

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

HUMBERTO ASMAT

SUJET

Propriétés et structures magnétiques de composés terres rares-aluminium TAl et terres rares-gallium TGa_2

Soutenue le 1er décembre 1976 devant la commission d'Examen.

J.C. BARBIER

Président

G. AUBERT

E.F. BERTAUT

Examineurs

D. GIGNOUX

P. SERVOZ-GAVIN



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. ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
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
CARLIER Georges	Biologie végétale
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
CHIBON Pierre	Biologie animale
COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
CONTAMIN 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 A)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GAVEND Michel	Pharmacologie
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
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
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Pierre	Sciences nucléaires
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LOUP Jean	Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
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
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REVOL Michel	Urologie
RINALDI Renaud	Physique
DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie

MM. SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT A)
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM. VERAIN André	Physique
VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CLARK Gilbert	Spectrométrie physique
CRABBE Pierre	CERMO
ENGLMAN Robert	Spectrométrie physique
HOLTZBERG Frédéric	Basses températures
DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
MATSUSHIMA Yozo	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme AGNIUS-DELDORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BILLET Jean	Géographie
BOUCHET Yves	Anatomie
BRUGEL Lucien	Energétique (IUT A)
BUISSON René	Physique (IUT A)
BUTEL Jean	Orthopédie
COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie
CONTE René	Physique (IUT A)
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAUTHIER Yves	Sciences Biologiques
GAUTRON René	Chimie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
GROULADE Joseph	Biochimie médicale
HACQUES Gérard	Calcul numérique
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées
KUHN Gérard	Physique (IUT A)
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT A)
LUU DUC Cuong	Chimie organique

MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme MINIER Colette	Physique (IUT A)
MM. PELMONT Jean	Biochimie
FERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle PIERY Yvette	Physiologie animale
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
ARMAND Gilbert	Géographie
ARMAND Yves	Chimie (IUT A)
BACHELOT Yvan	Endocrinologie
BARGE Michel	Neuro chirurgie
BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
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)
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
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FAURE Gilbert	Urologie
GAUTIER Robert	Chirurgie générale
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GROS Yves	Physiques (IUT A)

MM. GUITTON Jacques	Chimie
HICTER Pierre	Chimie
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
KOLCDIE Lucien	Hématologie
LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
LEROY Philippe	IUT A
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
MARECHAL Jean	Mécanique (IUT A)
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MICHOULLIER Jean	Physique (IUT A)
NEGRE Robert	Mécanique (IUT A)
NEMOZ Alain	Thermodynamique
NOUGARET Marcel	Automatique (IUT A)
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie (IUT A)
PERRET Jean	Neurologie
PERRIER Guy	Géophysique - Glaciologie
PHELIP Xavier	Rhumatologie
RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RAMBAUD André	Hygiène et hydrologie
RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM. ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean-Claude	Chimie générale
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COLE Antony	Sciences nucléaires
----------------	---------------------

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1976.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Louis NEEL
Vice-Présidents : MM. Jean BENOIT
Lucien BONNETAIN

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHÉNET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanisme
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. BABINS Michaël	Automatique
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FOULARD Claude	Automatique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORN François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LACOME Jean-Louis	Géophysique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
POBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

CHARGÉ DE FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
FIERRARD Jean-Marie	Hydraulique

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

M. FRUCHART Robert	Directeur de recherche
M. ANSARA Ibrahim	Maître de recherche
M. DRIOLE Jean	Maître de recherche
M. MATHIEU Jean-Claude	Maître de recherche
M. MUNIER Jacques	Maître de recherche

A mon Père, mon Epouse et ma
Fille,

A la mémoire de ma Mère,

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Magnétisme du Centre National de la Recherche Scientifique à Grenoble. J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Barbier, qui est maintenant Directeur du Laboratoire, pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

J'assure Monsieur Bertaut, Directeur de Recherches au C.N.R.S., de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour ses fructueuses suggestions.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Servoz-Gavin, Chef de la Section de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, d'avoir facilité ma venue à Grenoble et pour les encouragements amicaux qu'il m'a prodigués. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de Monsieur le Professeur Aubert. Qu'il me soit permis de l'en remercier.

Monsieur Lemaire, Maître de Recherches au C.N.R.S., m'a accueilli chaleureusement dans le groupe "Alliages de terres rares" dont il a la responsabilité. Il a suivi étroitement le développement de cette étude avec un intérêt et un enthousiasme constants. Je lui en suis extrêmement reconnaissant.

Ce travail a été efficacement dirigé par Monsieur Gignoux, Chargé de Recherches au C.N.R.S., qui en a assuré la responsabilité directe. J'ai beaucoup apprécié ses compétences et sa générosité. Par son amitié, il a facilité mon intégration dans le groupe. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur Barbara, Chargé de Recherches au C.N.R.S., pour sa contribution et son amicale collaboration à cette étude.

Je remercie également les techniciens du Service de Diffraction Neutronique et le personnel du Service National des Champs Intenses pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé.

C'est avec la même pensée amicale que je remercie tous mes camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens, qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail, en particulier Messieurs Barlet et Perrier de la Bâthie.

J'adresse mes vifs remerciements à Gislaine Menéroud et Madame Trévisson qui ont assuré la dactylographie et l'édition de ce Mémoire, pour le soin, la rapidité et l'esprit de coopération qu'elles ont montrés.

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

En raison de la grande différence de leurs volumes, les métaux de terres rares et l'aluminium (ou le gallium) forment un grand nombre de composés intermétalliques définis, aux structures très différentes. Dans ces composés, l'aluminium et le gallium ne sont pas magnétiques ; les trois électrons extérieurs, à caractère s et p, viennent remplir la bande de conduction. L'ordre magnétique ne résulte que des interactions entre les atomes de métal de terres rares qui s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de conduction ; elles conduisent à des températures d'ordre toujours inférieures à la température ambiante. D'autre part, la décomposition totale du multiplet fondamental des ions terres rares par le champ cristallin atteint généralement plusieurs centaines de Kelvin. Ces effets donnent lieu à une anisotropie magnétocristalline importante et à une réduction du moment magnétique par rapport à la valeur de l'ion libre trivalent.

Les structures magnétiques non colinéaires, fréquemment rencontrées dans ce type de composés, peuvent avoir pour origine l'une ou l'autre de ces interactions. Dans les composés présentant une symétrie élevée, la non colinéarité de la structure provient généralement d'une compétition entre des interactions d'échange isotropes de signe opposé. Dans les composés de basse symétrie, les directions principales du potentiel cristallin sont différentes pour les atomes d'un même site. L'anisotropie magnétocristalline impose des directions des moments différentes d'un atome à l'autre.

Dans ce mémoire, nous présentons les propriétés et les structures magnétiques de composés appartenant à deux séries différentes, présentant l'une ou l'autre de ces caractéristiques. Dans les composés TGa_2 , les atomes de terres rares (T) sont situés dans un environnement de symétrie hexagonale ; dans les composés TAl , ils sont dans un site de très basse symétrie dont le seul élément de symétrie est un miroir.

Après un rappel historique (chapitre 1), nous présentons dans le chapitre 2 les méthodes expérimentales utilisées. Le chapitre 3 a pour objet de rappeler les connaissances théoriques qui nous ont été utiles dans notre travail, en particulier, nous étudions les diagrammes de diffraction neutronique des structures magnétiques non colinéaires et incommensurables avec le réseau, la théorie des interactions indirectes et les effets du champ cristallin. L'étude des propriétés et des structures magnétiques de $TbGa_2$ et $ErGa_2$ est présentée et discutée dans le chapitre 4. Enfin, dans le chapitre 5, nous présentons les résultats obtenus sur les composés $CeAl$ et $PrAl$.

