $4,2 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni à 4,2 K et dans 150 kOe. Les isothermes ne peuvent être analysées à l'aide de tracés de Arrott, car les variations de M^2 en fonction de $\frac{H}{M}$ présentent une courbure négative à toute température. Ce composé ne peut donc pas s'analyser dans un modèle de champ moléculaire.

De l'étude des autres composés yttrium-nickel, et en particulier de celle d'un monocristal de YNi_3 , l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline peut être négligée dès que le champ est supérieur à 15 kOe. L'aimantation spontanée est obtenue par extrapolation en champ interne nul de la variation de l'aimantation avec le champ, obtenue au-dessus de 15 kOe, et en conservant la courbure mesurée sous ce champ. L'aimantation spontanée ainsi déduite s'annule à 58 K, température de Curie du composé. Sa variation thermique est portée sur la figure 20. A 0 K, elle atteint $0,070 \pm 0,003 \mu_B/Ni$. Dans le domaine paramagnétique l'inverse de la susceptibilité varie linéairement avec la température jusqu'à 220 K (figure 16).

b - Chaleur spécifique et résistivité électrique

La chaleur spécifique du composé Y_2Ni_7 , à comportement très faible ferromagnétique, a été mesurée entre 1,5 et 300 K. Nous avons porté sur la figure 17 les points expérimentaux. On n'observe pas d'anomalie de chaleur spécifique au passage de la température de Curie. Les contributions électronique et de réseau à la chaleur spécifique ont été déterminées de façon à rendre compte de la variation thermique expérimentale au-dessus de 80 K. Le meilleur accord a été obtenu avec une température de Debye $\Theta_D = 315$ K et un coefficient électronique $\gamma = 0,018 \text{ j mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Ce coefficient permet de rendre compte de la variation de la chaleur spécifique à très basse température. La différence, en dessous de T_c (58 K) entre la courbe calculée et les points expérimentaux met en évidence une très faible contribution magnétique dont l'entropie à la température d'ordre est :

$$S_m = 4 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

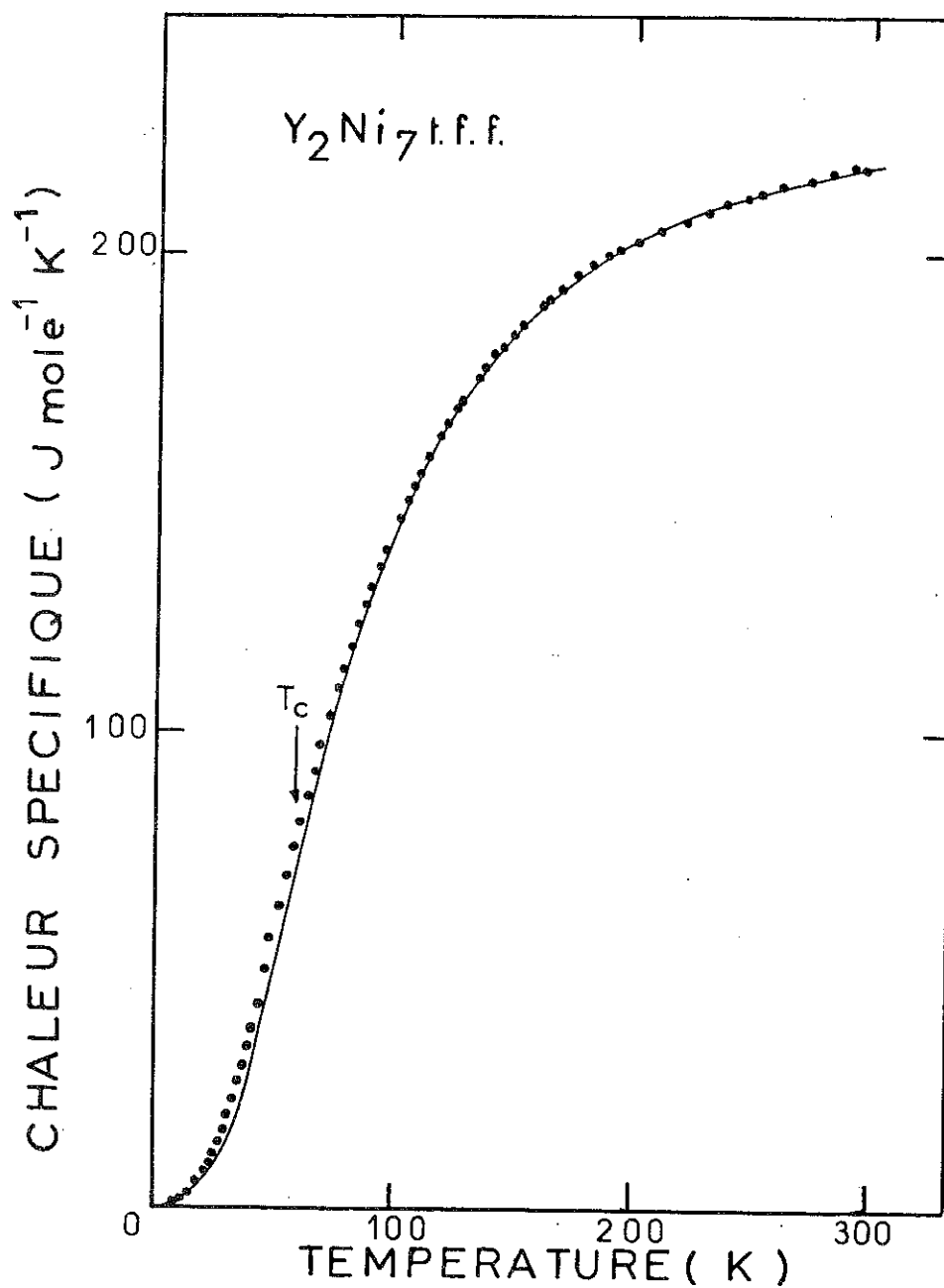


Figure 17 : Y_2Ni_7 à comportement très faible ferromagnétique.
Variation thermique de la chaleur spécifique.
Les mesures expérimentales sont figurées par les points.
La courbe en trait continu représente les contributions
électronique et de réseau.

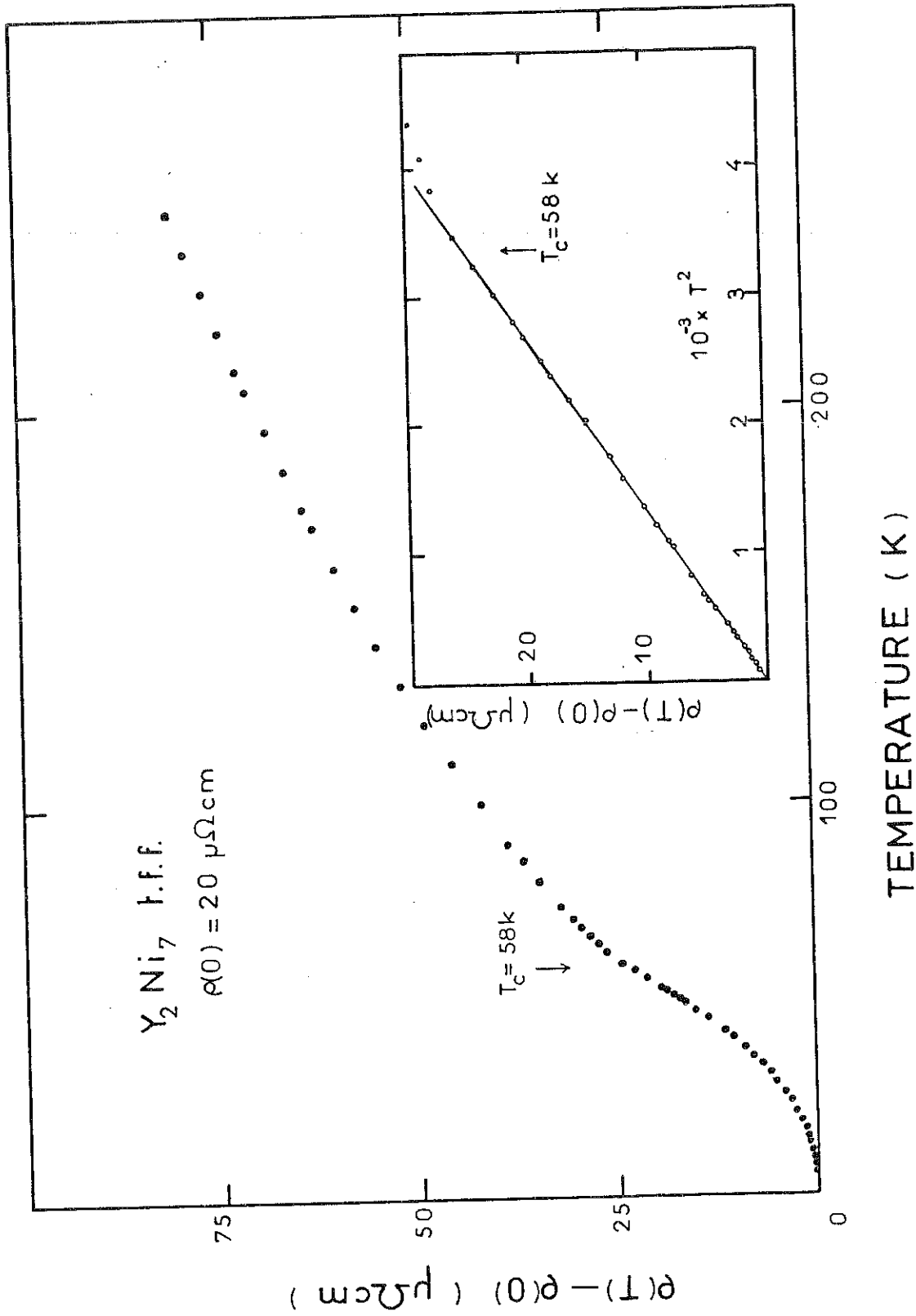


Figure 18 : Y_2Ni_7 t.f.f. Variation thermique de la résistivité.
L'encart montre la variation de la résistivité en fonction du carré de la température en dessous de T_c .

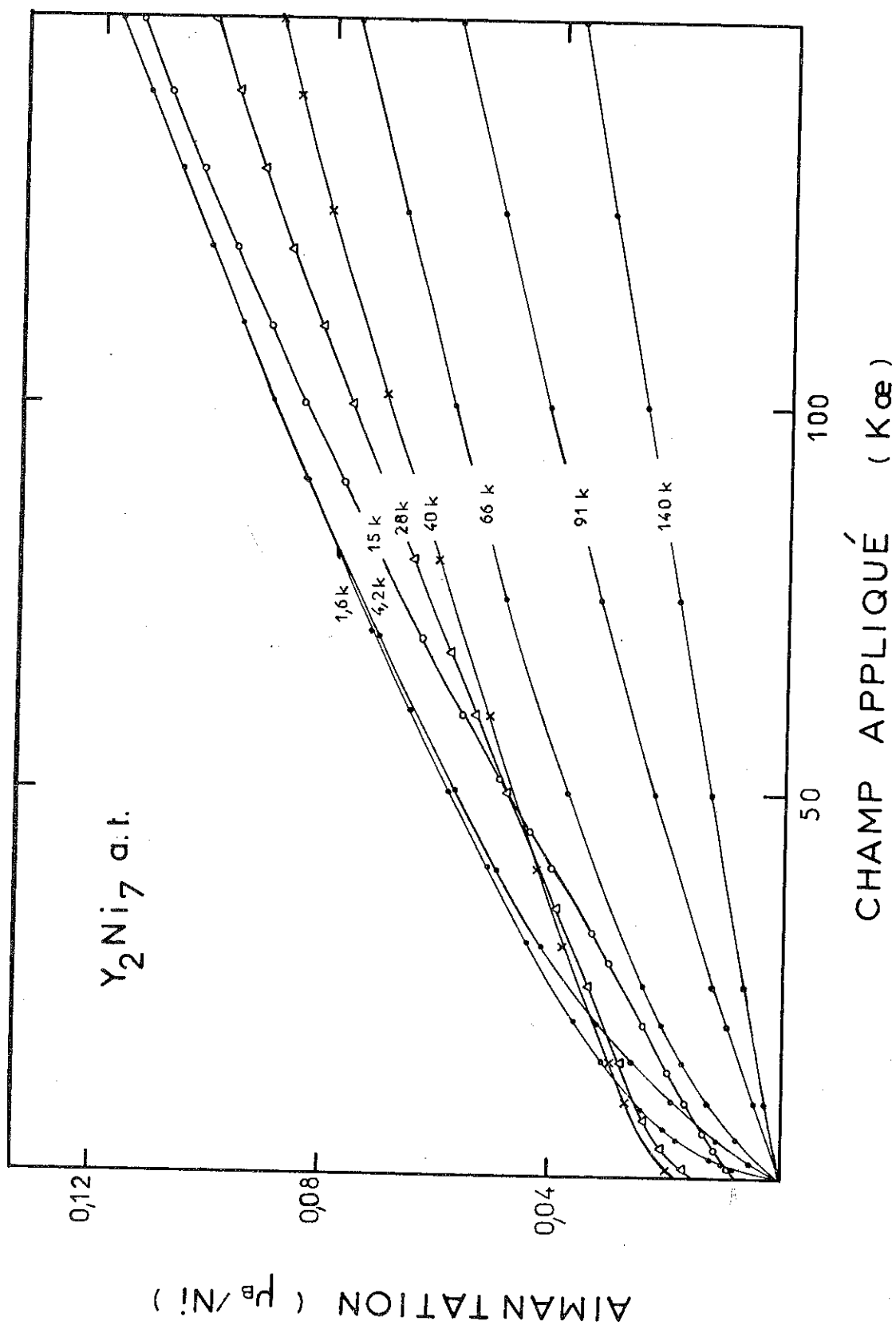


Figure 19 : Y_2Ni_7 à aimantation thermique. Variations isothermes de l'aimantation.

La variation thermique de la résistivité entre 4,2 et 300 K est portée sur la figure 18. Un changement de pente est observé à la température d'ordre. En dessous de cette température, la variation thermique de la résistivité est proportionnelle au carré de la température (encart figure 18). Le coefficient B de cette variation vaut $B = 0,7 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ cm K}^{-2}$.

III-2-2 - Composé Y_2Ni_7 présentant une aimantation thermique (a.t.)

a - mesures d'aimantation et de susceptibilité

Ce composé a un comportement très particulier. Les courbes les plus caractéristiques des variations isothermes de l'aimantation avec le champ sont représentées sur la figure 19. Comme le composé Y_2Ni_7 présentant un très faible ferromagnétisme, lorsque la température décroît, une aimantation spontanée apparaît à $T_c = 58 \text{ K}$. Cette aimantation spontanée est cependant plus faible, alors que la susceptibilité superposée est plus forte. La variation thermique de l'aimantation spontanée est portée sur la figure 20. Lorsque la température diminue, l'aimantation spontanée croît, passe par un maximum vers $T_M = 40 \text{ K}$, puis décroît pour s'annuler à $T_s = 7 \text{ K}$. Au-dessous de T_s , les courbes d'aimantation sont semblables à celles observées au-dessus de T_c . Dans le domaine de température où l'aimantation spontanée existe, c'est-à-dire entre T_s et T_c , on observe également une très forte dépendance de l'aimantation avec le champ ; de plus, entre T_s et 30 K, la variation de l'aimantation avec le champ change de concavité. En particulier, la courbe tracée à 15 K présente une légère concavité positive entre 10 et 40 kOe (figure 19). La valeur maximale de l'aimantation spontanée, à T_M , est de $0,02 \mu_B/\text{Ni}$, alors qu'elle atteint $0,055 \mu_B/\text{Ni}$ à la même température, dans le composé qui présente un très faible ferromagnétisme.

A 1,6 K, la susceptibilité initiale est de $6 \cdot 10^{-2} \text{ u.e.m./mole de Ni}$. Elle décroît lorsque la température croît. A $T_s = 7 \text{ K}$, sa valeur n'est plus que de $9 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m./mole de Ni}$. Dans le domaine ordonné, la susceptibilité initiale superposée à l'aimantation spontanée est du même ordre de grandeur ; elle croît lorsque la température s'approche de T_c . Dans le domaine paramagnétique l'inverse de la susceptibilité ne varie pas linéairement avec la température (figure 21).

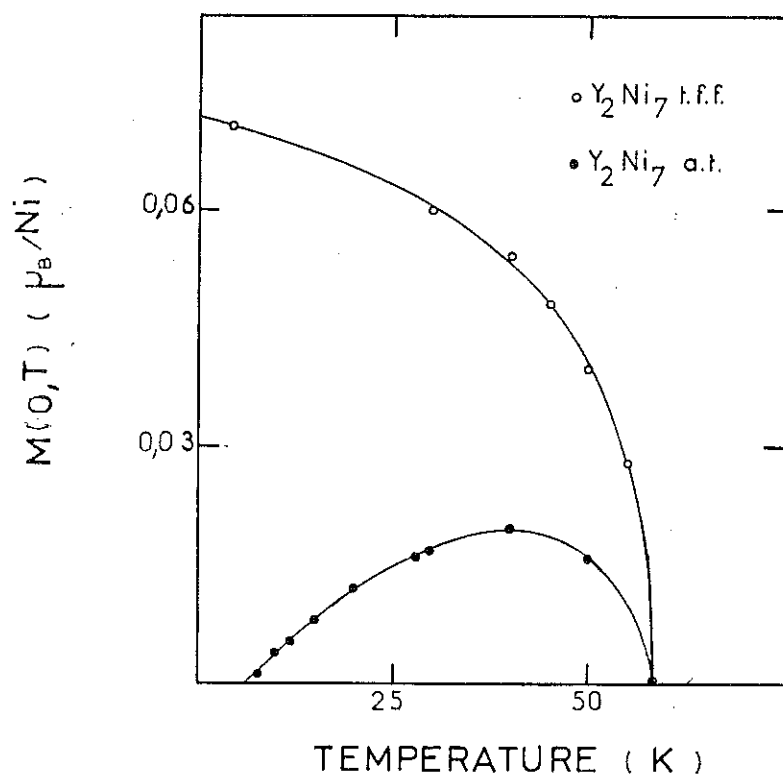


Figure 20 : Variation thermique de l'aimantation spontanée des composés Y_2Ni_7 t.f.f. et Y_2Ni_7 a.t.