CHAPITRE I

HISTORIQUE

1-1 - COMPOSES TGa_2 ENTRE LES TERRES RARES ET LE GALLIUM

1-1-1 - Diagrammes d'état entre les métaux de terres rares et le gallium

Les diagrammes d'état des composés entre les terres rares et le gallium ont été étudiés partiellement par Iandelli⁽¹⁾ (figure 1) et Moriarty et Baenziger⁽²⁾. K. Gschneider note, dans sa revue bibliographique sur les alliages de terres rares⁽³⁾, l'existence de quatre types de composés intermétalliques définis dont les composés TGa_2 qui ont une fusion congruente.

1-1-2 - Structure cristallographique des composés TGa_2

Raman⁽⁴⁾, en 1967, montre que les composés TGa_2 cristallisent dans la structure hexagonale de type AlB_2 .

1-1-3 - Propriétés magnétiques des composés TGa_2

Les propriétés magnétiques des composés TGa_2 ont été étudiées sur des échantillons polycristallins par H.J. Williams et al⁽⁵⁾ et par B. Barbara et al⁽⁶⁾. Tous les composés présentent un même caractère antiferromagnétique. Barbara et al⁽⁶⁾ ont déterminé par des études de diffraction neutronique les structures magnétiques de $HoGa_2$ et $DyGa_2$ dans lesquels les atomes de terres rares se répartissent en deux sous-réseaux couplés antiferromagnétiquement.

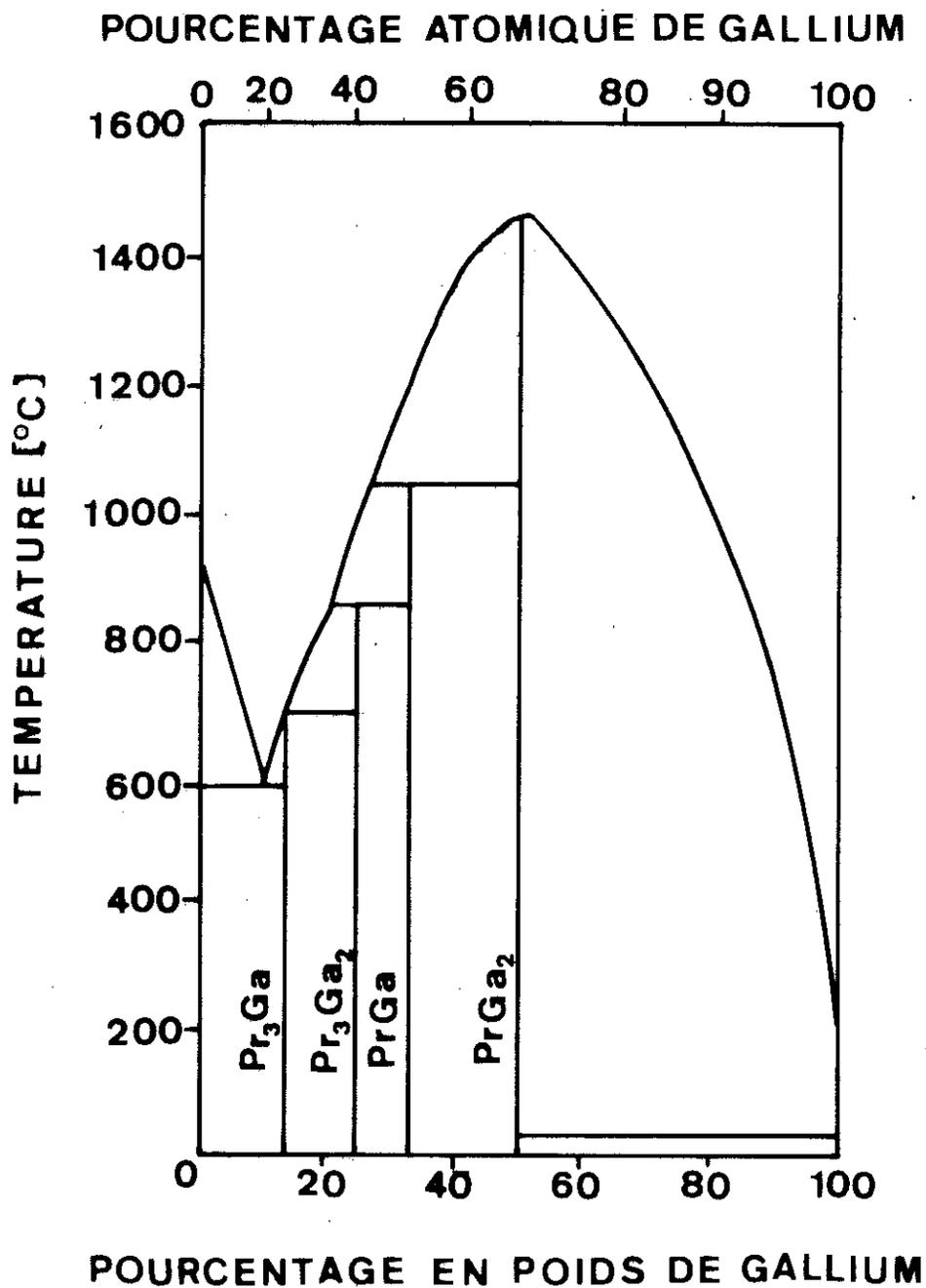


Figure 1 : Diagramme de phase du système Pr-Ga d'après Iandelli⁽¹⁾.

1-2 - COMPOSES TAL ENTRE LES TERRES RARES ET L'ALUMINIUM

1-2-1 - Diagrammes d'état entre les métaux de terres rares et l'aluminium

Buschow et Van Vucht⁽⁷⁾ ont publié en 1966 les premiers diagrammes d'état entre les métaux de terres rares et l'aluminium (figure 2). Ces diagrammes permettent de dénombrer sept familles de composés dont certains ne se rencontrent pas avec toutes les terres rares. Ils signalent pour toutes les terres rares l'existence des composés équiatomiques TAL qui se forment par réaction péritectique.

1-2-2 - Structure cristallographique des composés TAL

La structure des composés TAL a été déterminée par Bècle et Lemaire⁽⁸⁾ ; elle est de type CeAl pour les terres rares allant du lanthane au praséodyme et du type DyAl du praséodyme au thulium. Le composé PrAl cristallise dans la structure de type DyAl lorsqu'il est préparé par trempe (PrAl_t) et dans la structure de type CeAl lorsqu'il est recuit (PrAl_r). Ces deux types de structure ne diffèrent que par l'arrangement des mêmes motifs : chaînes d'aluminium et prismes triangulaires dont les sommets sont occupés par des atomes de terres rares.

1-2-3 - Propriétés magnétiques des composés TAL

Les propriétés magnétiques des composés TAL ont été étudiées à la même époque par F. Kissel et E. Wallace⁽⁹⁾ et par Bècle⁽¹⁰⁾. Ce dernier a déterminé les structures magnétiques des composés NdAl, TbAl, HoAl, ErAl et TmAl. NdAl et TbAl sont antiferromagnétiques. HoAl a un comportement ferromagnétique à basse température. Les autres composés sont métamagnétiques en dessous de leurs températures de Néel. Les propriétés magnétiques de ces composés ne semblent donc présenter aucune continuité ni aucun lien évident à travers toute la série ; les variations des températures d'ordre ou de Curie paramagnétiques en fonction du remplissage de la couche 4f de l'atome de terre rare allié ne suivent aucune loi évidente.

Dans les quatre types de structures magnétiques observés, l'arrangement des moments magnétiques des atomes de terres rares est non colinéaire ; il est étroitement lié à l'arrangement des prismes triangulaires.

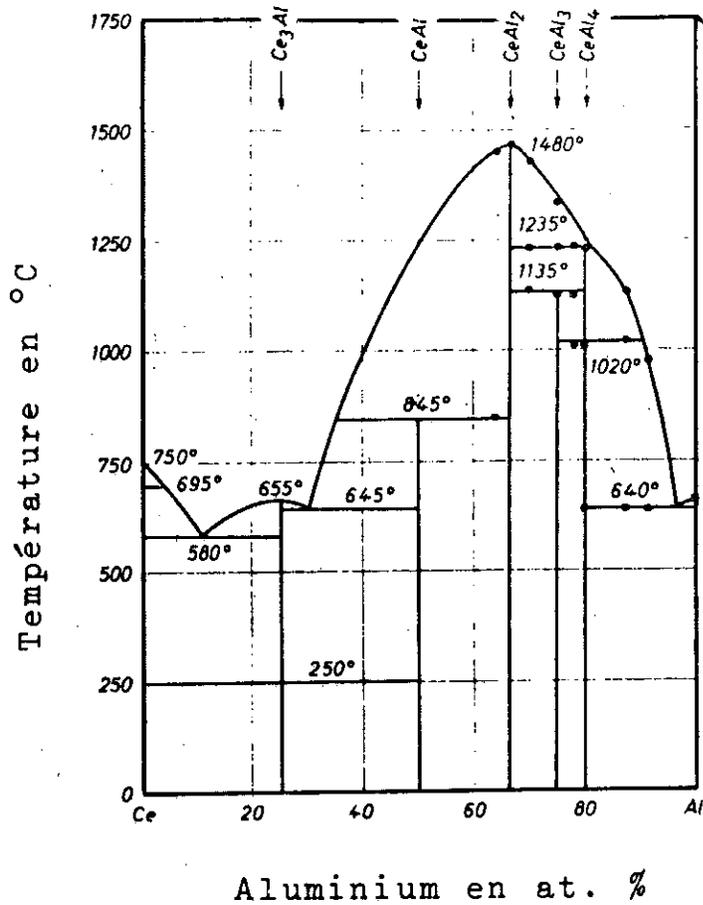
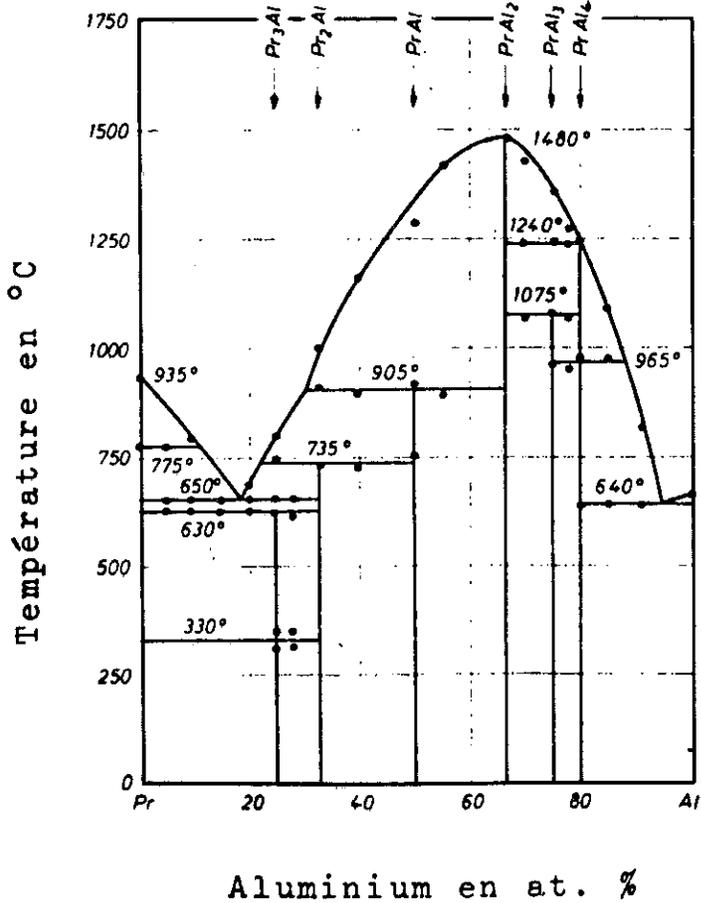


Figure 2 : Diagrammes de phase cérium-aluminium et praséodyme-aluminium d'après Buschow et al (7).



CHAPITRE 2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2-1 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

La pureté des métaux utilisés pour la préparation est de 99,9 % pour les terres rares et de 99,99 % pour le gallium et l'aluminium. Les composés obtenus sont contrôlés aux rayons X avec la méthode de poudre de type Debye-Scherrer.

2-1-1 - Échantillons polycristallins

Préparation par fusion des constituants dans un four à lévitation
(figure 3)

Les constituants sont placés au centre d'une bobine tronconique surmontée de cinq spires enroulées en sens inverse. La bobine est alimentée par un générateur haute fréquence et les échantillons sont le siège de courants de Foucault. L'interaction entre ces courants et le champ magnétique non uniforme produit des forces électromagnétiques qui contrebalancent l'action de la pesanteur. L'échantillon est alors lévité et on évite ainsi toute contamination avec un creuset⁽¹¹⁾. Un énergique brassage dû aux forces électromagnétiques favorise une bonne homogénéisation de l'échantillon. Il suffit de couper le courant pour que l'alliage en fusion tombe dans une lingotière de cuivre où elle subit une trempe brutale.