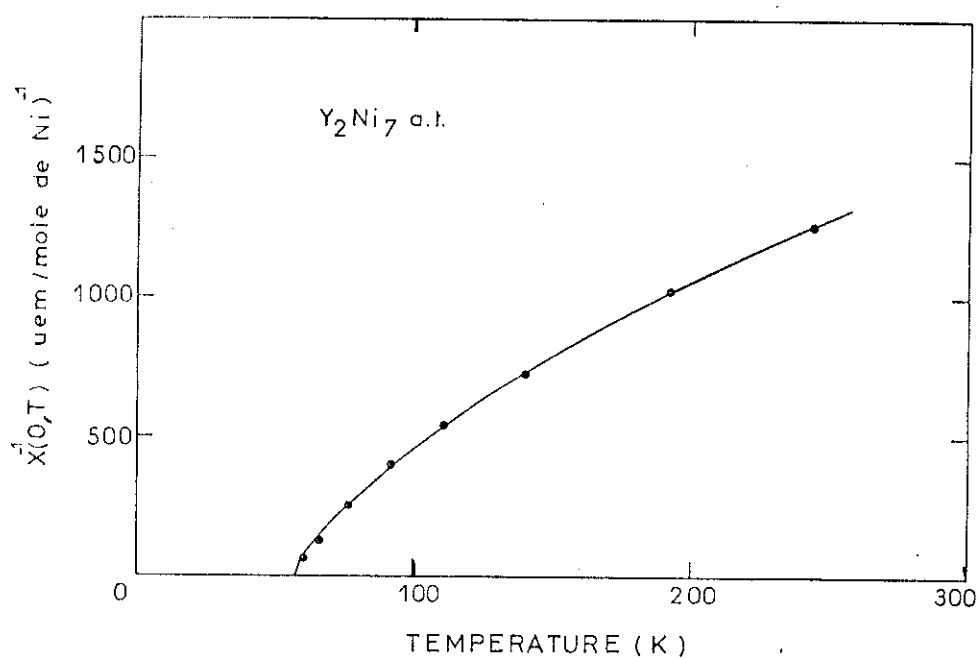


Figure 21 : Y_2Ni_7 a.t. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique.

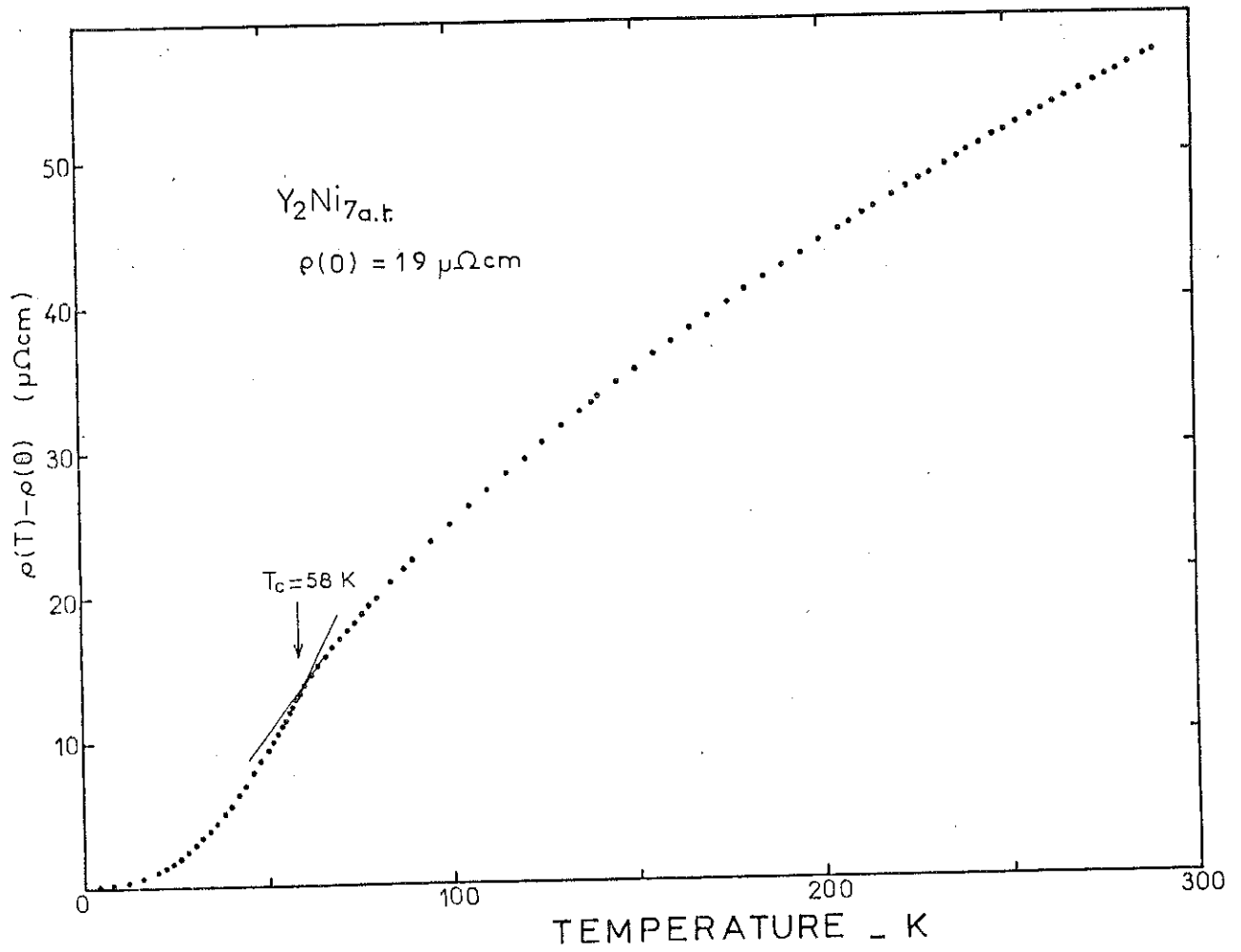


Figure 22 : Y_2Ni_7 a.t. Variation thermique de la résistivité électrique.

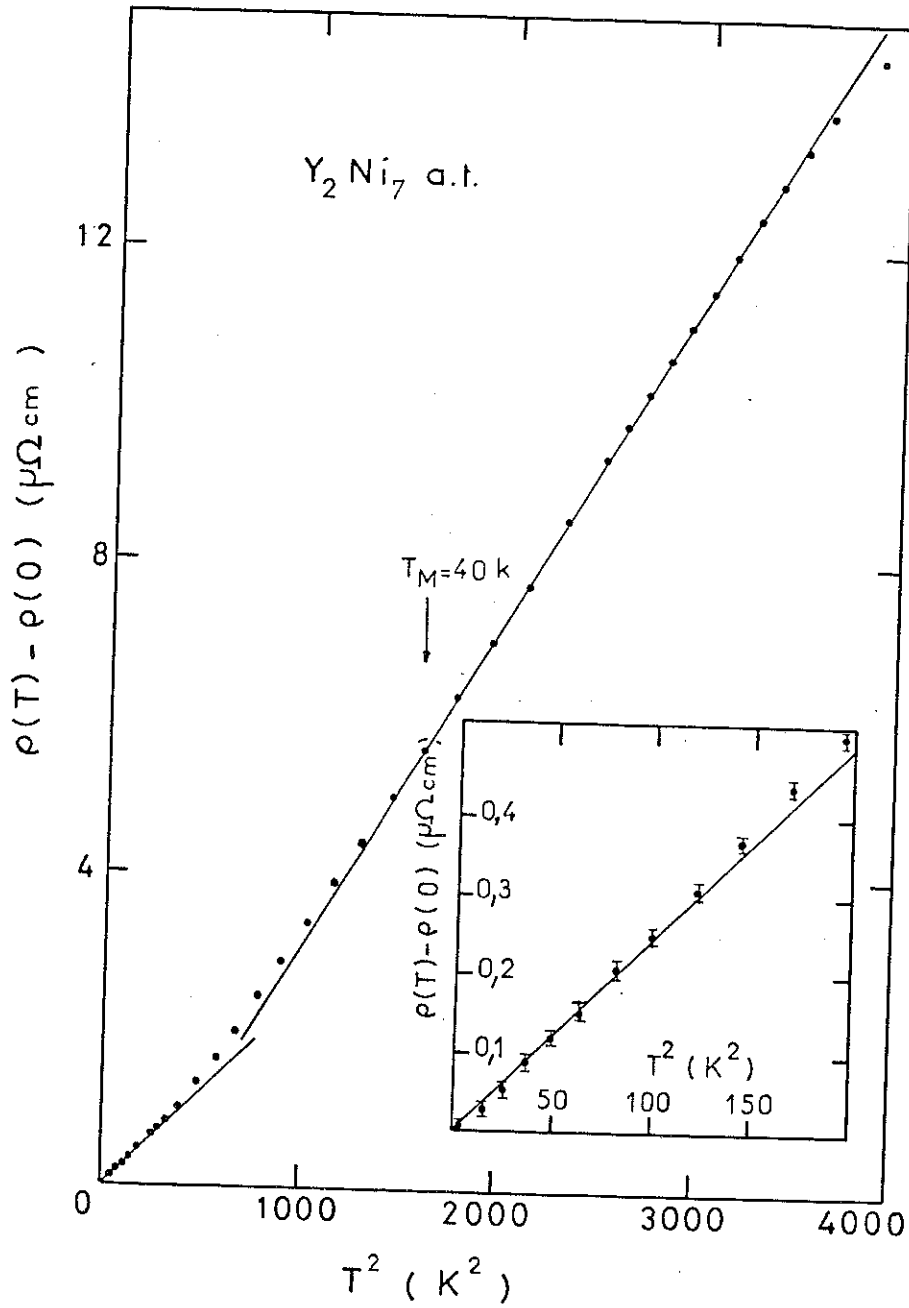


Figure 23 : Y_2Ni_7 a.t. Variation de la résistivité en fonction du carré de la température en dessous de T_c .
L'encart représente le détail de cette variation pour les températures inférieures à 15 K.

b - Résistivité

La variation thermique de la résistivité entre 1,6 K et 300 K est portée sur la figure 22. La résistivité résiduelle est de $19 \mu\Omega \text{ cm}$. A la température ambiante, c'est-à-dire dans le domaine paramagnétique $\rho(T) - \rho(0)$ est inférieure à celle du composé Y_2Ni_7 t.f.f. Seule une comparaison qualitative peut être effectuée, car en raison du caractère uniaxe de la structure, la résistivité est anisotrope et les différences d'orientation de la texture par rapport au courant électrique peuvent conduire à des différences notables dans les mesures. La variation thermique de la résistivité présente un changement de pente à la température de Curie. Cependant la réduction de la résistivité due à l'ordre magnétique est plus faible que dans Y_2Ni_7 t.f.f. Nous avons porté sur la figure 23 la variation de $\rho(T) - \rho(0)$ en fonction de T^2 entre 1,6 K et 70 K. A la différence du composé Y_2Ni_7 t.f.f., cette variation n'est plus linéaire en dessous de T_c pour Y_2Ni_7 a.t. Cependant, entre 1,6 K et environ 11 K, la variation est pratiquement linéaire, avec une pente, $B = 2,5 \cdot 10^{-9} \Omega \text{ cm K}^{-2}$. Pour Y_2Ni_7 , t.f.f., le coefficient B est plus élevé, $B = 7 \cdot 10^{-9} \Omega \text{ cm K}^{-2}$. Entre 40 K, température qui correspond approximativement au maximum de l'aimantation spontanée, et T_c , température de Curie, une variation de la résistivité en T^2 est également observée, avec un coefficient $B = 4,1 \cdot 10^{-9} \Omega \text{ cm K}^{-2}$.

En conclusion, deux régimes de variation en T^2 de la résistivité sont observés en dessous de T_c : le régime à très basse température est caractérisé par le coefficient B le plus faible, c'est-à-dire par des fluctuations magnétiques moins importantes, donc par un magnétisme plus faible. Ce résultat est en accord aussi bien avec la variation thermique de l'aimantation spontanée de Y_2Ni_7 a.t. qu'avec la différence d'aimantation spontanée observée entre Y_2Ni_7 t.f.f. et Y_2Ni_7 a.t.

III-3 - COMPOSE YNi_3

a - Mesures d'aimantation et de susceptibilité

Au-dessous de 30 K, YNi_3 présente un comportement caractéristique d'un très faible ferromagnétique. L'aimantation est toujours faible et on remarque une forte dépendance de celle-ci en fonction du champ. Les mesures d'aimantation effectuées à 4,2 K sur le monocristal montrent que l'anisotropie est faible dans ce composé. Le plan de base est de facile aimantation. Selon l'axe sénnaire, de plus difficile aimantation, un champ de 20 kOe est suffisant pour aligner les moments dans

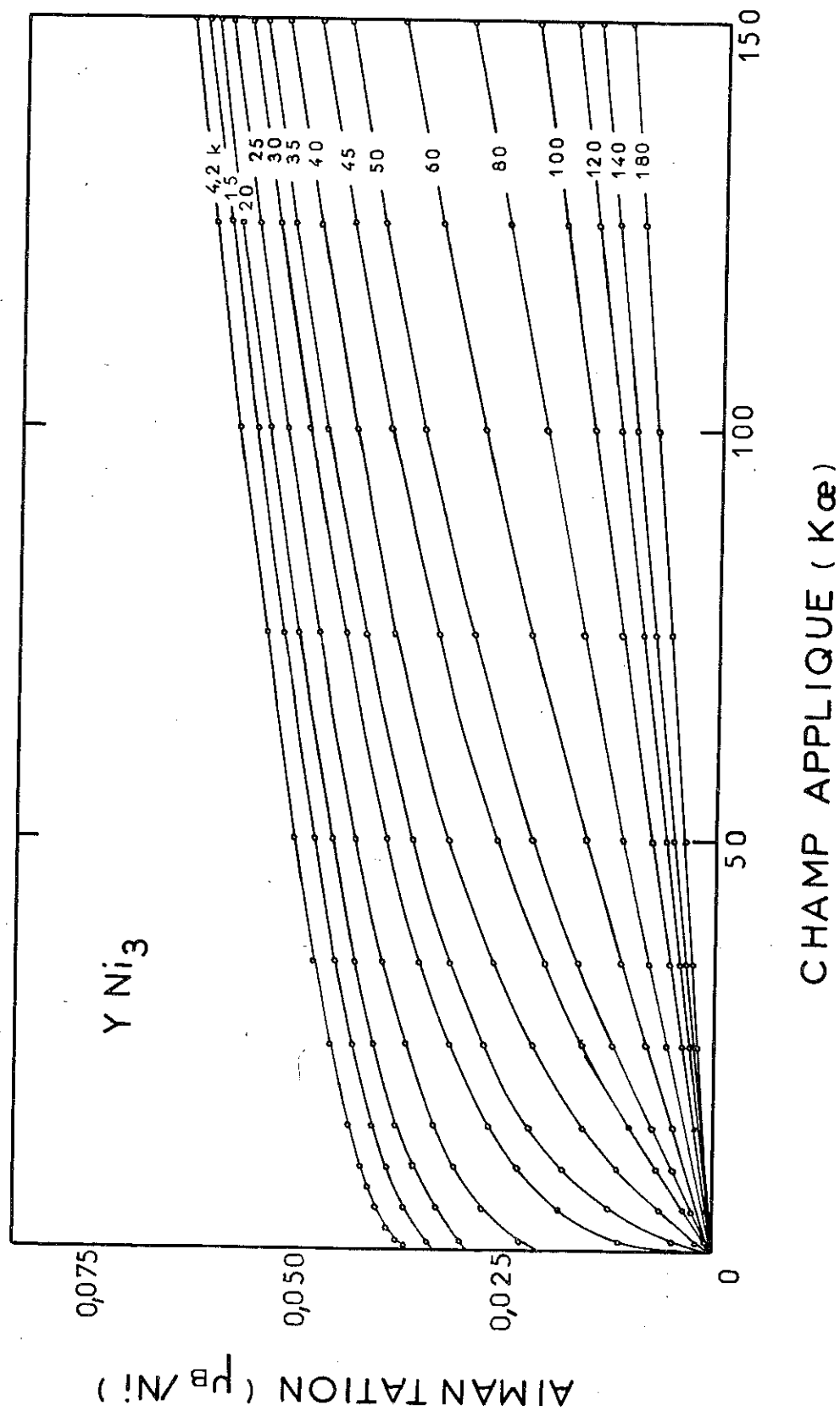


Figure 24 : YNi₃ - Variations isothermes de l'aimantation.

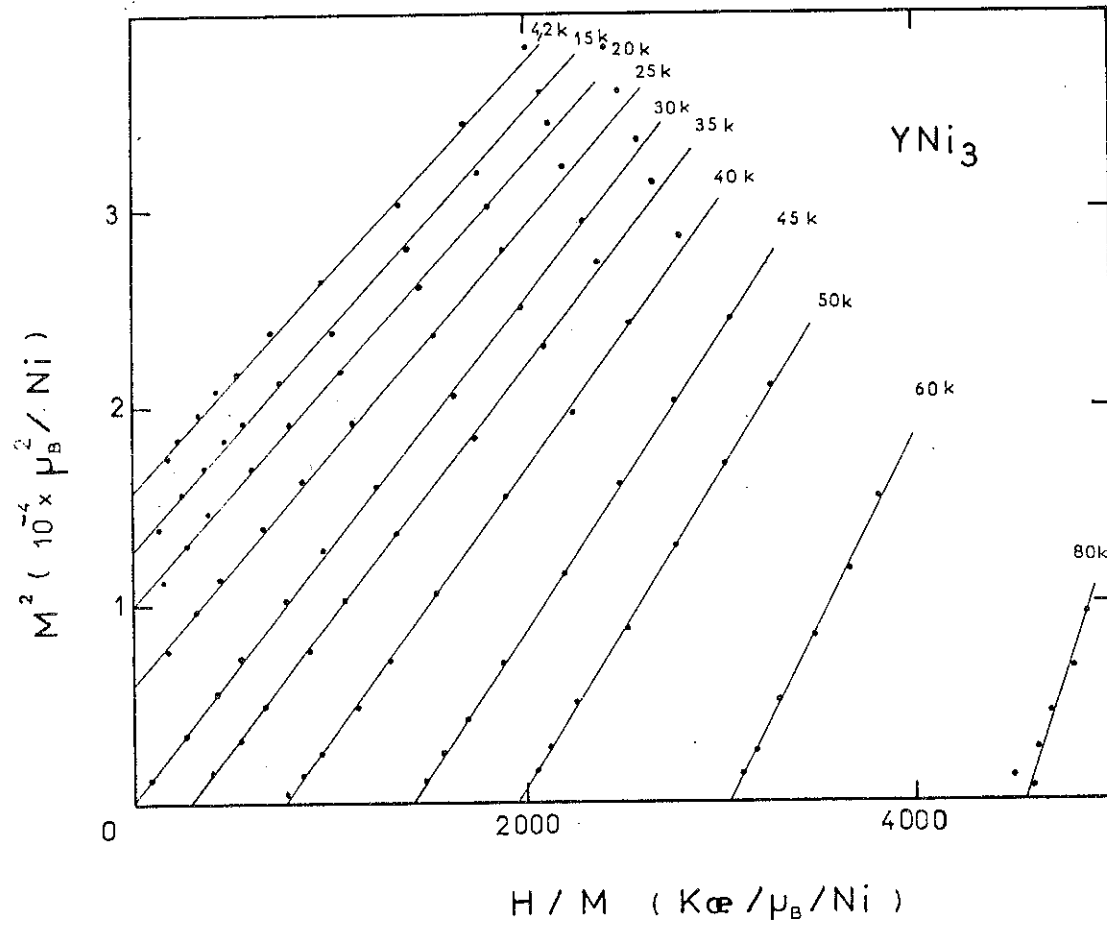


Figure 25 : YNi_3 - Tracés de Arrott entre 4,2 K et 80 K.

la direction du champ. Cependant au-dessus de ce champ, une très faible anisotropie de l'aimantation persiste ($0,005 \mu_B/\text{Ni}$ sous 25 kOe). Les variations thermiques de l'aimantation ont été étudiées sur un échantillon polycristallin de masse plus importante, la masse du monocristal n'étant que de 58 mg. Pour nous affranchir de l'anisotropie, les variations isothermes de l'aimantation n'ont été analysées qu'au-dessus de 15 kOe. Nous avons représenté sur la figure 24 quelques variations isothermes de l'aimantation du composé YNi_3 , en fonction du champ magnétique appliqué. A 4,2 K, sous 150 kOe, l'aimantation, qui atteint $0,068 \mu_B/\text{Ni}$, n'est toujours pas saturée. La susceptibilité superposée correspondante est de $7,5 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni. Les tracés d'Arrott (figure 25) présentent une variation linéaire pour chaque isotherme, dans une large gamme de température. La pente de ces droites n'augmente que très légèrement avec la température. A 30 K, température de Curie du composé, l'isotherme passe par l'origine. En dessous de T_c l'aimantation spontanée de $M(0,T)$ est déduite des tracés d'Arrott. La variation $M^2(0,T)$ en fonction de T^2 est représentée sur la figure 26. Elle est linéaire ; $M(0,0)$ déduit par extrapolation vaut $0,04 \mu_B/\text{Ni}$.

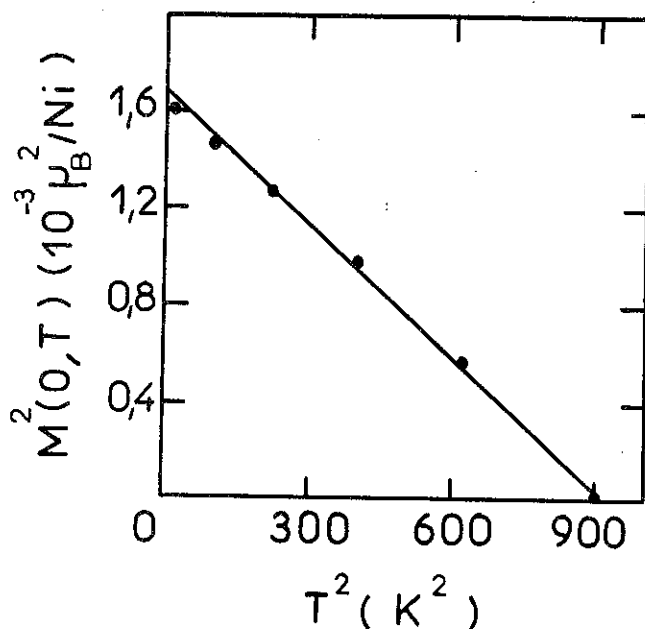


Figure 26 : YNi_3 - Variation du carré de l'aimantation spontanée en fonction du carré de la température.

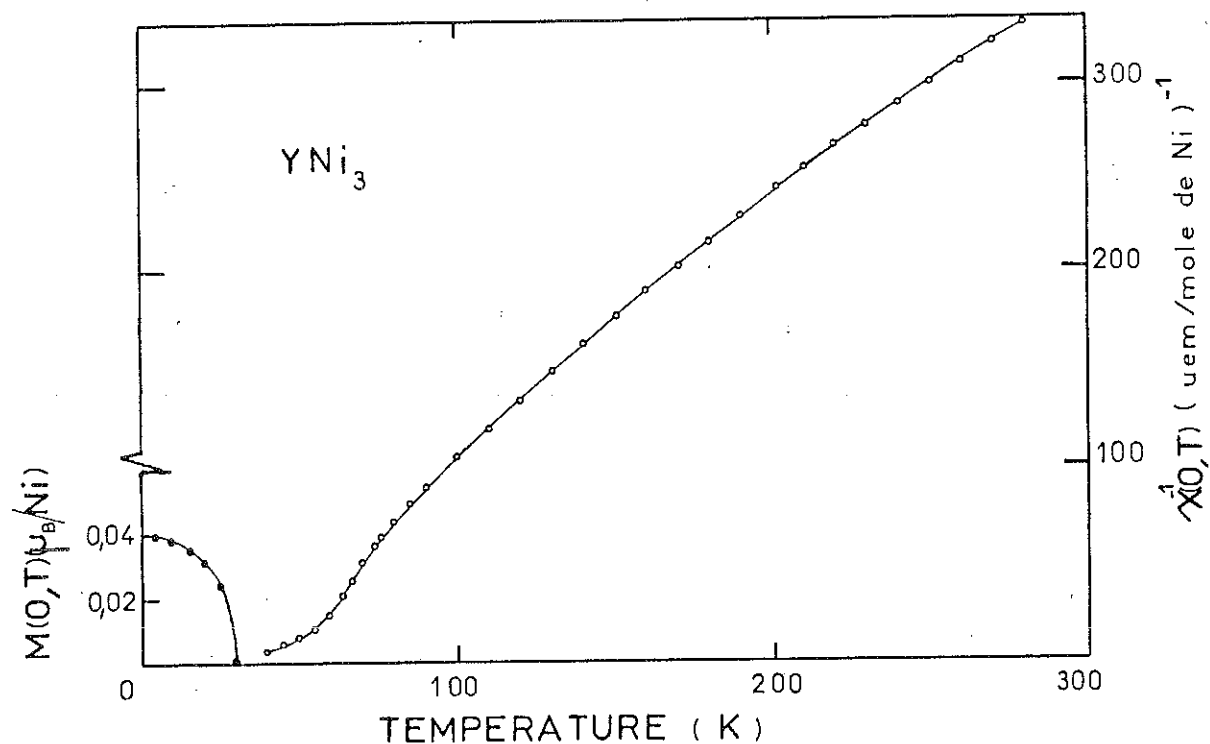


Figure 27 : YNi_3 - Variation thermique de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique.

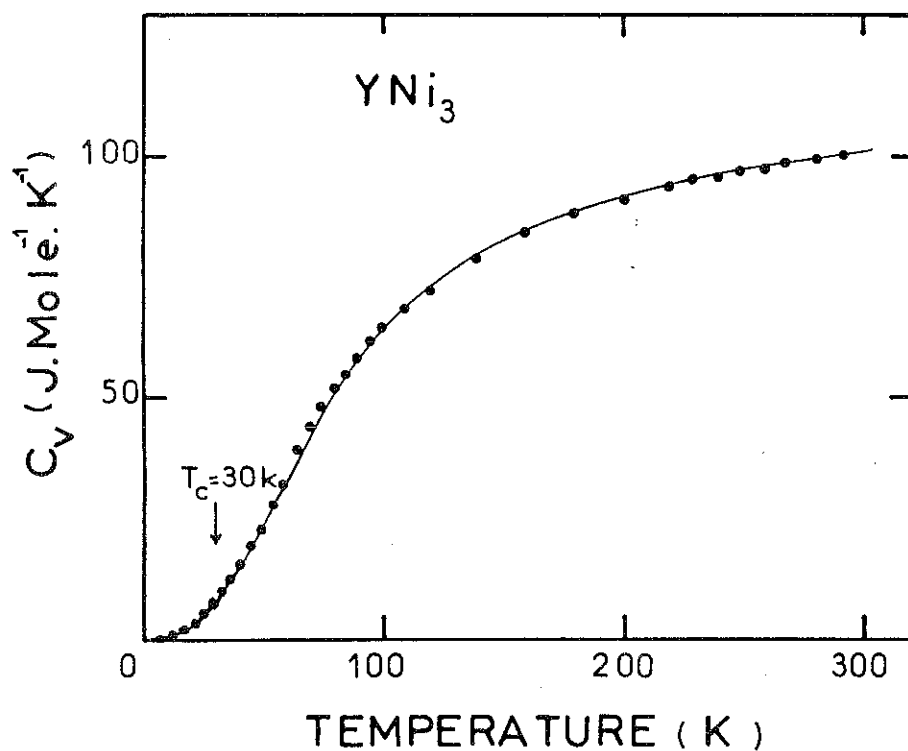


Figure 28 : YNi_3 - Variation thermique de la chaleur spécifique.
La courbe en trait continu représente les contributions électronique et de réseau.

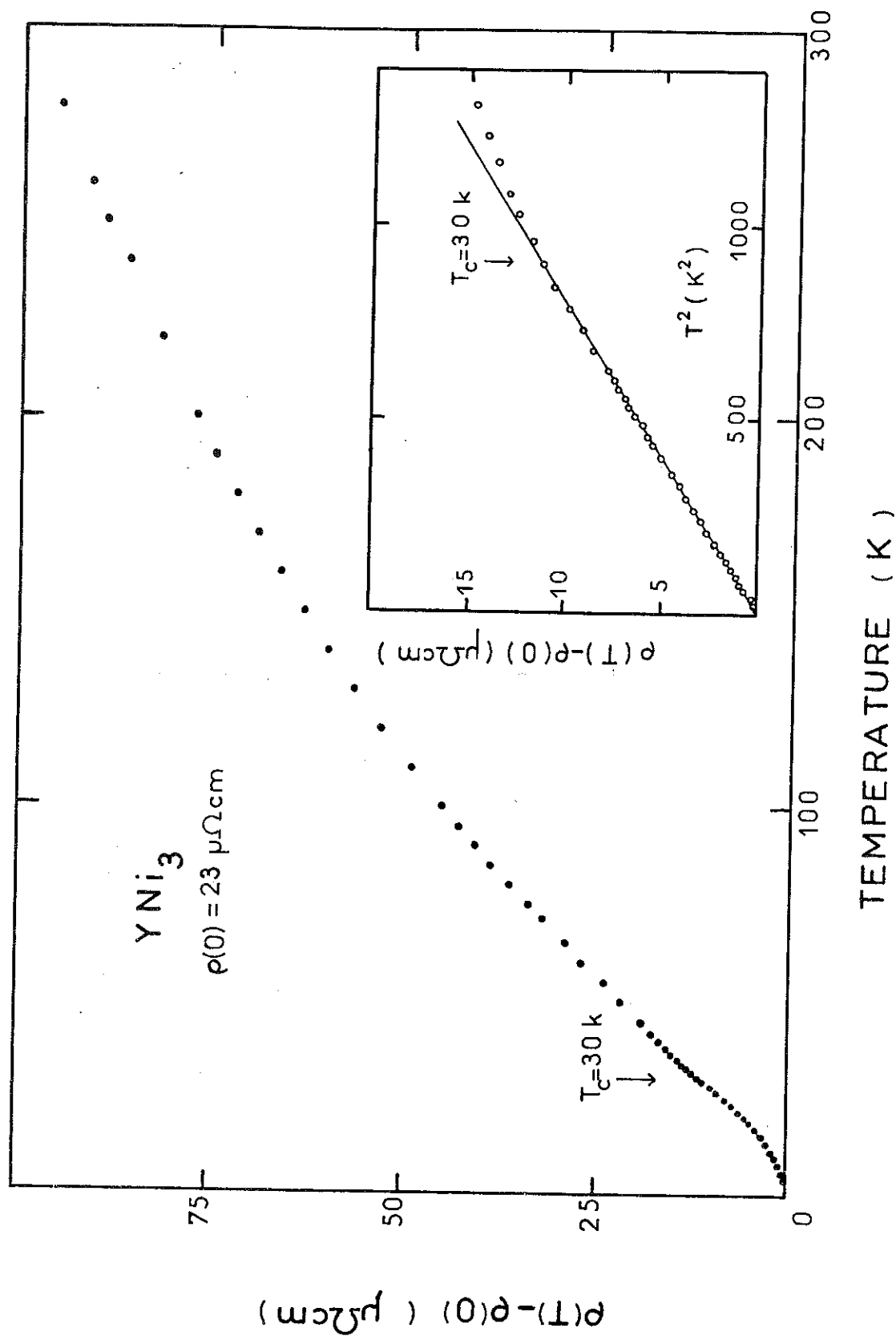


Figure 29 : YNi_3 - Variation thermique de la résistivité.
L'encart représente la variation de la résistivité en fonction du carré de la température en dessous de $T_c = 30 \text{ K}$.

Au-dessus de 30 K, YNi_3 a un comportement paramagnétique. Nous avons porté sur la figure 27 la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, entre 30 et 300 K. Sa variation n'est pas linéaire.

b - Chaleur spécifique et résistivité électrique

La variation thermique de la chaleur spécifique entre 1,5 et 300 K est portée sur la figure 28. Aucune anomalie n'est observée à la température de Curie, $T_c = 30$ K. Nous avons analysé cette variation à l'aide des seules contributions électronique et de réseau. Un bon accord entre le calcul et les points expérimentaux est obtenu pour une température de Debye $\theta_D = 320$ K et un coefficient électronique $\gamma = 0,021 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Aucune contribution magnétique à la chaleur spécifique n'est ainsi mise en évidence. Ce résultat est cohérent avec un modèle de très faible ferromagnétisme itinérant⁽²²⁾ qui prévoit une variation thermique de la contribution magnétique à la chaleur spécifique du type :

$$C_m = \frac{1}{2} \frac{M(0,0)^2}{\chi_0} \frac{T}{T_c^2} \left[\frac{3T^2}{T_c^2} - 1 \right]$$

Dans un tel modèle, la discontinuité de chaleur spécifique à T_c serait $C_m = 0,3 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, valeur inférieure aux erreurs expérimentales.