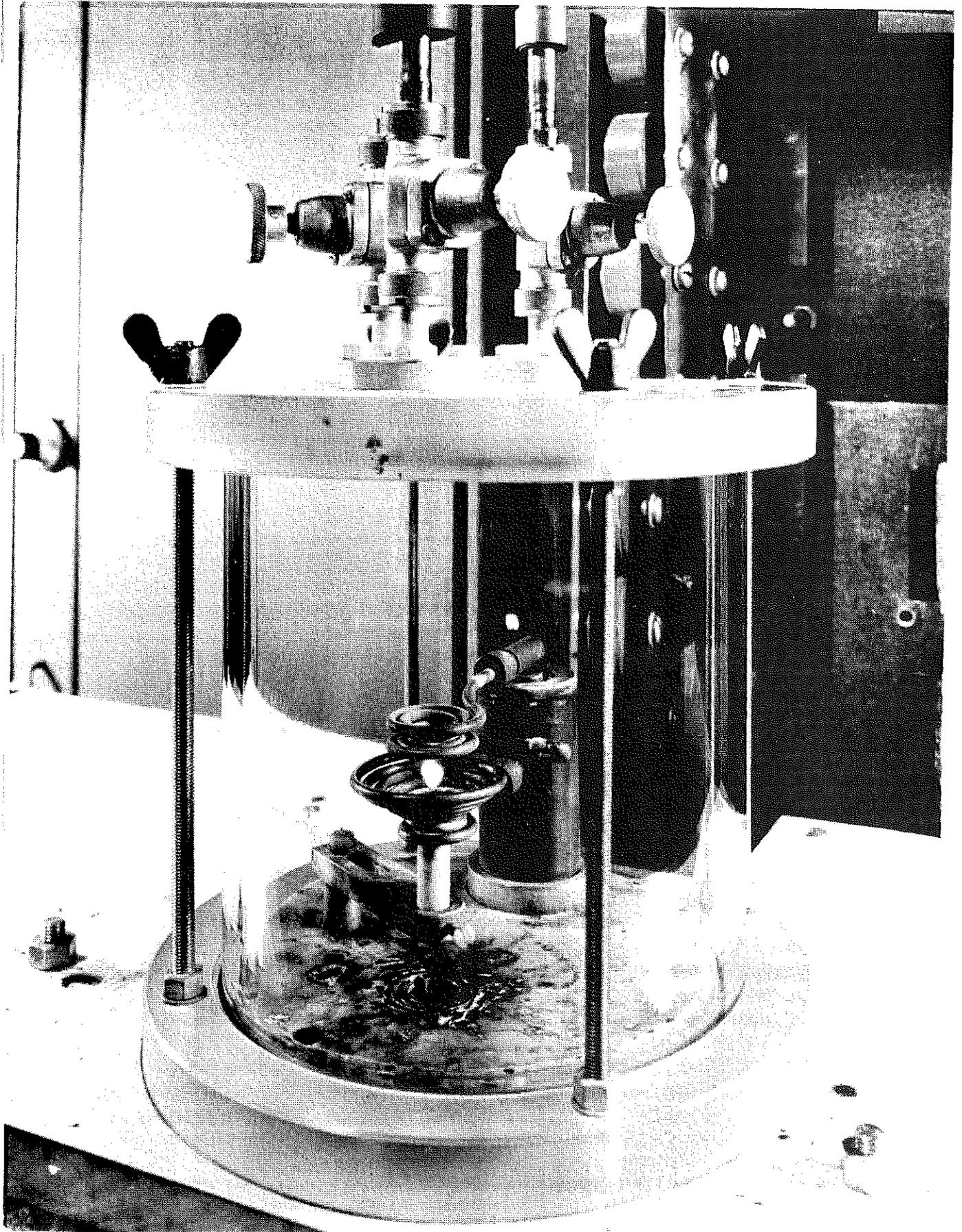


Figure 3 : Four à lévitation en fonctionnement

Pour éviter l'oxydation par contact avec l'air pendant la fusion, la spire est placée dans une enceinte étanche de pyrex où, après avoir fait le vide, on établit une pression de $2N/cm^2$ d'hélium purifié. Cette pression évite une trop grande évaporation des constituants. Cette méthode permet de préparer des alliages allant jusqu'à 10 grammes.

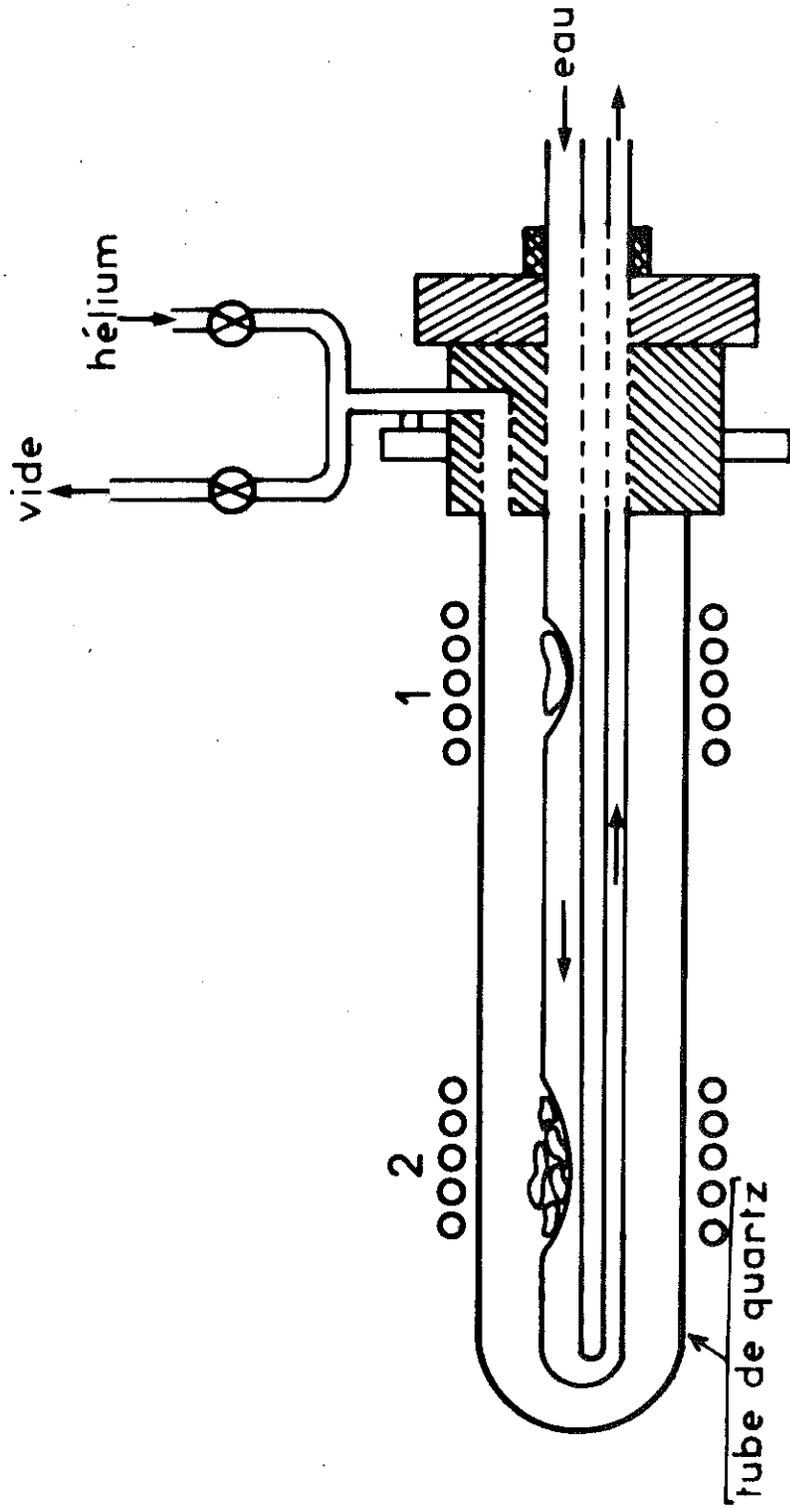
Préparation dans un four à barquette (figure 4)

Ce four est constitué d'une barquette en cuivre refroidie par une circulation d'eau et servant de support à l'échantillon. La barquette est disposée horizontalement à l'intérieur d'un tube de quartz dans lequel on peut introduire de l'hélium purifié ou faire le vide. Un générateur de 50 KW fonctionnant à une fréquence de 200 KHZ alimente une bobine d'axe horizontal à plusieurs spires entourant le tube de quartz.