Sur la figure 29, nous avons tracé la variation thermique de la résistivité. Une très faible discontinuité de la pente est encore observable à T_c . Le coefficient B de la variation en T^2 , observée en dessous de la température de Curie, atteint $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \text{ cm K}^{-2}$.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA DENSITÉ D'AIMANTATION DANS YNi_3

PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISÉS

IV-1 - INTRODUCTION

Afin d'obtenir une carte de la densité d'aimantation dans YNi_3 dont l'aimantation moyenne est très faible ($0,04 \mu_B/\text{Ni}$ à $4,2 \text{ K}$), nous avons réalisé une expérience de diffraction de neutrons polarisés sur un échantillon monocristallin. Une telle expérience permet d'accéder à la quantité γ , rapport du facteur de structure magnétique F_M et du facteur de structure nucléaire F_N :

$$\gamma = \frac{F_M}{F_N}.$$

Pour calculer le facteur de structure magnétique, il est donc nécessaire de connaître le facteur de structure nucléaire. La structure de YNi_3 , isomorphe de PuNi_3 , est connue. Mais le calcul des facteurs de structure nucléaire nécessite la connaissance précise de la longueur de Fermi, de la position, et du facteur de température de chaque atome ainsi que des éventuels défauts de structure : lacunes ou substitutions d'atomes. Nous avons donc réalisé une expérience de diffraction de neutrons non polarisés, afin d'affiner la structure cristallographique de YNi_3 .

IV-2 - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre 4 cercles D9 de l'Institut Laue-Langevin. La longueur d'onde utilisée était $\lambda = 0,834 \text{ \AA}$. Un filtre d'erbium a été interposé entre l'échantillon et la source afin d'éliminer la contribution de la longueur d'onde moitié $\lambda/2$. Nous avons utilisé un monocristal de YNi_3 dont la forme est celle d'une demi-sphère de diamètre 2,5 mm. Le plan de la demi-sphère est perpendiculaire à l'axe c de la maille hexagonale. Nous avons mesuré 515 réflexions, correspondant à des valeurs de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ inférieures à $0,7 \text{ \AA}^{-1}$. La correction du facteur de Lorentz est automatiquement effectuée par le programme d'intégration des raies. L'yttrium et le nickel absorbent peu les neutrons. Cependant, le nickel provoque une diffusion incohérente de nature isotopique non négligeable⁽²³⁾, qui contribue à augmenter l'absorption apparente de l'échantillon. Le coefficient linéaire d'absorption totale vaut ainsi : $\mu = 1,11 \text{ cm}^{-1}$. La correction d'absorption $I = I_{\text{mes}} \exp(\mu \bar{T}_{\text{hkl}})$ sur les intensités intégrées mesurées I_{mes} , nous a amené à calculer pour chaque réflexion le parcours moyen $\bar{T}_{\text{hkl}}$, des neutrons dans le cristal.

L'affinement de la structure réalisé par la méthode de moindres carrés consiste à minimiser la quantité ϕ :

$$\phi = \sum_{\text{hkl}} \omega_{\text{h,k,l}} \left[I_{\text{h,k,l}} - K |F_{\text{h,k,l}}|^2 Y_{\text{h,k,l}} \right]$$

où $I_{\text{h,k,l}}$ est l'intensité de la raie observée, corrigée du Facteur de Lorentz et de l'absorption;

$\omega_{\text{h,k,l}} = \frac{1}{\sigma_{\text{hkl}}^2}$ représente le poids affecté à la raie, σ_{hkl}^2 étant sa variance,

$F_{\text{h,k,l}}$ est le facteur de structure,

$Y_{\text{h,k,l}}$ est un facteur qui corrige le phénomène d'extinction,

K est un facteur d'échelle.

Facteur de structure

Dans le composé YNi_3 , (groupe d'espace $R\bar{3}m$), les positions des atomes, décrites dans une maille triple hexagonale, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} Y_I & \text{ en } 0, 0, 0 \\ Ni_I & \text{ en } 0, 0, \frac{1}{2} \\ Y_{II} & \text{ en } 0, 0, z_3 \text{ et } 0, 0, \bar{z}_3 \\ Ni_{II} & \text{ en } 0, 0, z_4 \text{ et } 0, 0, \bar{z}_4 \\ Ni_{III} & \text{ en } x_5, \bar{x}_5, z_5 ; x_5, 2x_5, z_5 ; 2\bar{x}_5, \bar{x}_5, z_5 \\ & \quad \bar{x}_5, x_5, \bar{z}_5 ; \bar{x}_5, 2\bar{x}_5, \bar{z}_5 ; 2x_5, x_5, \bar{z}_5. \end{aligned}$$

A ces positions, il faut rajouter les translations non élémentaires de la maille triple hexagonale :

$$0, 0, 0 ; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}.$$

Le facteur de structure s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{h,k,l} = 3 \left\{ b_{Y_I} T_{Y_I} + b_{Ni_I} T_{Ni_I} \cos(\Pi l) + 2b_{Y_{II}} T_{Y_{II}} \cos(2\Pi l z_3) \right. \\ + 2b_{Ni_{II}} T_{Ni_{II}} \cos(2\Pi l z_4) + 2b_{Ni_{III}} \left[T_{Ni_{III}}^1 \cos 2\Pi((h-k)x_5 + lz_5) \right. \\ \left. + T_{Ni_{III}}^2 \cos 2\Pi((h+2k)x_5 + lz_5) + T_{Ni_{III}}^3 \cos 2\Pi((-2h-k)x_5 + lz_5) \right] \left. \right\} \end{aligned}$$

où les b_i sont les longueurs de Fermi et les T_i les facteurs de température qui rendent compte de l'agitation thermique des atomes.

Facteurs de température

Compte tenu de la symétrie de la structure, nous avons utilisé des facteurs de température anisotropes. Ces facteurs s'écrivent, de la manière la plus générale, sous la forme :

$$T = \exp \left[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{31}lh) \right]$$

Le nombre de coefficients indépendants β_{ij} peut être réduit en tenant compte de la symétrie de chacun des sites. Pour cela, nous avons utilisé la méthode proposée par Levy⁽²⁴⁾.

Pour les sites Y_I et Ni_I (symétrie ponctuelle $\bar{3}m$) et les sites Y_{II} et Ni_{II} (symétrie ponctuelle $3m$), le facteur de température se réduit à :

$$T = \exp \left[-\beta_{11}(h^2 + k^2 + hk) - \beta_{33}l^2 \right]$$

Pour le site cristallographique Ni_{III} (symétrie ponctuelle m), trois types de positions sont inéquivalentes pour le facteur de température :

$$Ni_{III}^1 : x, \bar{x}, z$$

$$Ni_{III}^2 : x, 2x, z$$

$$Ni_{III}^3 : 2\bar{x}, \bar{x}, z$$

Les trois facteurs de température à considérer sont alors :

$$T_{Ni_{III}^1} = \exp \left[-\beta_{11}(h+k)^2 - \beta_{12}hk + \beta_{33}l^2 + \beta_{23}l(h-k) \right]$$

$$T_{Ni_{III}^2} = \exp \left[-\beta_{11}h^2 + \beta_{12}(k^2+hk) + \beta_{33}l^2 + \beta_{23}l(h+2k) \right]$$

$$T_{Ni_{III}^3} = \exp \left[-\beta_{11}k^2 + \beta_{12}(h^2+hk) + \beta_{33}l^2 - \beta_{23}l(2h+k) \right]$$

Extinction (25-27)

Un cristal réel est en général trop gros pour que la théorie cinématique de la diffraction s'applique sans précautions. On introduit alors la notion d'extinction basée sur un modèle de cristal mosaïque. Dans un tel modèle, le cristal est décrit comme un ensemble de petits blocs, suffisamment petits pour qu'à l'intérieur des blocs, le terme correctif à la théorie cinématique, extinction primaire, soit faible. Ces petits blocs sont légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Lorsque deux blocs diffractent en même temps, le deuxième reçoit le faisceau incident diminué de ce qui a été diffracté par le premier bloc, ce qui correspond à l'extinction secondaire. Les petits blocs provoquent de plus un élargissement du faisceau diffracté, ce qui donne une contribution à l'extinction secondaire liée à la taille des blocs. Le cristal mosaïque est donc décrit à l'aide de deux paramètres, t , la taille des blocs, et g , relié à la mosaïque η du cristal par $g = \frac{1}{2\sqrt{\ln \eta}}$. Ces deux paramètres permettent d'exprimer l'extinction secondaire. L'extinction primaire est décrite à l'aide du seul paramètre t . L'extinction donne lieu à une diminution de l'intensité mesurée, qui peut

se traduire à l'aide du facteur $Y_{h,k,l}$ (cf. p. 48) inférieur ou égal à 1. Pour le cristal de YNi_3 utilisé, l'extinction est faible, et un développement au premier ordre est suffisant. Il conduit aux formules suivantes :

$$Y = 1 - x_p - x_s$$

où $x_p = \frac{2}{3} Q \frac{t^2 \sin 2\theta}{\lambda}$ est l'extinction primaire,

et $x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} Q \bar{T}_{hkl} \left[\frac{\lambda 10^{-4}}{t \sin 2\theta} + \left(\frac{1}{\sqrt{2} g} \right)^2 \right]^{-1/2}$ est l'extinction secondaire

$$\text{avec } Q = \frac{\lambda^3 |F_{hkl}|^2}{v^2 \sin 2\theta}$$

λ : longueur d'onde en Å,

F_{hkl} : facteur de structure en 10^{-12} cm,

v : volume de la maille en Å³,

θ : angle de Bragg,

t : taille des blocs en μ ,

g : relié à la mosaïque : $g = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \eta}$, η en radians,

$\bar{T}_{hkl}$: distance moyenne de parcours des neutrons dans le cristal en cm

Les deux paramètres d'extinction à déterminer sont t et g .

Nous avons affiné les positions des atomes, la longueur de Fermi de l'yttrium, les facteurs de température et les paramètres d'extinction afin d'obtenir le meilleur accord entre les intensités mesurées et calculées. Le facteur de confiance obtenu

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{calc}}} \text{ vaut } 3,7 \%$$

Les résultats de l'affinement sont portés dans le tableau 5. La longueur de Fermi du nickel, utilisée dans cet affinement, est celle donnée par Bacon⁽²⁶⁾ :

$$b_{Ni} = 1,03 \cdot 10^{-12} \text{ cm.}$$

La longueur de Fermi de l'yttrium obtenue après l'affinement vaut :

$$b_Y = 0,764 \pm 0,005 \cdot 10^{-12} \text{ cm.}$$

Elle est en bon accord avec celle obtenue par Bonnet⁽²⁸⁾. La valeur trouvée pour g correspond à une mosaïque de :

$$\eta = \frac{1}{2\sqrt{\pi} g} = 2,08 \pm 0,27 \text{ minute d'arc.}$$

Suivant la classification proposée par Zachariasen⁽²⁵⁾ les valeurs obtenues pour les paramètres t et g montrent que l'extinction est faible, secondaire de type II, c'est-à-dire résultant principalement de la taille des blocs.

IV-3 - EXPERIENCE DE NEUTRONS POLARISES

IV-3-1 - Méthodes expérimentales

a - Appareillage

L'expérience de diffraction de neutrons polarisés a été réalisée à l'aide du diffractomètre D3 de l'Institut Laue-Langevin. Ce diffractomètre deux axes est installé près de la source de neutrons thermiques et permet de travailler à des longueurs d'onde comprises entre 0,7 et 1,2 Å. Le schéma de principe de l'appareillage est représenté sur la figure 30. Le faisceau de neutrons non polarisés est diffracté par un monochromateur, qui a le double rôle d'extraire un faisceau de neutrons monocinétique et de le polariser. Dans notre cas, ce monochromateur était 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 "polariseur" vertical rend le cristal polariseur monodomaine, ainsi celui-ci ne réfléchit plus 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'Oersted. Le renversement du sens de la polarisation par rapport à l'aimantation de l'échantillon (flipping) est obtenu par retournement brusque (non adiabatique) du champ guide⁽²⁹⁾.

b - Principe de la mesure

Le principe de la mesure est de comparer les intensités diffractées dans les deux états de polarisation initiale du faisceau. Le rapport de ces deux quantités est le rapport de polarisation :

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

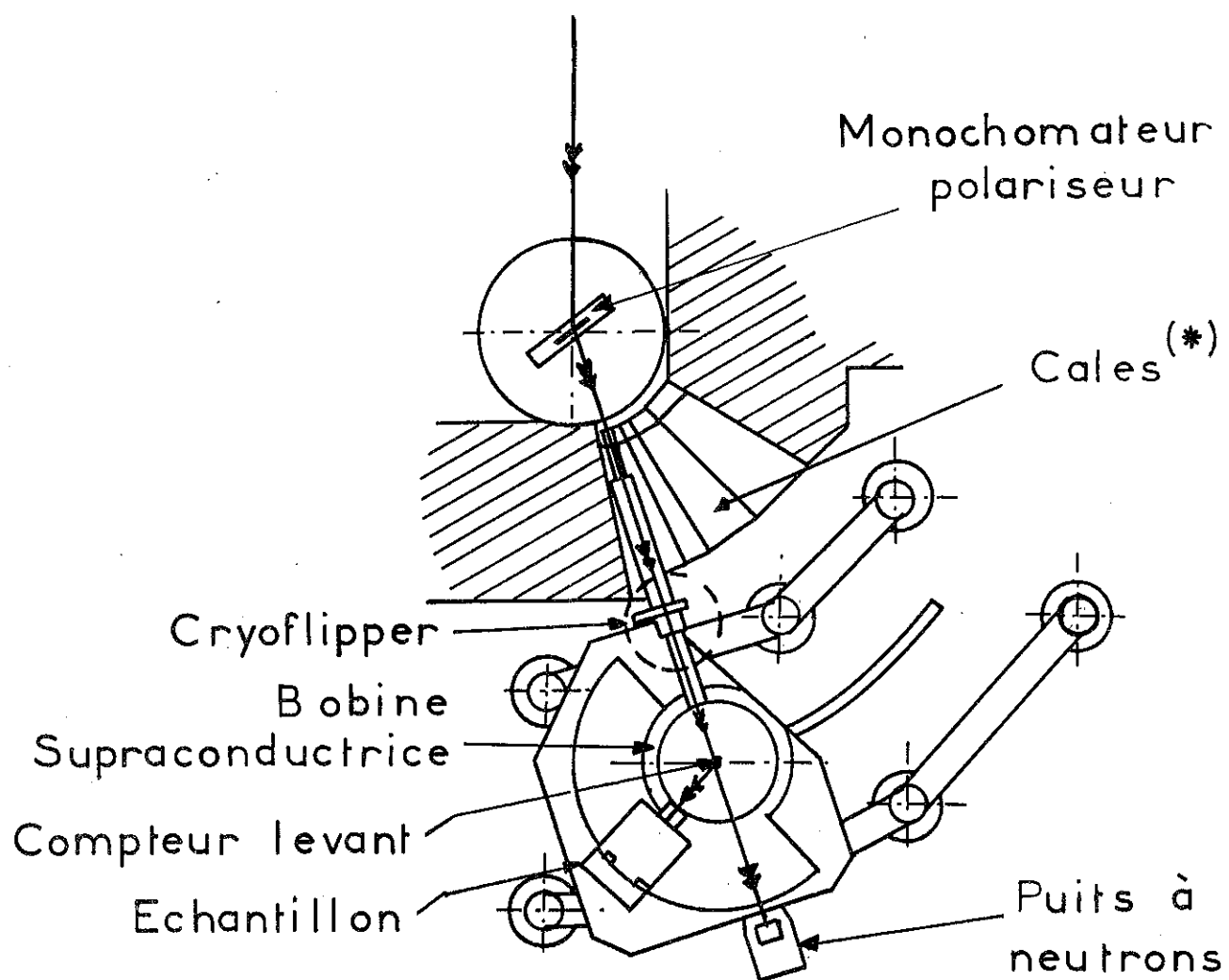
où F_N est le facteur de structure cristallographique,

F_M le facteur de structure magnétique,

$\vec{k}$ est le vecteur de diffusion de la réflexion considérée.

Tableau 5 : Paramètres de la structure de YNi_3 affinés par moindres carrés.

Paramètre	valeur	incertitude
longueur de Fermi (10^{-12}cm) b_y	0,764	0,005
Coefficients du facteur de température multiplié par 10^4		
atome Y_I β_{11}	80	7
	β_{33} 3,7	0,3
atome Ni_I β_{11}	82	4
	β_{33} 2,3	0,2
atome Y_{II} β_{11}	84,5	5
	β_{33} 3,1	0,2
atome Ni_{II} β_{11}	116	4
	β_{33} 2,6	0,2
atome Ni_{III} β_{11}	69	3
	β_{12} 72	3
	β_{23} -0,55	0,4
	β_{33} 3,3	0,1
Position ($\text{\AA}$)		
Y_{II} z_3	0,1390	0,0001
Ni_{II} z_4	0,3331	0,0000
Ni_{III} z_5	0,0818	0,0000
x_5	0,5005	0,0001
paramètre d'extinction t (μ)		
g	0,106	0,024
	466	69
facteur d'échelle K	185,5	1,5



* Les cales permettent de faire varier $2\theta_M$ de 18 à 51° et de modifier ainsi la longueur d'onde.

Figure 30 : Schéma de principe du diffractomètre à neutrons polarisés D3.

q est un facteur géométrique, qui lorsque l'aimantation est saturée selon le champ magnétique 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 et F_M sont réels. On définit alors la quantité :

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

et le rapport de polarisation s'écrit :

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

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 , $F_M = \gamma \cdot F_N$. L'utilisation de neutrons polarisés est beaucoup plus sensible pour la mesure de faibles moments magnétiques que celle de neutrons non polarisés. En effet, lorsque les neutrons ne sont pas polarisés, l'intensité diffractée vaut :

$$I = \frac{1}{2} (I_+ + I_-) = F_M^2 + F_N^2.$$

Lorsque les neutrons sont polarisés, elle vaut :

$$I^+ = (F_N + F_M)^2, \quad I^- = (F_N - F_M)^2.$$

La diffusion magnétique est amplifiée par le terme $F_N \cdot F_M$. A titre d'exemple, pour un composé dont le facteur de structure magnétique est 1 % du facteur de structure nucléaire, en neutrons non polarisés :

$$I = F_N^2 + F_M^2 = F_N^2(1 + 10^{-4})$$

en neutrons polarisés :

$$R = \frac{I^+}{I^-} = 1 + 4 \cdot 10^{-2}.$$

La mesure en neutrons polarisés est dans ce cas 400 fois plus sensible que celle en neutrons non polarisés.

c - Conditions expérimentales

Le cristal utilisé est celui qui a servi à l'affinement de la structure cristallographique. Il a été placé avec la direction de facile aimantation, c'est-à-dire l'axe $\vec{a}$ de la maille hexagonale, vertical et parallèle au champ magnétique appliqué. Cette expérience a été réalisée

à 4,2 K, dans un champ de 13,2 kOe. La longueur d'onde utilisée était de 0,9002 Å. Nous avons mesuré les rapports de polarisation de toutes les raies de type (0kl) jusqu'à $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0,8 \text{ Å}^{-1}$. Les raies de ce type ont été choisies afin d'obtenir une projection de la densité d'aimantation parallèlement à l'axe $\vec{a}$. C'est en effet cette projection qui permet d'avoir le moins d'atomes superposés, et donc de mieux définir l'aimantation de chaque site. Afin de calculer les facteurs de structures cristallographiques à 4,2 K, nous avons extrapolé les coefficients des facteurs de température anisotropes en utilisant une loi de Debye pour décrire la variation thermique de ces coefficients.

d - Corrections

Les intensités mesurées pour les deux directions de polarisation doivent être corrigées de plusieurs imperfections, qui sont de deux types. D'une part les imperfections dues à l'expérience : polarisation incomplète du faisceau de neutrons incidents dans les deux directions de polarisation et contamination en $\lambda/2$. D'autre part les imperfections provenant de l'échantillon : dépolarisation par le cristal échantillon du faisceau de neutrons, et extinction. La correction d'absorption, dont nous avons tenu compte lors de l'affinement de la structure cristallographique, n'intervient pas ici, car l'absorption affecte de manière identique les intensités pour les deux sens de polarisation de neutrons. Le rapport de ces intensités est donc indépendant de l'absorption.

Polarisation du faisceau incident

La polarisation du faisceau incident est caractérisée par le rapport $P = \frac{N^+ - N^-}{N^+ + N^-}$, où N^+ et N^- sont le nombre de neutrons de moment magnétique parallèle ou opposé à l'aimantation de l'échantillon. En pratique P diffère légèrement des valeurs ± 1 qu'il prendrait dans le cas idéal d'un faisceau parfaitement polarisé, c'est-à-dire où l'une des populations N^+ ou N^- serait nulle. Ces écarts de quelques pour cent proviennent de diverses sources de dépolarisation mais également du phénomène de diffusion multiple dans le cristal polariseur ; ils dépendent donc de la longueur d'onde utilisée. Les imperfections du système de retournement de polarisation (cryoflipper) contribuent à un degré moindre à ces écarts, et indépendamment de la longueur d'onde. Nous avons étalonné la polarisation du faisceau obtenue au niveau de l'échantillon pour chacun des deux états + et - du cryoflipper à l'aide de deux monocristaux CoFe (200) pour lequel $\gamma = F_M/F_N = +1$ et Cu_2MnAl (111), alliage de

Heusler pour lequel $\gamma = -1$. Nous avons trouvé

$$P_+ = 0,972$$

$$P_- = -0,976$$

à la longueur d'onde utilisée de $0,9002 \text{ \AA}$

Dépolarisation par l'échantillon

Une mesure de la polarisation du faisceau avant l'échantillon et une mesure après permettent de définir la polarisation dans l'échantillon en considérant que les faces d'entrée et de sortie interviennent chacune pour moitié dans la dépolarisation. Dans le cas de YNi_3 , où les moments magnétiques sont très faibles, la dépolarisation par l'échantillon est négligeable.

Contamination en $\lambda/2$

L'intensité mesurée doit être corrigée de la contribution de la longueur d'onde $\lambda/2$, dont la présence dans le faisceau dépend de la longueur d'onde utilisée, et du flux de neutrons. Lorsque cette contamination en $\lambda/2$ est importante, on utilise des filtres sélectifs.

Extinction

Les paramètres d'extinction g et t utilisés sont ceux déterminés par l'affinement de la structure cristallographique :

$$g = 466$$

$$t = 0,106 \mu.$$

Cette correction est la plus importante parmi toutes les corrections effectuées.

IV-3-2 - Résultats expérimentaux et analyse

Les formules utilisées permettant de calculer les γ à partir des rapports de polarisation R mesurés, et qui tiennent compte des diverses corrections, sont explicitées dans la thèse de F. Tasset⁽³⁰⁾. Les valeurs de F_N , γ et F_M , déterminées jusqu'à $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$, pour les raies de type $(0kl)$ sont portées dans le tableau 6.

Tableau 6 : YNi_3 - Facteur de structure nucléaire, γ et facteur de structure magnétique à 4,2 K.

Les chiffres entre parenthèses désignent l'incertitude sur les derniers chiffres de F_M .

h	k	l	$\sin\theta/\lambda$ ($\text{\AA}^{-1}$)	F_N (10^{-12} cm)	γ	F_M (10^{-12} cm)
0	0	3	0,0617	1,941	0,0362	0,0703 (25)
0	1	1	0,1182	- 6,262	0,0240	-0,1503 (29)
0	0	6	0,1234	- 4,615	0,0234	-0,1082 (48)
0	1	2	0,1235	- 1,778	0,0299	-0,0532 (30)
0	1	4	0,1425	0,970	0,0052	0,0050 (33)
0	1	5	0,1553	- 0,322	-0,0140	0,0045 (27)
0	0	9	0,1850	3,722	0,0084	0,0313 (49)
0	1	7	0,1851	6,160	-0,0014	-0,0084 (28)
0	1	8	0,2015	9,216	0,0029	0,0269 (51)
0	2	1	0,2337	15,107	0,0066	0,0993 (30)
0	1	10	0,2363	- 3,752	0,0117	-0,0439 (38)
0	2	2	0,2364	10,975	0,0074	0,0815 (36)
0	0	12	0,2467	27,386	0,0138	0,3779 (187)
0	2	4	0,2469	-10,516	0,0094	-0,0984 (38)
0	1	11	0,2543	-13,281	0,0077	-0,1016 (44)
0	2	5	0,2545	-20,851	0,0104	-0,2159 (22)
0	2	7	0,2737	-15,763	0,0135	-0,2134 (37)
0	2	8	0,2850	- 4,684	0,0228	-0,1067 (29)
0	1	13	0,2915	- 7,733	0,0126	-0,0978 (30)
0	0	15	0,3084	11,768	0,0049	0,0571 (32)
0	1	14	0,3105	2,618	-0,0123	-0,0321 (34)
0	2	10	0,3106	6,425	0,0083	0,0535 (73)
0	2	11	0,3246	6,383	0,0099	0,0633 (34)
0	1	16	0,3489	5,338	0,0009	0,0050 (41)
0	3	0	0,3492	9,702	0,0020	0,0196 (40)
0	2	13	0,3544	14,565	0,0058	0,0844 (33)
0	3	3	0,3546	0,928	0,0176	0,0163 (35)
0	3	3	0,3546	1,385	0,0196	0,0271 (51)
0	1	17	0,3684	- 2,266	0,0031	-0,0071 (44)
0	0	18	0,3701	-10,917	0,0064	-0,0701 (41)
0	2	14	0,3702	17,417	0,0035	0,0605 (34)
0	3	6	0,3704	19,555	0,0060	0,1164 (55)
0	3	6	0,3704	19,581	0,0066	0,1300 (35)
0	3	9	0,3952	5,915	0,0057	0,0336 (49)
0	3	9	0,3952	5,461	0,0057	0,0312 (32)
0	1	16	0,4030	- 3,416	0,0096	-0,0328 (41)
0	2	19	0,4076	- 0,868	0,0039	-0,0034 (37)
0	2	17	0,4199	-20,668	0,0053	-0,1102 (58)
0	1	20	0,4273	6,851	0,0017	0,0117 (44)
0	3	12	0,4276	3,043	0,0039	0,0118 (58)
0	3	12	0,4276	2,990	0,0037	0,0111 (29)
0	0	21	0,4317	5,455	0,0016	0,0087 (56)
0	2	19	0,4547	-23,213	0,0046	-0,1078 (47)
0	3	15	0,4659	8,287	0,0017	0,0142 (46)
0	4	1	0,4661	14,803	0,0034	0,0518 (52)
0	1	22	0,4670	4,583	-0,0004	-0,0019 (34)
0	4	2	0,4674	10,758	0,0032	0,0341 (38)
0	2	20	0,4725	- 8,780	0,0062	-0,0540 (40)
0	4	4	0,4728	-10,238	0,0041	-0,0424 (54)
0	4	5	0,4768	-20,330	0,0042	-0,0864 (50)
0	1	23	0,4870	- 6,795	0,0047	-0,0318 (69)

Tableau 6 : YNi₃ - (suite)

h	k	l	$\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	F _N (10 ⁻¹² cm)	γ	F _M (10 ⁻¹² cm)
0	4	7	0,4873	-15,383	0,0061	-0,0941 (53)
0	0	24	0,4934	25,965	0,0030	0,0778 (50)
0	4	8	0,4938	-4,568	0,0091	-0,0416 (56)
0	2	22	0,5087	11,832	0,0015	0,0181 (79)
0	3	18	0,5088	12,503	0,0046	0,0578 (59)
0	3	18	0,5088	12,426	0,0034	0,0418 (60)
0	4	10	0,5090	6,319	0,0032	0,0203 (119)
0	4	11	0,5176	6,307	0,0032	0,0201 (104)
0	1	25	0,5270	-13,443	0,0016	-0,0211 (64)
0	2	23	0,5271	10,401	0,0011	0,0119 (77)
0	4	13	0,5369	14,277	0,0016	0,0232 (68)
0	1	26	0,5471	-5,411	0,0032	-0,0171 (46)
0	4	14	0,5474	17,035	0,0012	0,0197 (61)
0	0	27	0,5551	9,596	0,0010	0,0092 (63)
0	3	21	0,5553	10,202	0,0011	0,0108 (58)
0	3	21	0,5553	9,771	0,0010	0,0101 (57)
0	2	25	0,5642	8,905	0,0041	0,0369 (74)
0	4	16	0,5701	-3,320	0,0072	-0,0239 (104)
0	4	17	0,5822	-20,145	0,0023	-0,0457 (72)
0	5	1	0,5824	-6,149	0,0081	-0,0496 (90)
0	2	26	0,5830	10,825	0,0020	0,0219 (79)
0	5	2	0,5835	-1,271	0,0139	-0,0177 (106)
0	1	28	0,5873	+7,191	0,0011	+0,0079 (74)
0	5	4	0,5878	0,625	-0,0275	-0,0172 (240)
0	5	5	0,5910	0,051	-0,0451	-0,0023 (35)
0	5	7	0,5995	6,149	0,0014	0,0087 (90)
0	3	24	0,6045	3,037	0,0039	0,0117 (94)
0	3	24	0,6045	2,937	0,0111	0,0326 (85)
0	5	8	0,6048	8,474	0,0025	0,0209 (129)
0	1	29	0,6075	4,168	0,0024	0,0100 (95)
0	4	19	0,6078	-22,637	0,0029	-0,0661 (133)
0	0	30	0,6168	-3,537	0,0077	-0,0272 (146)
0	5	10	0,6173	-3,116	0,0020	-0,0061 (202)
0	2	28	0,6210	1,340	-0,0106	-0,0142 (135)
0	4	20	0,6212	-8,561	0,0029	-0,0247 (87)
0	5	11	0,6244	-12,833	0,0026	-0,0335 (83)
0	2	29	0,6401	-11,600	0,0028	-0,0327 (82)
0	5	13	0,6404	-7,499	0,0030	-0,0222 (98)
0	1	31	0,6479	0,499	0,0132	0,0066 (37)
0	4	22	0,6491	11,572	-0,0002	-0,0021 (84)
0	5	14	0,6493	2,854	-0,0052	-0,0149 (127)
0	3	27	0,6558	3,310	-0,0014	-0,0047 (122)
0	3	27	0,6558	3,725	0,0003	0,0013 (118)
0	4	23	0,6636	10,210	0,0000	0,0002 (93)
0	1	32	0,6681	2,088	-0,0100	-0,0208 (151)
0	5	16	0,6685	4,741	0,0041	0,0193 (109)
0	2	31	0,6785	-21,420	0,0007	-0,0160 (83)
0	0	33	0,6785	-3,943	0,0063	-0,0250 (359)
0	4	25	0,6935	8,766	0,0021	0,0188 (105)
0	2	32	0,6979	-14,507	0,0006	-0,0088 (88)
0	6	0	0,6984	32,059	0,0014	0,0433 (73)
0	5	19	0,7009	-0,562	0,0034	-0,0019 (162)
0	6	3	0,7011	1,629	0,0029	0,0047 (134)

Tableau 6 : YNi₃ - (suite)

h	k	l	$\sin\theta/\lambda$ ($\text{\AA}^{-1}$)	F_N (10^{-12} cm)	γ	F_M (10^{-12} cm)
0	6	3	0,7011	1,630	0,0066	0,0107 (101)
0	1	34	0,7086	0,534	0,0133	0,0071 (280)
0	3	30	0,7088	17,878	0,0009	0,0169 (93)
0	3	30	0,7088	17,998	0,0026	0,0047 (86)
0	4	26	0,7089	10,623	0,0007	0,0070 (125)
0	6	6	0,7092	- 4,634	-0,0011	0,0053 (116)
0	6	6	0,7092	- 4,639	0,0060	-0,0276 (242)
0	5	20	0,7126	6,279	0,0018	0,0011 (246)
0	6	9	0,7225	3,247	0,0052	0,0169 (204)
0	6	9	0,7225	3,248	0,0000	0,0000 (134)
0	1	35	0,7289	- 4,726	-0,0037	0,0173 (143)
0	2	34	0,7368	4,914	-0,0031	-0,0153 (478)
0	5	22	0,7371	4,789	-0,0001	-0,0004 (172)
0	0	36	0,7401	30,129	-0,0007	-0,0218 (85)
0	4	28	0,7404	1,316	-0,0043	-0,0057 (159)
0	6	12	0,7407	25,321	0,0011	0,0271 (285)
0	6	12	0,7407	25,321	0,0016	0,0404 (84)
0	5	23	0,7499	- 6,711	0,0072	-0,0485 (138)
0	2	35	0,7563	9,587	0,0027	0,0262 (115)
0	4	29	0,7565	-11,310	0,0011	-0,0124 (117)
0	3	33	0,7630	3,168	-0,0014	-0,0045 (186)
0	3	33	0,7630	2,773	0,0021	0,0058 (166)
0	6	15	0,7635	10,720	0,0002	0,0017 (177)
0	6	15	0,7635	10,719	-0,0025	-0,0265 (176)

Projection de la densité d'aimantation parallèlement à l'axe $\vec{a}$

Les facteurs de structures magnétiques, F_M , sont les coefficients de la décomposition en série de Fourier de la densité d'aimantation $\rho(x, y, z)$, dans l'espace réel tripériodique du cristal

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_M(hkl) \exp \left[-2i (hx + ky + lz) \right]$$

où V est le volume de la maille.

La projection de cette densité sur un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$ du cristal s'écrit :

$$\rho(yz) = \int_0^1 \rho(xyz) \, dx = \frac{1}{S} \sum_k \sum_l F_M(0kl) \exp \left[-2i\pi(ky + lz) \right]$$

où S est la surface de la projection de la maille.

Les $F_M(0kl)$ mesurés nous permettent donc de calculer cette projection. Théoriquement la transformation de Fourier requiert la sommation d'un nombre infini de termes. Le nombre de facteurs de structures magnétiques mesurés étant limité, il apparaît des erreurs de terminaisons de série, qui peuvent se traduire par des oscillations spatiales de la densité, principalement dans les zones de faible densité magnétique. Pour atténuer ces oscillations, qui n'ont pas de sens physique, nous avons calculé la densité moyenne autour des points considérés, en prenant comme surface d'intégration un carré de côté 2δ .

Nous avons utilisé pour le calcul de la projection de la densité d'aimantation des programmes mis au point par P.J. Brown (Cambridge, Crystallography Subroutine Library). La projection de la densité d'aimantation avec $\delta = 0,375 \text{ \AA}$, ainsi que la projection schématique de la structure cristallographique, sont représentées sur la figure 31. Le facteur de structure magnétique de la raie (000) correspond à l'aimantation mesurée à 4,2 K sous 13,2 kOe soit :

$1,35 \mu_B/9$ (YNi_3). On observe une densité magnétique localisée sur chaque atome de nickel, et aucune densité localisée sur les atomes d'yttrium. Sur le site Ni_{III} ($z = 0,082 + 1/3$, $y = 1/2 + 1/3$), deux atomes de nickel se projettent. La densité de ce point est en effet double de celle du point ($z = 0,082 + 1/3$, $y = 1/3$) où un seul atome Ni_{III} se projette.