2-1-2 - Echantillons monocristallins. Méthode de Bridgman

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

Lorsque la décroissance de la température s'amorce, le front de solidification s'élève peu à peu depuis le bas du lingot. Afin de réduire le nombre de cristallites initiaux, une forme conique est imposée à l'échantillon : les surfaces isothermes, normales aux génératrices du cône, présente une concavité vers le bas qui favorise la croissance du cristallite initial. Si la vitesse de refroidissement est maintenue inférieure à la vitesse de croissance du cristal, le grain de départ occupe progressivement tout le volume du lingot. L'échantillon est placé dans un creuset scellé en tantale ; les meilleurs résultats ont été obtenus avec une décroissance de la température d'environ $30^{\circ}C/heure$. Le gradient spatial dans l'échantillon, inaccessible à la mesure, peut être supposé de l'ordre d'une vingtaine de degrés par centimètre.



Inducteur en position 1 : chauffage de l'yttrium
Inducteur en position 2 : chauffage de l'alliage

Figure 4 : Schéma du dispositif du four à barquette haute fréquence.

Composés TGa_2

Les composés TGa_2 fondent de façon congruente à des températures comprises entre $1400^\circ C$ et $1600^\circ C$. La température de fusion du gallium étant de $30^\circ C$, il n'a pas été possible de préparer les alliages directement dans le four à lévitation. Dans un premier temps, les constituants ont été fondus dans le four à barquettes. Afin d'obtenir un composé homogène et exempt de tout autre phase, l'échantillon a été refondu dans le four à lévitation. Par la méthode de Bridgman, nous avons préparé un barreau monocristallin de $TbGa_2$ de 10 mm de diamètre et de 3 cm de hauteur. Une sphère de 3 mm de diamètre a été taillée par électroérosion.

Composés TAl

Les composés équiatomiques $CeAl$ et $PrAl$ ont une fusion non congruente ; ils se forment par réaction péritectique dans un intervalle de température étroit. Leur préparation s'avère donc délicate et plusieurs essais ont été nécessaires. Les échantillons ont été préalablement fondus dans le four à lévitation. Ils ont été ensuite recuits pendant une semaine à $600^\circ C$ pour $CeAl$ et $850^\circ C$ pour $PrAl$ afin d'éliminer les phases voisines, en particulier la formation des composés TAl_2 , et obtenir la phase recuite de $PrAl$ ($PrAl_r$).

2-2 - METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES

a - Méthode de Debye-Scherrer

Nous avons utilisé cette méthode afin de vérifier la pureté des échantillons et de déterminer les paramètres des mailles cristallographiques. Les rayons diffractés par l'échantillon sont recueillis sur un film photographique enroulé sur la paroi cylindrique de la chambre dont l'axe, normal aux rayons incidents, passe par le batonnet de verre sur lequel est collé l'échantillon réduit en poudre et où la distribution des orientations des petits cristaux doit être à peu près continue. On fait subir à l'échantillon une rotation autour de l'axe de la chambre afin d'éviter une orientation privilégiée des petits cristaux. Nous avons utilisé une chambre de 360 mm de circonférence, la radiation utilisée était celle du chrome (radiation K_α : $\lambda = 2,2901 \text{ \AA}$). 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.

b - Méthode de Laue

Cette méthode permet l'orientation des échantillons monocristallins. Le monocristal, fixé sur un support orientable, est placé sur le trajet d'un faisceau de rayons X polychromatique. Le rayonnement réfléchi est recueilli sur un film plan. Les taches de diffraction obtenues mettent en évidence les symétries du cristal.

c - Méthode du cristal tournant

L'échantillon monocristallin reçoit un faisceau monochromatique. Les conditions de diffraction sont obtenues par rotations de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au faisceau incident. On place le cristal de manière à faire coïncider l'axe de rotation avec une rangée cristallographique. Le cliché obtenu permet de vérifier l'orientation et de préciser le paramètre de la rangée. On définit ainsi la direction cristallographique selon laquelle le cristal est orienté.

2-3 - METHODES MAGNETIQUES

Mesures des aimantations dans des champs produits par un électroaimant

Dans l'installation utilisée, un électroaimant fournit des champs pouvant atteindre 26,6 kOe. Les aimantations sont mesurées par la méthode d'extraction axiale : l'échantillon est déplacé entre deux bobines en opposition, reliées à un galvanomètre balistique dont la déviation, corrigée de l'effet d'image magnétique, est proportionnelle à l'aimantation. La tige, à laquelle l'échantillon est fixé, est constituée de deux enceintes isolées dans lesquelles on peut, soit faire un vide primaire, soit introduire de l'hélium. On contrôle ainsi le contact thermique entre l'échantillon et le bain cryogénique dans lequel la tige est placée. L'échantillon peut être porté à toutes les températures comprises entre 1,6 et 300 K, soit en pompant sur le bain cryogénique, soit à l'aide d'une résistance chauffante. Un système de régulation électronique permet de stabiliser, à 0,2 degré près, la température de l'échantillon à la valeur désirée. La température est déterminée à partir de la mesure, soit de la pression de vapeur au-dessus du liquide cryogénique, soit de la résistance d'une thermosonde de platine (pour $T > 20$ K) ou de carbone ($T < 20$ K).

L'aimantation σ de l'échantillon de masse m est proportionnelle à la déviation δ du galvanomètre selon la relation suivante :

$$\sigma = \frac{K}{m} \frac{I'}{\delta'} (1 + \epsilon) \delta$$

K est une constante caractéristique de l'appareillage ; le rapport $\frac{I'}{\delta'}$ rend compte de la sensibilité du circuit de mesure ; $(1 + \epsilon)$ est la correction d'image magnétique. Enfin δ représente la déviation du galvanomètre lorsqu'on extrait l'échantillon du centre de la bobine vers une zone de champ nul.

Mesure des aimantations dans des champs forts produits par une bobine sans fer

Les mesures d'aimantation en champs forts ont été effectuées sur l'appareillage du Service National des Champs Intenses de Grenoble.

La bobine

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. Cette bobine est constituée de 198 disques en cuivre percés de nombreux trous. Ces disques sont fendus suivant un rayon et sont recouverts d'un isolant sur une face, à l'exception d'un secteur de 18° qui permet le contact électrique avec la face non isolée du disque voisin. Dix huit tiges isolantes en permaglass assurent le centrage des disques et le parfait alignement des trous qui forment ainsi des canaux permettant la circulation de l'eau de refroidissement.

L'alimentation

L'alimentation de la bobine s'effectue au moyen de deux redresseurs statiques à thyristors dont le courant est stabilisé à $\pm 5 \cdot 10^{-6}$; chaque redresseur a une puissance nominale de 2,5 MW et peut fournir un courant maximum de 7500 A sous une tension de 334 V. Une telle puissance dissipée dans un volume très restreint nécessite un important refroidissement assuré par une circulation d'eau déminéralisée dans un circuit fermé en acier inoxydable. Ce circuit a un débit de $180 \text{ m}^3/\text{h}$ pour une différence de pression de 25 bar. La puissance dissipée dans le circuit est évacuée à l'aide d'un échangeur de température et d'un circuit d'eau industrielle.

La température

Afin de faire varier la température de l'échantillon entre 1,5 K et 300 K on utilise une vase cryogénique rempli d'hélium liquide. L'échantillon dont le diamètre peut atteindre 6 mm est en contact avec une capsule où sont logées deux thermosondes, l'une en platine, l'autre en carbone. Dans des champs aussi élevés que ceux utilisés, la magnétostriction de la sonde de platine peut être importante. La variation de sa résistivité à 4,2 K entre 0 et 150 kOe correspond à une variation de la température de 28 K ; cette variation ne correspond à un écart de température inférieur à 1 degré qu'au-dessus de 80 K. La sonde de platine n'est utilisée que pour des températures supérieures à 80 K. Pour des températures inférieures, la sonde de carbone, dont les effets de magnéto-résistance sont négligeables, est généralement utilisée.