Les trois sites de nickel présentent des aimantations légèrement différentes. Au sommet des pics, les densités d'aimantations sont les suivantes :

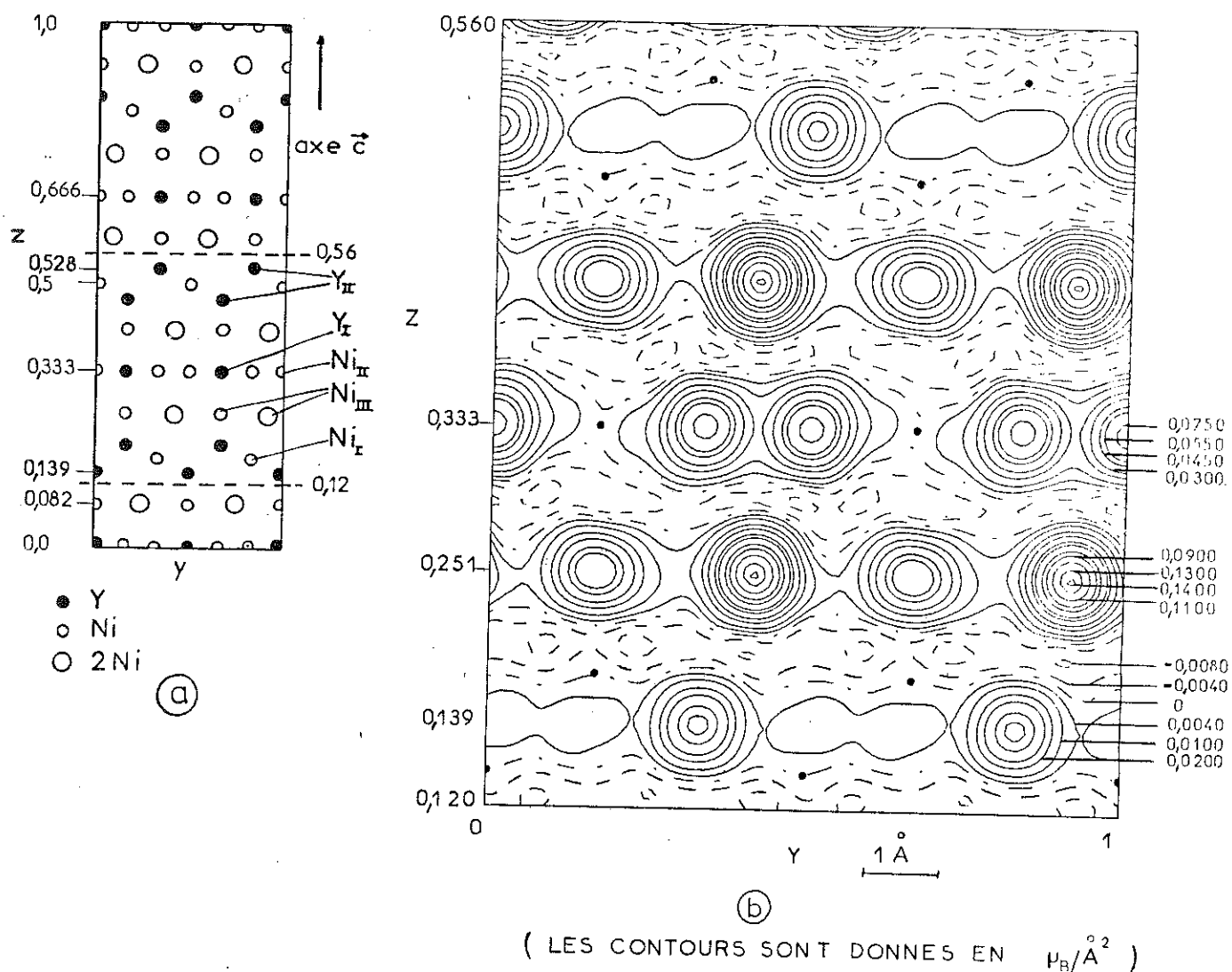


Figure 31 : YNi_3 - Projection de la densité magnétique à 4,2 K sur un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$ de la maille hexagonale.
a - Schéma de la projection des atomes.
b - Carte de la densité pour z compris entre 0,12 et 0,56. La densité est moyennée sur un carré de côté 2δ , avec $\delta = 0,375 \text{ \AA}$.

$$0,059 \pm 0,004 \mu_B / \text{\AA}^2 \text{ pour Ni}_I$$

$$0,084 \pm 0,004 \mu_B / \text{\AA}^2 \text{ pour Ni}_{II}$$

$$0,070 \pm 0,004 \mu_B / \text{\AA}^2 \text{ pour Ni}_{III}$$

Entre les atomes on observe de faibles oscillations, auxquelles il est difficile d'attribuer un sens physique. Cependant, malgré l'importance des incertitudes, il semble que la polarisation diffuse ne soit pas uniforme.

Afin d'évaluer le moment magnétique de chacun des trois sites de nickel, nous avons comparé la densité d'aimantation expérimentale, à celle calculée dans un modèle où l'aimantation localisée sur les sites de nickel est décrite à l'aide du facteur de forme 3d observé dans le nickel métallique⁽³¹⁾. Nous avons porté sur la figure 32 les projections de la densité magnétique le long des lignes $z = \frac{1}{6}$, $z = \frac{1}{3}$ et $z = 0,082 + \frac{1}{3}$, chaque ligne correspondant à un site de nickel différent. Les courbes en trait continu et en pointillés représentent respectivement les densités observées et calculées dans le modèle ci-dessus. Les moments magnétiques de chaque site ainsi déterminés valent :

$$0,057 \pm 0,003 \mu_B \text{ pour Ni}_I$$

$$0,078 \pm 0,003 \mu_B \text{ pour Ni}_{II}$$

$$0,065 \pm 0,003 \mu_B \text{ pour Ni}_{III}$$

L'aimantation de la maille déduite de ces valeurs est de $1,81 \pm 0,08 \mu_B$ à 4,2 K sous un champ de 13,7 kOe. L'aimantation macroscopique mesurée directement dans les mêmes conditions est de $1,35 \pm 0,07 \mu_B / 9$ (YNi_3). L'écart entre ces deux valeurs ($-0,46 \pm 0,15 \mu_B / 9$ (YNi_3)) peut être attribué à la valeur moyenne de la densité diffuse liée à la polarisation.

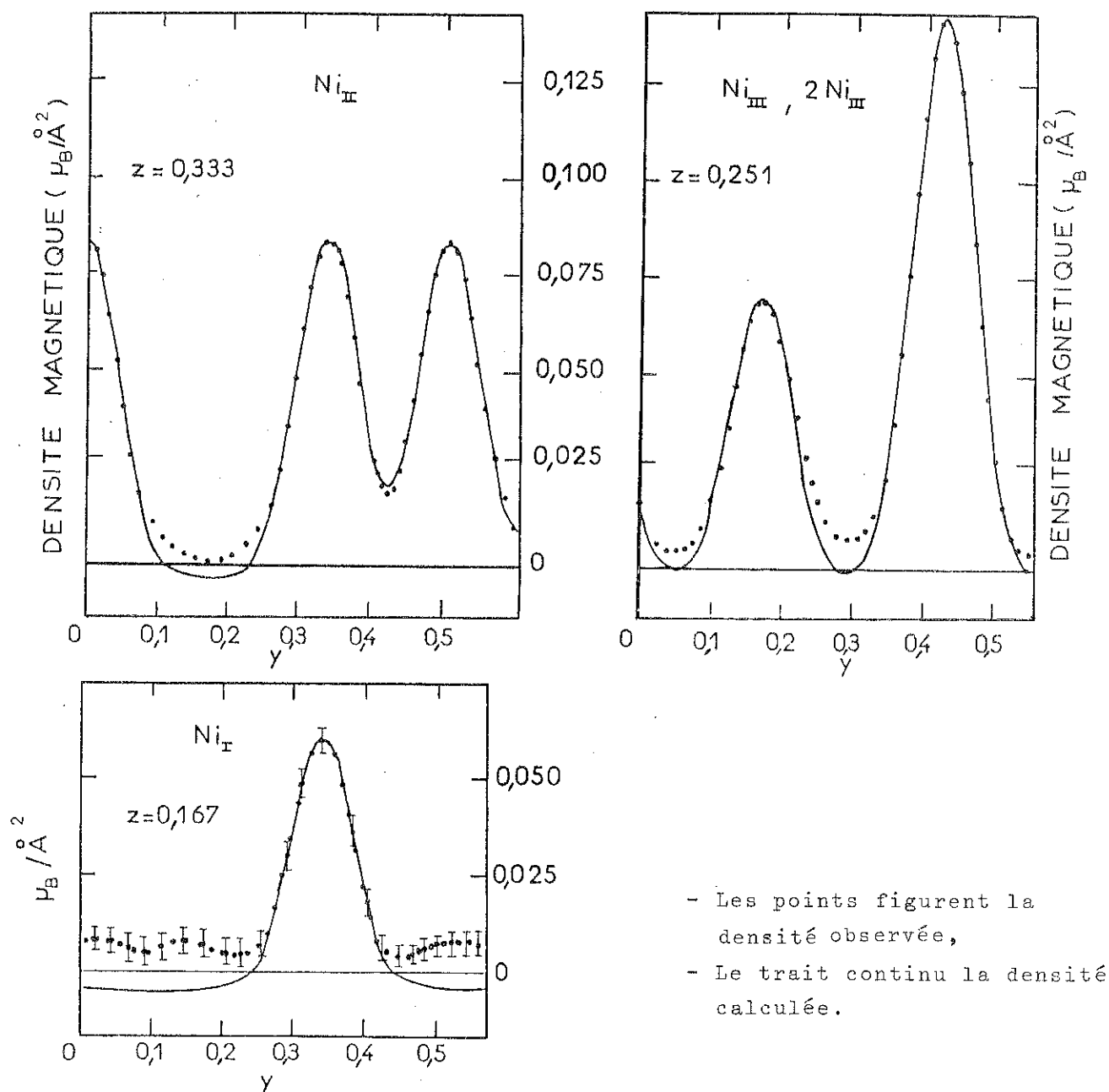


Figure 32 : YNi_3 - Projection de la densité magnétique à 4,2 K sur un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$ de la maille hexagonale. Projection le long des lignes $z = \frac{1}{6}$, $z = \frac{1}{3}$, $z = 0,082 \pm \frac{1}{3}$.

C H A P I T R E V

ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

V-1 - ETUDE DU COMPORTEMENT PARTICULIER DES COMPOSES ETUDIES

V-1-1 - Composés Y_2Ni_{17}

Dans les alliages de l'yttrium avec un métal de transition, le moment 3d décroît lorsque le pourcentage d'yttrium allié augmente. En particulier, le moment du nickel est nul pour YNi_5 . Dans les composés Y_2Ni_{17} étudiés, le nickel a un moment fortement réduit par rapport à celui qu'il possède dans l'état métallique, comme le suggère la faible valeur de l'aimantation spontanée. De plus, ces composés présentent des particularités qui dépendent de la stoechiométrie réelle.

Pour les deux composés les plus riches en nickel, la variation thermique de la susceptibilité superposée présente deux tangentes d'inflexion ; une courbure négative maximum est observée, à 70 K et 50 K respectivement, pour Y_2Ni_{17} et Y_2Ni_{16} . Pour les trois composés étudiés, la variation thermique de l'aimantation spontanée ne peut s'interpréter ni dans un modèle de magnétisme localisé, dans lequel cette variation se déduirait de la fonction de Brillouin, $B_{1/2}$, ni dans un modèle de magnétisme itinérant de type Stoner dans lequel la variation serait proportionnelle à $\left[1 - (T/T_c)^2\right]^{1/2}$.

En outre, pour le composé Y_2Ni_{16} , la variation thermique de l'aimantation spontanée passe par un maximum vers 30 K. Une telle variation était jusqu'alors caractéristique d'un comportement ferrimagnétique. En effet, des atomes magnétiques, répartis sur deux sites cristallographiques différents et couplés antiparallèlement, peuvent donner lieu, à une telle variation thermique, en raison des différences de variations thermiques de leur aimantation propre. Cependant, dans les composés du

nickel étudiés, nous sommes en présence d'un magnétisme 3d, pour lequel le niveau de Fermi se trouve en sommet de bande ; il n'y a donc pas de raison pour que des interactions négatives entre atomes de nickel soient présentes. Les composés du cobalt se trouvant dans les mêmes conditions sont ferromagnétiques. Récemment, une variation thermique analogue de l'aimantation spontanée a été observée dans des alliages ferromagnétiques proches de la condition d'apparition du magnétisme 3d, plus particulièrement dans le composé ThCo_5 ⁽¹⁹⁾. Dans ce cas, au maximum de l'aimantation doit être associée une forte dépendance de la température de Curie avec la composition, ce que nous observons dans les composés Y_2Ni_{17} , puisque la température de Curie passe de 149 K à 119 K lorsque la composition passe de Y_2Ni_{17} à Y_2Ni_{15} .

Ces composés Y_2Ni_{17} sont donc au voisinage des conditions d'apparition du magnétisme du nickel. Les atomes de nickel se répartissent sur quatre sites cristallographiques différents ; leur comportement magnétique dépend de leur environnement. Certains sont ferromagnétiques. La variation thermique de leur aimantation spontanée est monotone. Elle est schématisée sur la figure (33a). D'autres atomes, pour lesquels l'environnement en atomes d'yttrium est plus important et par conséquent celui en atomes de nickel plus faible, sont paramagnétiques, le critère de Stoner n'étant plus satisfait. La bande 3d est presque remplie. Lorsque le niveau de Fermi se trouve dans une zone où la variation de la densité d'états en fonction de l'énergie présente une pente fortement négative et une courbure positive, la variation thermique de la susceptibilité peut présenter un maximum⁽³²⁾. Si ce maximum est à une température inférieure à la température de Curie, l'aimantation induite sur ces atomes par le champ d'échange créé par les atomes ferromagnétiques voisins passera par un maximum (figure 33b). La variation thermique de l'aimantation spontanée du composé présentera donc un maximum ainsi que la susceptibilité superposée, car cette dernière correspond alors, pour l'essentiel, à celle des atomes paramagnétiques (figure 33c).

On montre théoriquement⁽³²⁾, qu'à l'existence du maximum de susceptibilité des atomes paramagnétiques, doit être associé un champ de transition leur permettant d'atteindre un état de haute aimantation. Ce comportement a donné lieu à la notion de métamagnétisme des électrons itinérants. Dans les composés Y_2Ni_{17} , comme dans le palladium, ce champ de transition n'est pas atteint avec les champs disponibles en laboratoire. Cependant, sur le composé Y_2Ni_{16} , la variation de l'aimantation en fonction du champ, à 1,5 K, présente une tangente d'inflexion (figure 34).

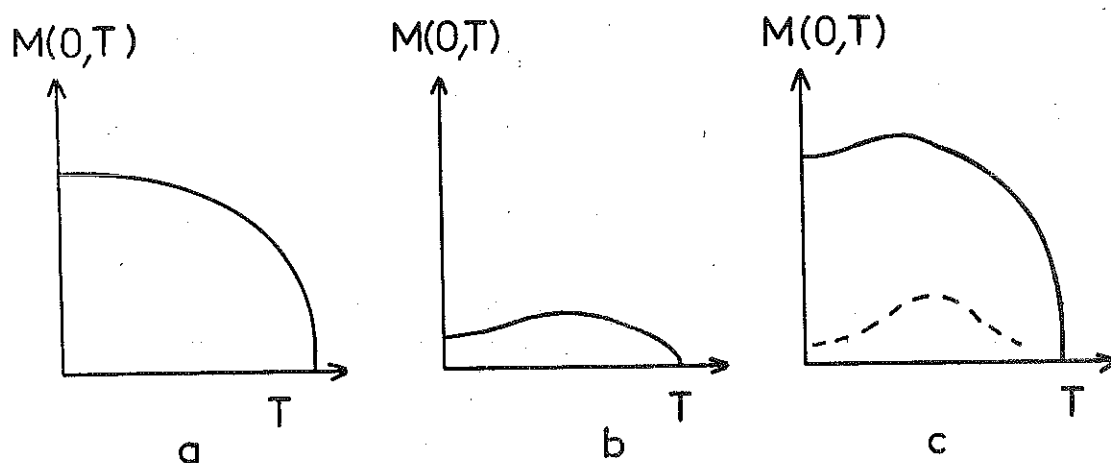


Figure 33 : Y_2Ni_{16} (schématique).

- a - Variation thermique de l'aimantation spontanée des atomes de nickel ferromagnétiques.
- b - Variation thermique de l'aimantation spontanée des atomes de nickel paramagnétiques.
- c - Variation thermique de l'aimantation spontanée totale des atomes de nickel et de la susceptibilité superposée (traits discontinus).

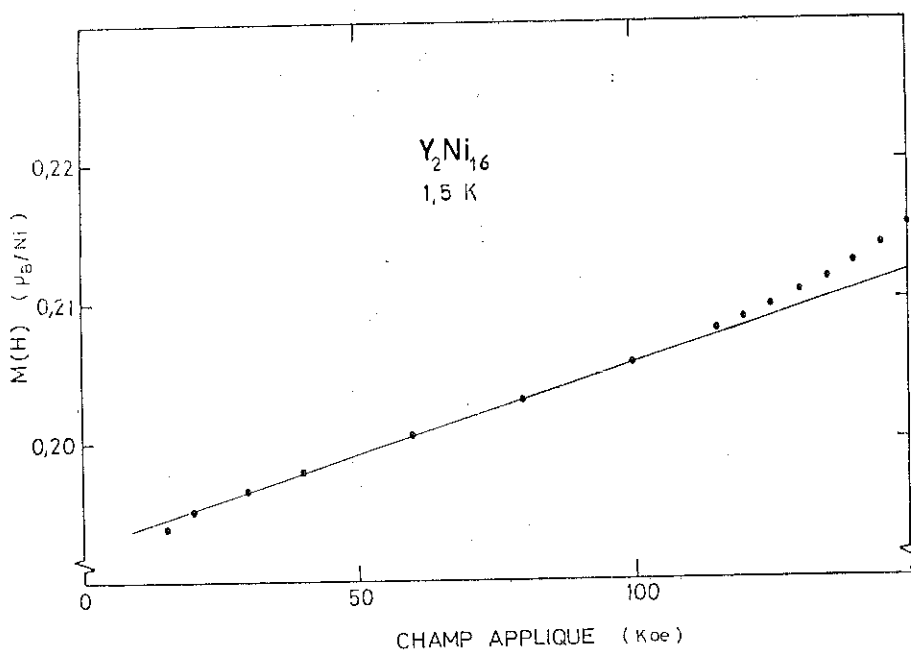


Figure 34 : Y_2Ni_{16} - Variation isotherme de l'aimantation avec le champ à 1,5 K.

La susceptibilité différentielle sous 40 kOe, qui correspond à la susceptibilité superposée, est de $7,5 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni. Sous 150 kOe, la susceptibilité différentielle a atteint $18,3 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de Ni. Pour les atomes paramagnétiques considérés, un terme proportionnel à H^3 s'ajoute à la variation linéaire de l'aimantation avec le champ.

Les trois composés Y_2Ni_{17} étudiés ont des teneurs en nickel différentes, bien qu'ils cristallisent dans la même structure cristallographique, des atomes d'yttrium pouvant remplacer des paires d'atomes de nickel. C'est essentiellement la modification des interactions entre atomes résultant de ces écarts de stoechiométrie qui permet de rendre compte des différences dans les propriétés magnétiques observées, en particulier de la diminution de l'aimantation spontanée avec la teneur en nickel (figure 35).

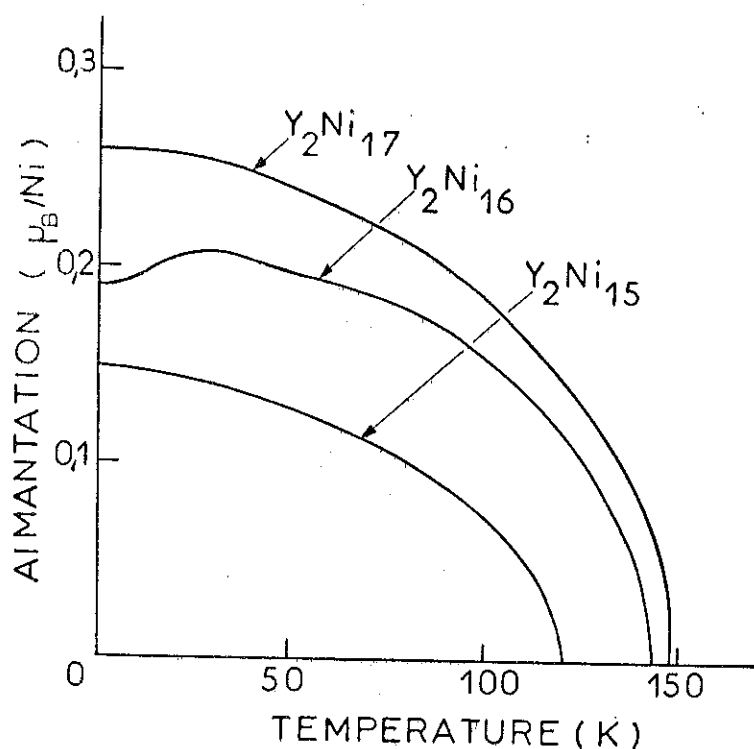


Figure 35 : Comparaison entre la variation thermique de l'aimantation spontanée des composés Y_2Ni_{17} , Y_2Ni_{16} et Y_2Ni_{15} .

V-1-2 - Composé YNi₃

Dans le composé YNi₃, plus riche en yttrium que le composé paramagnétique YNi₅, le magnétisme réapparaît. Les expériences de diffraction de neutrons polarisés ont montré que ce magnétisme n'était pas dû aux électrons 4d de l'yttrium, mais provenait des électrons 3d du nickel. D'un point de vue macroscopique, les propriétés magnétiques observées sur ce composé sont correctement décrites par le modèle du très faible ferromagnétisme itinérant développé par Stoner et Wohlfarth^(33,34), dont une des meilleures illustrations est le composé ZrZn₂. Dans ce modèle, les interactions d'échange sont exprimées à l'aide d'un champ moléculaire. Le découplage des deux bandes étant supposé faible, on utilise un développement limité de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. L'expression analytique de l'aimantation en fonction du champ et de la température font intervenir le coefficient de champ moléculaire et les dérivées successives par rapport à l'énergie de la densité d'état, au niveau de Fermi. Dans le formalisme de Landau, la contribution magnétique à l'énergie libre s'écrit :

$$F = \frac{A}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 + \dots - MH$$

Les coefficients A et B ont la forme suivante :

$$A = - \frac{1}{2\chi_0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

$$B = \frac{1}{2\chi_0 M^2(0,0)}$$

où M(0,0) est l'aimantation spontanée à 0 K,

et χ_0 est la susceptibilité superposée à 0 K : $\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{\substack{H=0 \\ T=0}}$

En minimisant l'énergie libre par rapport à l'aimantation :

$$\left[\frac{M(H,T)}{M(0,0)} \right]^3 - \frac{M(H,T)}{M(0,0)} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] = \frac{2\chi_0 H}{M(0,0)}$$

qui s'écrit aussi :

$$M^2(H,T) = M^2(0,0) \left[\left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] + 2\chi_0 \frac{H}{M(H,T)} \right]$$

Cette expression montre que les tracés de Arrott (M^2 fonction de H/M) doivent être des droites parallèles, et qu'à toute température, l'aimantation croît avec le champ et ne se sature pas. La variation thermique de l'aimantation spontanée suit la loi :

$$M^2(0,T) = M^2(0,0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

Ces caractéristiques sont bien observées pour le composé YNi_3 , où les isothermes des tracés de Arrott sont dans une large gamme de températures des droites dont la pente varie très peu (figure 25). La variation de M^2 en fonction de T^2 est linéaire (figure 26).

De l'expression de l'énergie libre, on déduit les contributions magnétiques à l'entropie et à la chaleur spécifique :

$$S_m = \frac{1}{2} \frac{M^2(0,0)}{\chi_0} \left[- \frac{T}{T_c^2} + \frac{T^3}{T_c^4} \right]$$

$$C_m = \frac{1}{2} \frac{M^2(0,0)}{\chi_0} \left[- \frac{T}{T_c^2} + \frac{3T^3}{T_c^4} \right]$$

ainsi que la discontinuité de chaleur spécifique à T_c :

$$\Delta C_m = \frac{M^2(0,0)}{\chi_0 T_c}$$

Le modèle utilisé conduit à des valeurs de l'entropie magnétique et de la discontinuité de chaleur spécifique à T_c inférieures aux erreurs expérimentales. Ces contributions très faibles ne peuvent donc pas être mises en évidence expérimentalement. Dans YNi_3 , aucune contribution magnétique n'a été observée.

A basse température, la dépendance en T^2 de la résistivité, comportement général des liquides de Fermi, est bien observée. Le coefficient B de cette variation est de $1,3 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm K}^{-2}$. De manière générale, ce coefficient est élevé pour les très faibles ferromagnétiques, de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui des métaux de transition. Dans YNi_3 , il est du même ordre de grandeur que dans $ZrZn_2$, pour lequel il atteint $4,7 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm K}^{-2}$ (35). Pour les composés Y_2Ni_{17} , le coefficient B a une valeur intermédiaire : $B = 0,8 \cdot 10^{-9} \Omega \text{cm K}^{-2}$.

L'expérience de diffraction de neutrons polarisés nous a permis de mettre en évidence les aspects microscopiques du magnétisme dans YNi_3 . Le magnétisme résurgent est de caractère 3d : seuls les atomes de nickel sont magnétiques, et la distribution spatiale des électrons 3d est analogue à celle observée dans le nickel métallique. La différence des moments magnétiques localisés sur les trois sites de nickel montre le rôle de l'environnement local. Sur le tableau 7, nous avons porté les caractéristiques de l'environnement de chacun de ces sites : une diminution du moment magnétique d'un site à l'autre correspond à une diminution du nombre de proches voisins nickel, associée à une augmentation du nombre de proches voisins yttrium.

Tableau 7 : YNi_3 - Environnement des atomes de nickel

Atome	moment magnétique (μ_B)	proches voisins nickel			proches voisins yttrium		
		type	nombre	distance ($\text{\AA}$)	type	nombre	distance ($\text{\AA}$)
Ni_I	$0,057 \pm 0,003$	Ni_{III}	6	2,52	Y_{II}	6	2,94
Ni_{III}	$0,065 \pm 0,003$	Ni_I	1	2,52	Y_I	2	3,19
		Ni_{II}	2	2,46	Y_{II}	2	2,89
		Ni_{III}	3	2,50	Y_{II}	1	3,08
Ni_{II}	$0,078 \pm 0,003$	Ni_{II}	3	2,88	Y_I	3	2,88
		Ni_{III}	6	2,46			

La polarisation diffuse observée est négative comme dans le nickel métallique, mais moins uniforme. De même que dans les métaux 3d elle résulte de l'hybridation de la bande s avec la bande 3d⁽³¹⁾. Le caractère non uniforme de la polarisation peut provenir des électrons 4d, peu localisés, de l'yttrium.

V-1-3 - Composés Y_2Ni_7

Le composé Y_2Ni_7 , qui correspond à une composition plus riche en yttrium que le composé paramagnétique YNi_5 , se situe, comme YNi_3 , dans la zone de résurgence du magnétisme du nickel. Pour cette composition, deux comportements magnétiques différents ont été observés. Le premier, propre au composé appelé Y_2Ni_7 t.f.f. est celui d'un très faible ferromagnétique. Le second, désigné sous le nom d'aimantation thermique, est celui du composé Y_2Ni_7 a.t. : l'aimantation spontanée n'apparaît que dans l'intervalle de température $[T_s, T_c]$. C'est le comportement de Y_2Ni_7 a.t. qui caractérise la composition Y_2Ni_7 . En effet, la disparition de l'aimantation spontanée à basse température est un gage de grande pureté, car dans un composé proche des conditions d'apparition du magnétisme, les défauts de cristallisation où les impuretés magnétiques tendent généralement à le rendre magnétique. Ainsi peut s'expliquer le comportement du composé Y_2Ni_7 t.f.f. L'inhomogénéité du magnétisme de ce dernier composé est confirmée par l'écart à la linéarité dans les tracés de Arrott à toute température. Déjà, dans le composé Y_2Ni_7 a.t., un faible taux d'impuretés rend compte de la variation en $1/T$ de la susceptibilité lorsque la température passe de 4,2 K à 1,6 K.

Le comportement magnétique de Y_2Ni_7 (a.t.) est très particulier : à basse température, il est paramagnétique ; à T_s , voisin de 7 K il acquiert une aimantation spontanée qui passe par un maximum vers 40 K et s'annule à $T_c = 58$ K. Cette variation particulière de l'aimantation spontanée, qui correspond à l'apparition d'un ordre ferromagnétique lorsque la température croît, est caractérisée par l'appellation aimantation thermique.

L'absence d'aimantation spontanée au-dessous de T_s ne peut provenir d'un ordre antiferromagnétique. En effet, la variation thermique de la résistivité présente un changement de régime vers T_s , caractéristique de l'apparition d'un ordre magnétique aux températures supérieures ; l'augmentation de la résistivité avec la température est plus rapide lorsque la température est supérieure à T_s (figure 23). De plus, comme dans les composés Y_2Ni_{17} , la présence d'interactions négatives est peu probable, la bande 3d étant presque remplie.

En 1965, Shimizu, en utilisant le modèle de Stoner pour discuter les conditions d'apparition du ferromagnétisme dans les métaux⁽³⁶⁾, avait prévu un tel comportement, qui jusqu'à présent, n'avait jamais été observé. En tenant compte de la forme de la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi, et de l'importance des interactions magnétiques, caractérisées par le coefficient de champ moléculaire, il examine la différence d'énergie libre entre un état ferromagnétique et un état paramagnétique, en fonction de la température. Il fait intervenir les dérivées successives de la densité d'état dans le développement de l'aimantation, et montre qu'un état stable ferromagnétique peut exister dans certains cas où le critère usuel de Stoner n'est pas vérifié. Même pour une forme simple de la densité d'états, où les dérivées d'ordre impair sont nulles, c'est-à-dire où le niveau de Fermi se situe à un minimum de la densité d'états, plusieurs comportements sont prévus. Deux d'entre eux sont schématisés sur la figure 36. Le cas a, dans lequel la variation thermique de la susceptibilité passe par un maximum, correspond au comportement du cobalt dans YCo_2 . Le cas b, où une aimantation spontanée n'existe que dans un intervalle de température $[T_s, T_c]$ est analogue au comportement de Y_2Ni_7 a.t.

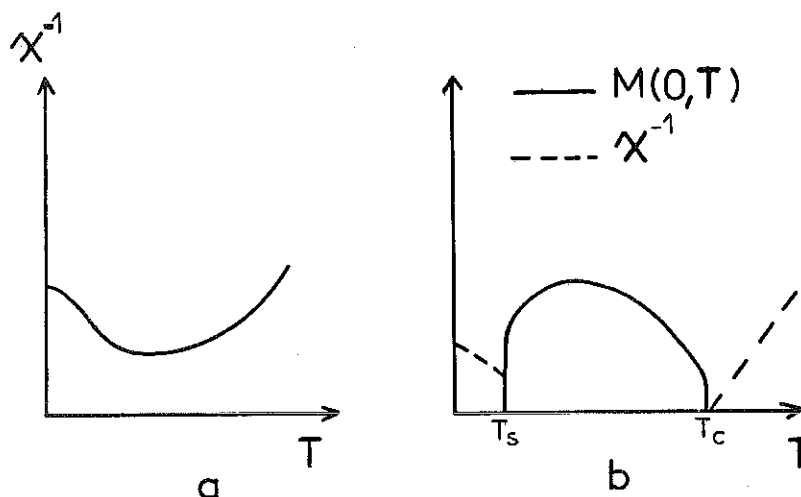


Figure 36 : Schéma de deux type de comportements prévus par Shimizu⁽³⁶⁾

- Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité
- Variation thermique de l'aimantation spontanée.
- a correspond à un maximum de susceptibilité (YCo_2)
- b correspond à une aimantation thermique (Y_2Ni_7).

En fait, un minimum de la densité d'états au niveau de Fermi n'est pas une condition nécessaire à l'obtention des comportements a et b. En particulier, le niveau de Fermi peut se situer dans une région de décroissance de la densité d'états, à condition que celle-ci présente une courbure positive et suffisamment importante. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, dans le modèle utilisé par Shimizu, s'écrit :

$$\frac{\chi(0)}{\chi(T)} = 1 - \alpha R_s T^2 + \beta R_s T^4$$

où R_s est le coefficient de renforcement de Stoner :

$$R_s = \frac{1}{1 - U \cdot n(\epsilon_F)}$$

U représente les interactions magnétiques,

$n(\epsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

$$\alpha = \frac{\pi^2}{\sigma} (v_2 - v_1)^2 k^2$$

avec :
$$v^n = \left[\frac{\partial^n n(\epsilon)}{\partial \epsilon^n} \right]_{\epsilon=\epsilon_F} / n(\epsilon_F)$$

Lorsque α est positif et $\alpha \cdot R_s$ suffisamment élevé, conditions réalisées pour v_2/v_1^2 grand devant 1, $\chi(T)$ peut présenter un maximum.

Des calculs de bande, dans l'approximation des liaisons fortes⁽³⁷⁾, ont montré que dans les composés RCo_2 cette hypothèse était réalisée. Si le coefficient du terme en T^2 de la variation thermique de $1/\chi$ a une valeur assez grande, la susceptibilité peut devenir infinie pour une certaine température ; le ferromagnétisme apparaît, comme dans le composé Y_2Ni_7 a.t.

V-2 - MAGNETISME DU NICKEL DANS LES ALLIAGES YTTRIUM-NICKEL

La modification des propriétés magnétiques du nickel dans les alliages yttrium-nickel, en fonction de la composition, doit être examinée à la lumière de l'évolution de la structure de bande. L'alliage est formé par l'association d'une bande 3d, étroite, et d'une bande 4d, plus large. La différence d'électronégativité, c'est-à-dire des niveaux de Fermi,

des constituants de l'alliage conduit à un transfert des électrons 4d vers la bande 3d d'énergie plus faible. L'écrantage des potentiels nucléaires par les électrons est alors modifié, ce qui provoque le rapprochement des deux bandes. De plus, il se produit une hybridation des états 3d et 4d qui donne lieu à la formation d'une queue au sommet de la bande 3d. Ces caractéristiques, schématisées sur la figure 37, sont d'autant plus importantes que le taux d'yttrium allié est grand. Un calcul de bande dans les phases de Laves cubiques RM_2 ⁽³⁷⁾, utilisant l'approximation des liaisons fortes, a permis d'évaluer quantitativement ces différents phénomènes. Dans YNi_2 , le calcul montre que le transfert est de l'ordre de 2/3 d'électrons par atome d'yttrium.