La tige porte-échantillon se déplace à l'intérieur d'un calorimètre équipé d'un four et d'une régulation de température. A l'aide d'hélium gazeux et d'un système de vannes on peut soit mettre en contact thermique soit isoler l'échantillon du bain cryogénique. Afin d'obtenir des températures comprises entre 1,5 K et 4,2 K, on utilise un bain d'hélium dont on fait varier la pression de vapeur saturante. La température est déterminée à l'aide des courbes P(T) donnant la valeur de la pression P de vapeur en fonction de la température T. Cela fournit également des points fixes pour l'étalonnage des thermosondes.

La mesure

La méthode de mesure utilisée est celle de l'extraction axiale entre deux bobines de mesure, situées à l'intérieur du cryostat. Le diamètre utile dans les bobines de mesure actuelles est de 12 mm. La distance d'extraction est de 20 mm. L'échantillon se déplace 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.

2-4 - LA DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction neutronique au réacteur Siloé sur les goniomètres DN3 et DN5 du Laboratoire de Diffraction Neutronique du Département de Recherches Fondamentales du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. La puissance du réacteur est de 32 MW. Le faisceau de neutrons thermiques issus du réacteur est

rendu monochromatique ($\lambda = 1,11 \text{ \AA}$) par réflexion sur le plan (200) d'un cristal de cuivre, le faisceau est ensuite réfléchi par l'échantillon. Au moyen d'un compteur on enregistre le nombre de neutrons diffractés par cet échantillon dans chaque direction (figure 5). Des collimateurs placés tout au long du trajet des neutrons permettent d'obtenir une bonne définition en angle et en longueur d'onde.

Un cryostat à température variable nous a permis d'effectuer des études à des températures comprises entre 4,2 K et 300 K. Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons polycristallins et monocristallins (TbGa_2).

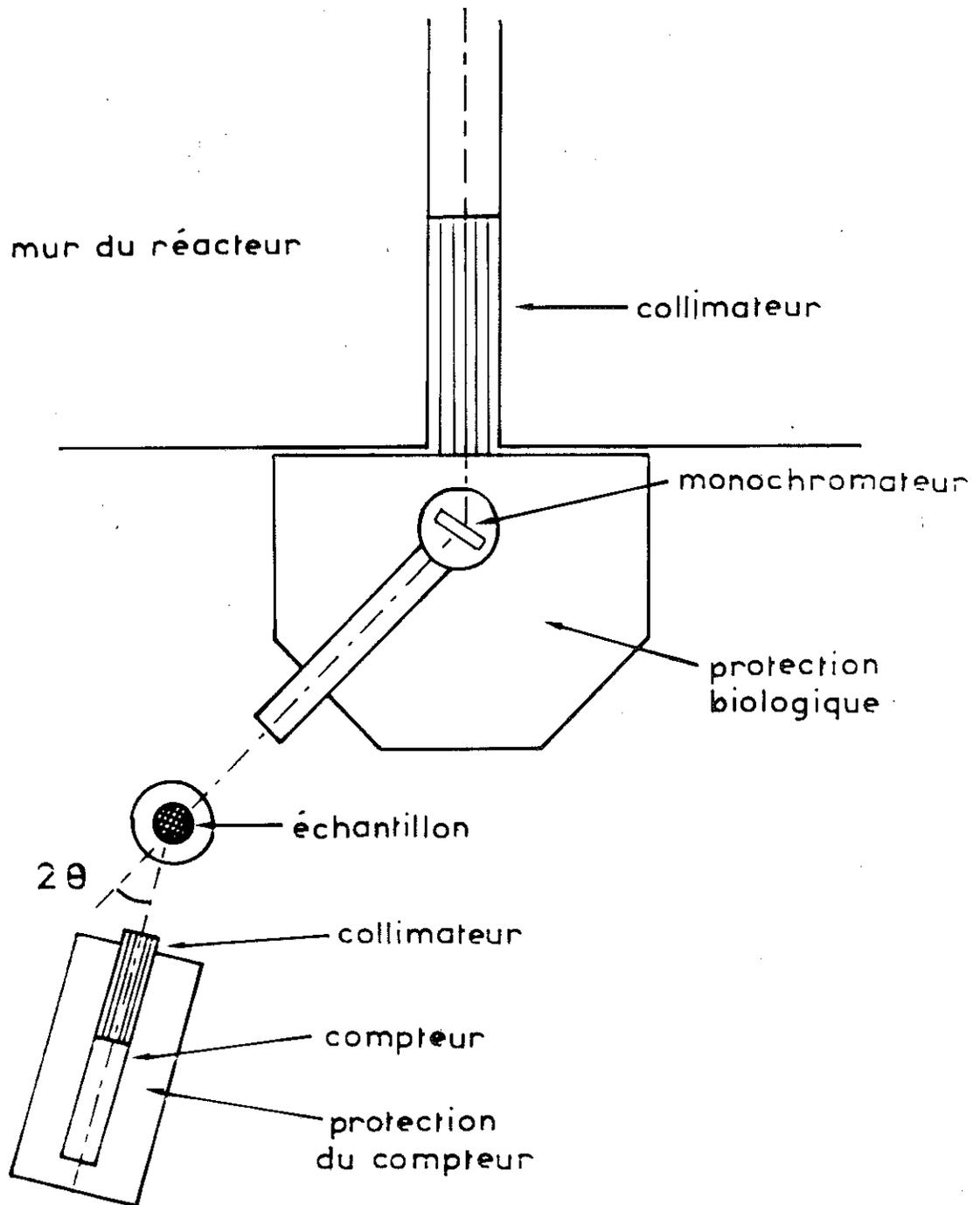


Figure 5 : Dispositif expérimental de diffraction neutronique.

CHAPITRE 3

RAPPELS THÉORIQUES

3-1 - LA DIFFRACTION DES NEUTRONS (12-14)

3-1-1 - Le phénomène de diffraction

Considérons l'onde incidente \vec{K}_0 diffusée dans toutes les directions de l'espace avec la même longueur d'onde. Un échantillon cristallisé est formé d'une infinité de centres diffuseurs arrangés de façon périodique. La diffraction par cet échantillon est le résultat de la composition de toutes les ondes diffusées. L'interférence ne sera constructive que dans des directions bien particulières de l'espace. Soit $\vec{e} = \vec{K} - \vec{K}_0$ le vecteur de diffusion, les conditions de la diffraction géométrique établissent qu'il n'y a de faisceau diffracté que dans les directions \vec{K} telles que

$$\vec{e} = \vec{H} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*,$$

où H désigne un vecteur entier du réseau réciproque.

En raison de la correspondance biunivoque entre le réseau direct et le réseau réciproque les directions de diffraction dépendent uniquement de la périodicité de la grandeur physique sur laquelle agit l'onde incidente. Chaque faisceau diffracté sera caractérisé par les indices h, k, l , du noeud réciproque correspondant. L'intensité I_{hkl} est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de la grandeur physique (densité des électrons porteurs de moment magnétique en diffraction neutronique magnétique). Cette intensité dépend seulement de la nature et de la position des centres diffuseurs dans la maille élémentaire.