La variation du moment des atomes de nickel dans les alliages yttrium-nickel, en fonction de la composition est représentée sur la figure 38. En considérant que quelle que soit la composition, le nombre d'électrons transféré est de 2/3 par atome d'yttrium, un tel remplissage de la bande 3d conduit à la variation du moment du nickel représentée en pointillés sur la figure 38. La variation observée, dans les composés riches en nickel, est plus rapide. Dans le nickel métallique, la bande 3d est presque pleine (0,6 trou/Ni). Le niveau de Fermi est dans une zone très affectée par l'évolution de la bande avec la concentration en

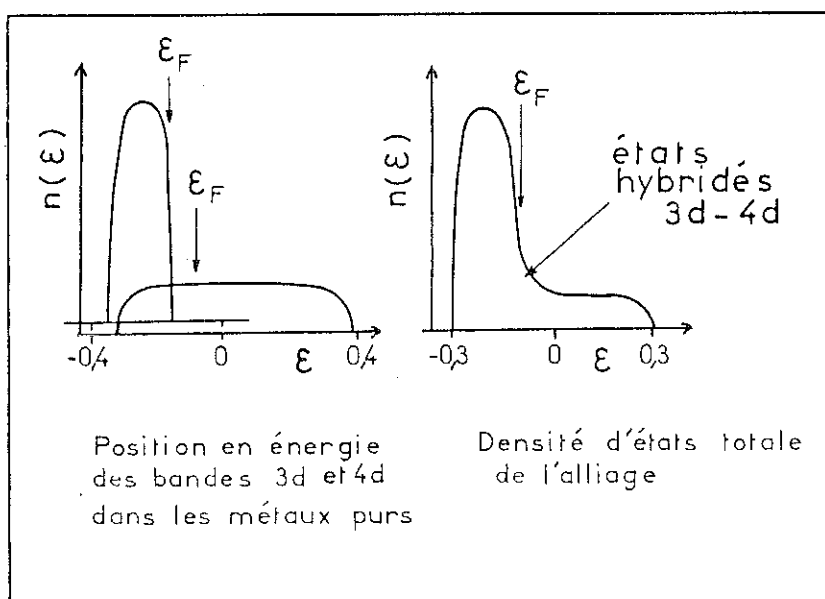


Figure 37 : Schéma de la modification de la structure de bande à la formation d'un alliage 3d-4d.

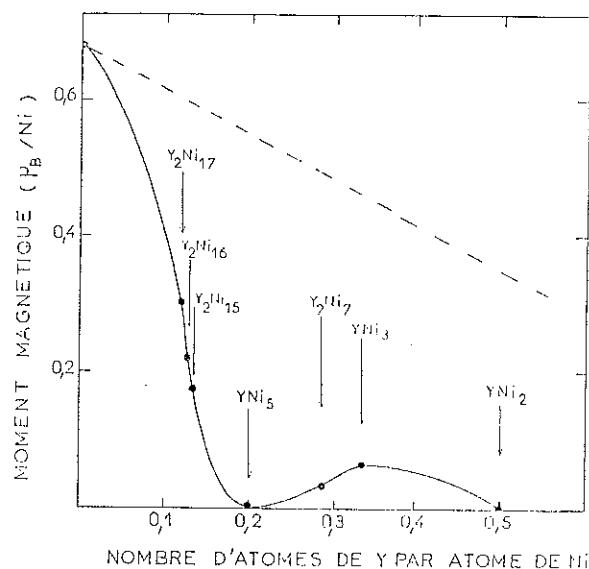


Figure 38 : Variation du moment magnétique du nickel en fonction de la concentration en yttrium dans les alliages yttrium-nickel. La courbe en trait discontinu représente la variation dans un modèle où seul le remplissage intervient, chaque atome d'yttrium transférant 2/3 d'électrons vers la bande 3d, quelle que soit la concentration.

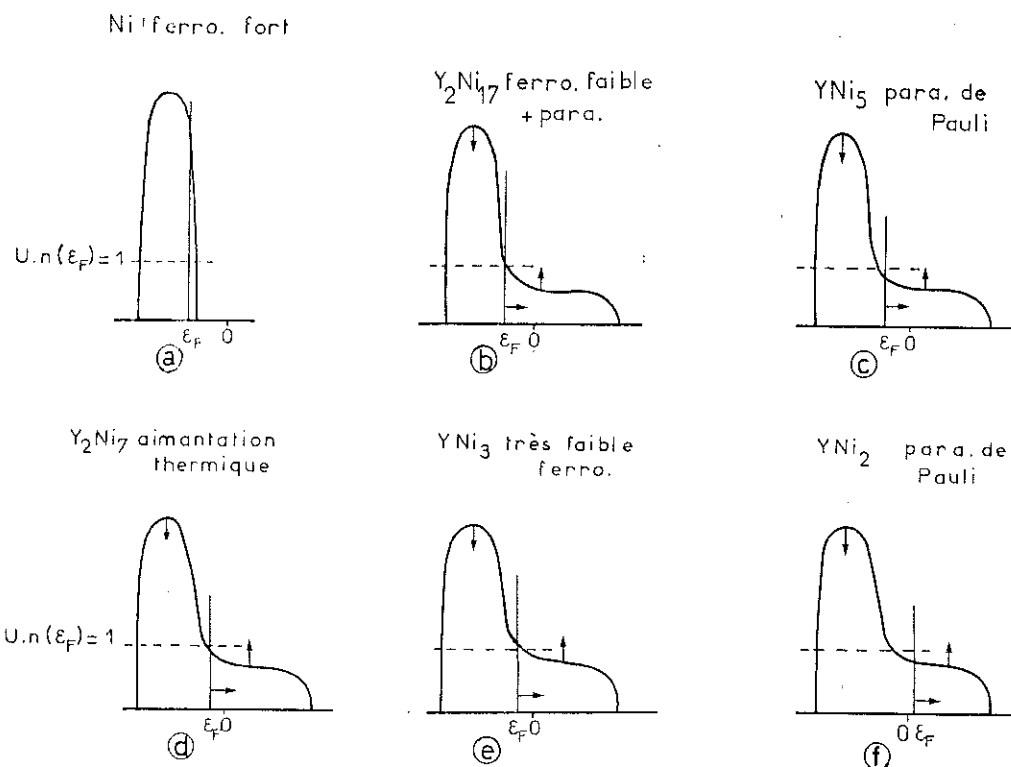


Figure 39 : Evolution de la structure de bande en fonction du taux d'yttrium allié. Les flèches symbolisent les déformations de la densité d'état, et le déplacement du niveau de Fermi.

yttrium (figure 39a). La création d'états dans la queue de la bande 3d conduit à une décroissance rapide de la densité d'états au niveau de Fermi. Alors que le nickel métallique est un fort ferromagnétique, tous les composés yttrium-nickel sont des faibles ferromagnétiques, ou des paramagnétiques. Dans ces derniers, le niveau de Fermi est dans une région où la densité décroît et présente une courbure positive, liée à l'hybridation.

Dans le composé Y_2Ni_{17} , le critère de Stoner ($U \cdot n(\epsilon_F) > 1$), satisfait pour certains sites, ne l'est pas pour d'autres (figure 39b). Le moment du nickel dépend fortement de l'environnement, car ce composé correspond à une concentration critique où apparaît le métamagnétisme des électrons itinérants. Au delà de cette concentration, le composé YNi_5 est paramagnétique de Pauli (figure 39c).

En considérant qu'en première approximation l'énergie d'interaction U est constante, la résurgence du magnétisme du nickel, observée pour des concentrations en yttrium supérieures, provient d'une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi. Dans cette zone de concentration, l'évolution de la structure de bande entraîne une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi, due à la création d'états hybridés, qui devient prédominante devant la décroissance de $n(\epsilon)$ due au remplissage (figure 39d,e). Dans Y_2Ni_7 , le critère usuel de Stoner est presque satisfait. L'aimantation thermique observée provient de la forme particulière de la densité d'états au niveau de Fermi. Dans YNi_3 , le critère de Stoner est juste satisfait : il présente un très faible ferromagnétisme.

La température, en modifiant la population des états au voisinage du niveau de Fermi, comme le champ en décalant les deux demi-bandes, peut provoquer l'apparition du magnétisme 3d. La dualité entre ces deux effets est souvent rencontrée dans un même corps. Dans le métamagnétisme, le champ induit le moment magnétique en provoquant la transition, et la variation thermique de la susceptibilité présente un maximum. Dans le comportement à aimantation thermique, la température induit l'aimantation spontanée et le champ provoque un changement de concavité de la variation isotherme de l'aimantation, forme atténuée d'une transition.

C O N C L U S I O N

Le travail que nous avons effectué nous a permis d'approfondir la connaissance du magnétisme du nickel, en particulier son apparition, dans les alliages avec l'yttrium. Trois comportements différents et particuliers ont été observés.

Dans les composés voisins de Y_2Ni_{17} , certains sites de nickel sont ferromagnétiques. Pour les autres, le critère de Stoner est presque satisfait : ils présentent un métamagnétisme d'électrons itinérants. Ces caractéristiques se manifestent principalement par un maximum vers 30 K dans la variation thermique de l'aimantation spontanée. Les effets de l'environnement local sont importants : de légères variations de composition entraînent des modifications de l'environnement qui stabilisent l'état de basse ou de haute aimantation.

Alors que le composé YNi_5 est paramagnétique, une résurgence du magnétisme est observée dans Y_2Ni_7 et YNi_3 . Les expériences de diffraction de neutrons polarisés sur YNi_3 ont montré que la résurgence n'était pas due aux électrons 4d de l'yttrium, mais aux électrons 3d du nickel, dont la localisation est peu différente de celle observée dans le nickel métallique. YNi_3 présente un très faible ferromagnétisme de type homogène, analogue à celui rencontré dans $ZrZn_2$, qui s'interprète bien dans le modèle développé par Wohlfarth.

Le comportement magnétique de Y_2Ni_7 est très particulier : il est paramagnétique en dessous de 7 K ; entre cette température et la température de Curie (58 K), une aimantation spontanée, dont la variation thermique passe par un maximum vers 40 K, apparaît. Ce comportement, appelé aimantation thermique, avait été prévu théoriquement en 1965 par Shimizu, mais n'avait pas encore été observé. En raison de la forme de la densité d'états au niveau de Fermi, la susceptibilité devient infinie

vers 7 K, conduisant à un état ferromagnétique. C'est un peu le même phénomène qui est observé pour Y_2Ni_{17} , où la susceptibilité des atomes qui présentent un comportement métamagnétique, croît à basse température, et passe par un maximum. La forme particulière de la densité d'états au niveau de Fermi, due à la création de l'alliage, permet de rendre compte du comportement des composés étudiés.

R É F É R E N C E S

- 1 - B. BEAUDRY et A.H. DAANE
Trans. AIME, 218 (1960) 854.
- 2 - J.H. WERNICK et S. GELLER
Acta Cryst., 12 (1959) 662.
- 3 - J.H. WERNICK et S. GELLER
Trans. AIME, 218 (1960) 866.
- 4 - K.H.J. BUSCHOW
J. Less Comm. Metals, 11 (1966) 204.
- 5 - J.V. FLORIO, N.C. BAENZIGER et R.E. RUNDLE
Acta Cryst., 9 (1956) 367.
- 6 - R. LEMAIRE et D. PACCARD
Bull. Soc. Minéral. Cristal., 92 (1969) 9-16.
- 7 - E.F. BERTAUT, R. LEMAIRE et J. SCHWEIZER
C.R. Acad. Sc. Paris, 260 (1965) 3595.
- 8 - T. CROMER et C.E. OLSEN
Acta Cryst., 12 (1959) 689.
- 9 - T. CROMER et C.E. OLSEN
Acta Cryst., 12 (1959) 855.
- 10 - E.A. NESBITT, H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK et R.C. SHERWOOD
J. Appl. Phys., 33 (1962) 1674.
- 11 - D. GIGNOUX, D. GIVORD et A. DEL MORAL
Sol. Stat. Commun., 19 (1976) 891.
- 12 - E.A. SKRABEK et W.E. WALLACE
J. Appl. Phys., 34 (1963) 1356.

- 13 - E. BURZO et J. LAFOREST
Intern. J. Magnetism, 3 (1972) 171.
- 14 - J. LAFOREST, R. LEMAIRE, D. PACCARD et R. PAUTHENET
C.R. Acad. Sc. Paris, B264 (1967) 676.
- 15 - J. LAFOREST, R. LEMAIRE, D. PACCARD et R. PAUTHENET
C.R. Acad. Sc. Paris, 265 (1967) 1280.
- 16 - D. PACCARD et R. PAUTHENET
C.R. Acad. Sc. Paris, 264 (1967) 1056.
- 17 - L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ
Electrodynamique des milieux continus, Ed. Mir (1969) 195.
- 18 - A. ARROTT
Phys. Rev., 108 (1957) 1394.
- 19 - D. GIVORD, J. LAFOREST et R. LEMAIRE
Physica, 86-88B (1977) 204.
- 20 - R.E. PAWEL et E.E. STANSBURY
J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 757.
- 21 - F.C. ZUMSTEG et R.D. PARKS
Phys. Rev. Letters, 24 (1970) 520.
- 22 - S. OGAWA
Res. of Electrotechnical Lab., n° 735 (1972).
- 23 - G.E. BACON
Neutron Diffraction, 1962, Oxford University Press.
- 24 - H.A. LEVY
Acta Cryst., 9 (1956) 679.
- 25 - W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst., 23 (1967) 558.
- 26 - P. BECKER et P. COPPENS
Acta Cryst., A30 (1974) 129.
- 27 - M. BONNET, A. DELAPALME et P. BECKER
Acta Cryst., A32 (1976) 945.

- 28 - M. BONNET, A. DELAPALME et H. FUESS
Acta Cryst., A31 (1975) 264.
- 29 - I.L.L. : Neutron beam facilities at the H.F.R., available for
users (1977).
- 30 - F. TASSET
Thèse, Université de Grenoble (1975) AO C.N.R.S. 10916.
- 31 - R.M. MOON
Int. J. Magnetism, 1 (1971) 219.
- 32 - E.P. WOHLFARTH et P. RHODES
Phil. Mag., 7 (1962) 1817.
- 33 - E.C. STONER
Proc. Roy. Soc., A154 (1936) 656.
- 34 - D.M. EDWARDS et E.P. WOHLFARTH
Proc. Roy. Soc., A303 (1968) 127.
- 35 - S. OGAWA
Conf. on Itinerant electron magnetism, Oxford (1976).
- 36 - M. SHIMIZU
Proc. Phys. Soc., 86 (1965) 147.
- 37 - M. LAVAGNA
Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble (1978).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I : HISTORIQUE DES ETUDES SUR LES ALLIAGES</u> YTTRIUM-NICKEL	 3
I-1 - Diagramme d'état du système Y-Ni	3
I-2 - Description des structures cristallographiques des composés Y-Ni riches en nickel	5
I-3 - Propriétés magnétiques des composés Y-Ni riches en nickel	11
 <u>CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES</u>	 13
II-1 - Préparation des échantillons	13
II-2 - Mesures physiques effectuées	15
 <u>CHAPITRE III : PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES</u> POLYCRISTALLINS Y_2Ni_{17} , YNi_3 et Y_2Ni_7	 17
III-1 - Composés Y_2Ni_{17}	17
III-1-1 - Mesures d'aimantation et de susceptibilité	17
a - Composé stoechiométrique Y_2Ni_{17}	17
b - Composé sous stoechiométrique Y_2Ni_{16}	23
c - Composé sous stoechiométrique Y_2Ni_{15}	23
III-1-2 - Chaleur spécifique et résistivité électrique	27
III-2 - Composés Y_2Ni_7	29
III-2-1 - Composé Y_2Ni_7 à comportement très faible ferro- magnétique (t.f.f.)	31
a - Mesures d'aimantation et de susceptibilité	31
b - Chaleur spécifique et résistivité électrique	31

	Pages
III-2-2 - Composé Y_2Ni_7 présentant une aimantation thermique (a.t.)	35
a - Mesures d'aimantation et de susceptibilité	35
b - Résistivité	39
III-3 - Composé YNi_3	39
a - Mesures d'aimantation et de susceptibilité	39
b - Chaleur spécifique et résistivité électrique	45
 <u>CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DENSITE D'AIMANTATION DANS YNi_3</u> PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISES	 47
IV-1 - Introduction	47
IV-2 - Affinement de la structure cristallographique	48
Facteur de structure	49
Facteur de température	49
Extinction	50
IV-3 - Expérience de neutrons polarisés	52
IV-3-1 - Méthodes expérimentales	52
a - Appareillage	52
b - Principe de la mesure	52
c - Conditions expérimentales	55
d - Corrections	56
IV-3-2 - Résultats expérimentaux et analyse	57
Projection de la densité d'aimantation	61
 <u>CHAPITRE V : ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	 65
V-1 - Etude du comportement particulier des composés étudiés	65
V-1-1 - Composés Y_2Ni_{17}	65
V-1-2 - Composé YNi_3	69
V-1-3 - Composé Y_2Ni_7	72
V-2 - Magnétisme du nickel dans les alliages yttrium-nickel	74
 <u>CONCLUSION</u>	 79
 <u>REFERENCES</u>	 81