Dans la diffraction des neutrons il existe deux processus élémentaires :

- une diffusion nucléaire forte neutron-noyau qui permet de situer les atomes dans la maille chimique,
- une diffusion magnétique dipolaire et de contact neutron-électron due aux interactions entre le moment de spin du neutron et le moment magnétique d'un atome.

Lorsque le faisceau de neutrons incidents est non polarisé magnétiquement, l'intensité diffractée est la somme des contributions nucléaires et magnétiques : $I = I_N + I_M$

a - Diffraction nucléaire

La diffraction nucléaire a lieu dans des directions telles que $\vec{e} = \vec{H}$, où $\vec{H} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$; \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque. L'intensité est proportionnelle au carré du module du facteur de structure $F_{\vec{H}}^N$

$$I_{\vec{H}}^N = K(\vec{H}) F_{\vec{H}}^N \cdot F_{\vec{H}}^{N*}$$

$F_{\vec{H}}^N$ est donné par l'expression :

$$F_{\vec{H}}^N = \sum_j b_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (1)$$

où b_j est la longueur de diffusion nucléaire ou longueur de Fermi ; \vec{r}_j désigne la position du $j^{\text{ème}}$ atome dans la maille élémentaire. La sommation s'étend à tous les atomes j de la maille. $K(\vec{H})$ regroupe la constante d'appareillage ainsi que les facteurs de Lorentz, de température et d'absorption.

b - Diffraction magnétique

L'intensité diffusée associée à un vecteur de diffusion \vec{e} quelconque est donnée par :

$$I_{\vec{e}}^M = K'(\vec{e}) \left[\left| \vec{F}_{\vec{e}}^M \right|^2 - \left| \hat{e} \cdot \vec{F}_{\vec{e}}^M \right|^2 \right]$$

avec un facteur de structure vectoriel $\vec{F}_{\vec{e}}^M$ donné par :

$$\vec{F}_{\vec{e}}^M = 0,27 \sum_{n,j} f_j(\vec{e}) \vec{M}_{nj} \exp(2\pi i \vec{e} \cdot \vec{R}_{nj}) \quad (2)$$

où \vec{M}_{nj} , exprimé en magnétons de Bohr, est le moment magnétique de l'atome j dans la $n^{\text{ème}}$ maille et $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_n + \vec{r}_j$ désigne la position de cet atome. La sommation s'effectue sur tous les atomes du cristal, c'est-à-dire n varie de 1 à N , N étant le nombre de mailles. f_j désigne le facteur de forme ; il est la transformée de Fourier de la densité magnétique de l'atome, et sa variation $f(K)$ avec le vecteur de diffusion reflète la répartition spatiale des électrons magnétiques de cet atome. \hat{e} est le vecteur unitaire dans la direction de \vec{e} . L'intensité est proportionnelle au carré de la projection du facteur de structure sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion : c'est-à-dire le plan réticulaire. La périodicité magnétique est toujours égale ou supérieure à la périodicité cristallographique. Les moments magnétiques peuvent être représentés par une série de Fourier :

$$\vec{M}_{nj} = \sum_{\vec{p}} \sum_P \vec{M}(\vec{p}\vec{\tau}) \exp(2\pi i \vec{p}\vec{\tau} \cdot \vec{R}_{nj}) \quad (3)$$

où $\vec{M}(\vec{p}\vec{\tau})$ est la composante de Fourier associée au vecteur de propagation $\vec{p}\vec{\tau}$. En remplaçant \vec{M}_{nj} par sa valeur dans l'expression (2), on obtient :

$$\vec{F}_{\vec{e}}^{\vec{M}} = 0,27 \sum_{\vec{p}} \sum_{j,P} f_j(\vec{e}) \vec{M}_j(\vec{p}\vec{\tau}) \exp[2\pi i (\vec{p}\vec{\tau} + \vec{e}) \cdot \vec{r}_j] \cdot A(\vec{p}\vec{\tau} + \vec{e}) \quad (4)$$

$$\text{avec } A(\vec{p}\vec{\tau} + \vec{e}) = \sum_n \exp[2\pi i (\vec{p}\vec{\tau} + \vec{e}) \cdot \vec{R}_n]$$

\vec{R}_n désignant la distance à l'origine de la $n^{\text{ème}}$ maille. La somme sur n est nulle, à moins que $\vec{p}\vec{\tau} + \vec{e}$ soit un vecteur entier du réseau réciproque \vec{H} . Il n'y a donc diffraction que dans les direction définies par :

$$\vec{e} = \vec{H} - \vec{p}\vec{\tau} .$$

Dans le réseau réciproque, représentatif des intensités diffractées, des points supplémentaires apparaissent autour de chaque noeud. Leur nombre est égal à celui des coefficients de Fourier définis par $p \neq 0$. La contribution de la composante $p = 0$ se superpose à la contribution nucléaire aux noeuds du réseau réciproque. Ainsi, les composantes de Fourier sont observées de façon indépendante. Le facteur de structure magnétique correspondant au point $\vec{e} = \vec{H} - \vec{p}\vec{\tau}$ du réseau réciproque s'écrit :

$$\vec{F}_{\vec{e}}^{\vec{M}} = 0,27 \cdot \sum_j f(\vec{e}) \vec{M}_j(\vec{p}\vec{\tau}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (5)$$

La première étape de l'interprétation d'un diagramme de diffraction neutronique est la recherche de la périodicité qui ne dépend que des directions de diffraction.

3-1-2 - Périodicité magnétique et diagramme de diffraction
neutronique

a - Structure ferromagnétique colinéaire

Pour un composé ferromagnétique colinéaire $\vec{M}_{nj} = \vec{M}_j$ ($\vec{\tau} = 0$), tous les atomes de même nature sont identiques magnétiquement. Sur chaque noeud du réseau réciproque se superposent la contribution nucléaire et la contribution magnétique (figure 6).

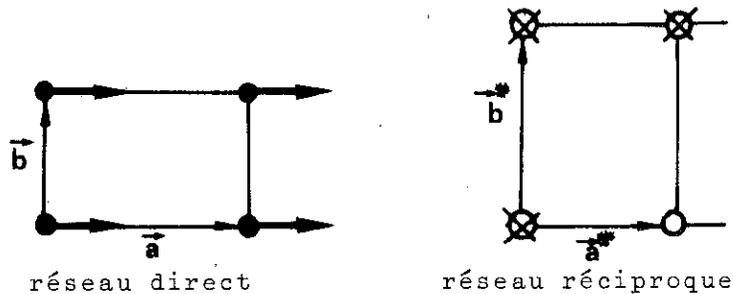


Figure 6 : Correspondance entre le réseau direct et le réseau réciproque d'une structure ferromagnétique.

o : contribution nucléaire ; x : contribution magnétique.

b - Structure antiferromagnétique

Des raies de surstructure apparaissent soit par doublement de la maille soit par découplage des atomes d'un même site à l'intérieur de la maille (figure 7).

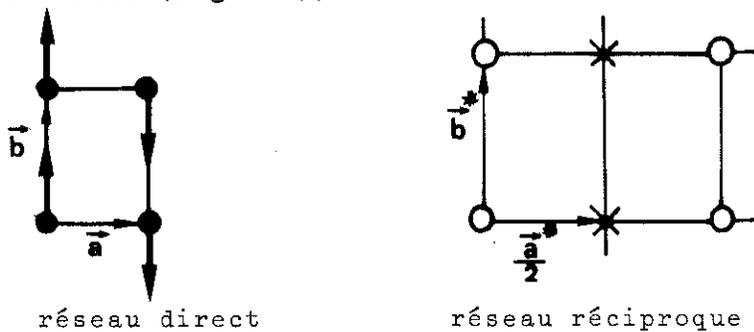


Figure 7 : Correspondance entre le réseau direct et le réseau réciproque d'une structure antiferromagnétique de maille double dans la direction \vec{a} ($\vec{\tau} = 1/2 \vec{a}^*$)

c - Structure ferromagnétique non colinéaire

Dans ce cas, il y a toujours une composante antiferromagnétique. Le réseau réciproque de la structure magnétique est une combinaison des réseaux réciproques étudiés précédemment. L'arrangement ferromagnétique donne une augmentation des raies nucléaires, et l'arrangement antiferromagnétique est à l'origine des raies de surstructure (figure 8).

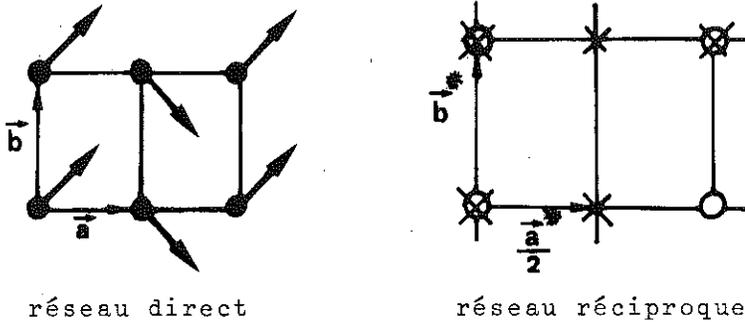


Figure 8 : Correspondance entre le réseau direct et le réseau réciproque d'une structure ferromagnétique non colinéaire.

d - Structure hélimagnétique

Dans une structure hélimagnétique (figure 9), les moments magnétiques restent parallèles à un plan défini par les deux vecteurs unitaires \hat{x} et \hat{y} ; dans une direction caractérisée par $\vec{\tau}$ les moments tournent d'un angle proportionnel à la distance. Le moment de l'atome j dans la $n^{\text{ème}}$ maille est donné par l'expression :

$$\vec{M}_{nj} = M_j \left[\hat{x} \cos(2\pi\vec{\tau} \cdot \vec{R}_{nj} + \phi_j) + \hat{y} \sin(2\pi\vec{\tau} \cdot \vec{R}_{nj} + \phi_j) \right]$$

$$\vec{M}_{nj} = M_j \left[\frac{\hat{x} - i\hat{y}}{2} e^{i\phi_j} e^{2\pi i\vec{\tau} \cdot \vec{R}_{nj}} + \frac{\hat{x} + i\hat{y}}{2} e^{-i\phi_j} e^{2\pi i(-\vec{\tau}) \cdot \vec{R}_{nj}} \right]$$

où $\vec{\tau}$ est le vecteur de propagation de la maille magnétique. Les composantes de Fourier $\vec{M}_j(\vec{\tau})$ sont :

$$\vec{M}_j(\vec{\tau}) = \frac{\hat{x} - i\hat{y}}{2} M_j e^{i\phi_j}$$

$$\vec{M}_j(-\vec{\tau}) = \frac{\hat{x} + i\hat{y}}{2} M_j e^{-i\phi_j}$$

Ces composantes donnent lieu à des intensités magnétiques "satellites" ($\vec{e} = \vec{H} \pm \vec{\tau}$) situées de part et d'autre des pics de Bragg. Chaque réflexion nucléaire hkl sera donc accompagnée de deux satellites magné-

tiques que nous indexerons hkl^+ et hkl^- , correspondant respectivement aux vecteurs de diffusion $H_{\vec{r}}^+$ et $H_{\vec{r}}^-$. Pour passer du moment d'un atome i dans la maille n à celui de l'atome correspondant dans la maille m , il faut tourner d'un angle $\varphi_{nm} = 2\pi\vec{r} \cdot (\vec{R}_{ni} - \vec{R}_{mi})$. L'intensité des raies satellites s'écrit alors :

$$I_{\vec{H}_{\vec{r}}^+} = K(\vec{e}) \frac{1}{4} \left| \hat{x} + i\hat{y} \right|^2 - \left| \hat{e} \cdot (\hat{x} + i\hat{y}) \right|^2 \cdot \left| 0,27 \sum_j M_j f_j(\vec{H}_{\vec{r}}^+) e^{i(2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j + \phi_j)} \right|^2$$

$$I_{\vec{H}_{\vec{r}}^-} = K(\vec{e}) \left(\frac{1 + \cos^2 \omega}{4} \right) \left| 0,27 \sum_j M_j f_j(\vec{H}_{\vec{r}}^-) e^{i(2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j + \phi_j)} \right|^2 \quad (6)$$

où ω est l'angle entre l'axe \hat{z} et \hat{e} .

Pour un système hexagonal, ω est donné par :

$$\text{tg } \omega = \frac{2c}{a\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + k^2 + hk}$$

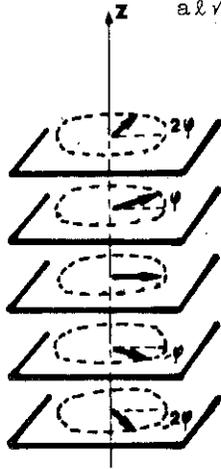


Figure 9 : structure hélimagnétique.

3-2 - INTERACTIONS MAGNETIQUES DANS LES COMPOSES INTERMETALLIQUES A BASE DE TERRES RARES ^(15,16)

Pour la plupart des atomes de terres rares, en particulier ceux de la deuxième série, les électrons 4f sont fortement liés. Le rayon moyen de la couche 4f n'est que de l'ordre de 1/10 des distances interatomiques. Les recouvrements d'orbitales 4f sont toujours négligeables.

Dans les composés métalliques de terres rares, les interactions sont indirectes ; les ions magnétiques polarisent la bande de conduction par l'intermédiaire de laquelle ils interagissent. Chaque électron de conduction de spin $s(\vec{r})$ interagit avec le spin S_i de la couche 4f de l'ion i . L'Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\Gamma(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{S}(\vec{r})$$

La transformée de Fourier $\Gamma(\vec{q})$ de l'interaction $\Gamma(\vec{r} - \vec{R}_i)$ est sensiblement l'image du facteur de forme de la couche $4f$:

$$\int |\psi_{4f}(\vec{r})|^2 e^{i\vec{q}\vec{r}} dv$$

La couche étant de faible extension, l'interaction est souvent considérée comme ponctuelle $\Gamma(q) \approx \Gamma(0)$. L'interaction précédente entraîne la polarisation des électrons de conduction qui est donnée par :

$$p(r) = \sum_q \Gamma(q) \chi(q) e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

où $\chi(q)$ est la susceptibilité généralisée du gaz d'électrons dans l'espace réciproque. Pour $q = 0$, cette dernière est égale à la susceptibilité de Pauli, $\chi(0) = 2 \mu_B^2 n(E_F)$. Si l'interaction est ponctuelle et les électrons libres, le problème se simplifie (approximation de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida - R.K.K.Y.). Il apparaît une polarisation oscillante avec la distance (figure 10) telle que la contribution due à un atome s'écrit :

$$p(r) \sim F(2K_F r)$$

où la fonction $F(x)$ déterminée par Ruderman-Kittel a pour expression :

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}, \quad (x = 2K_F r)$$

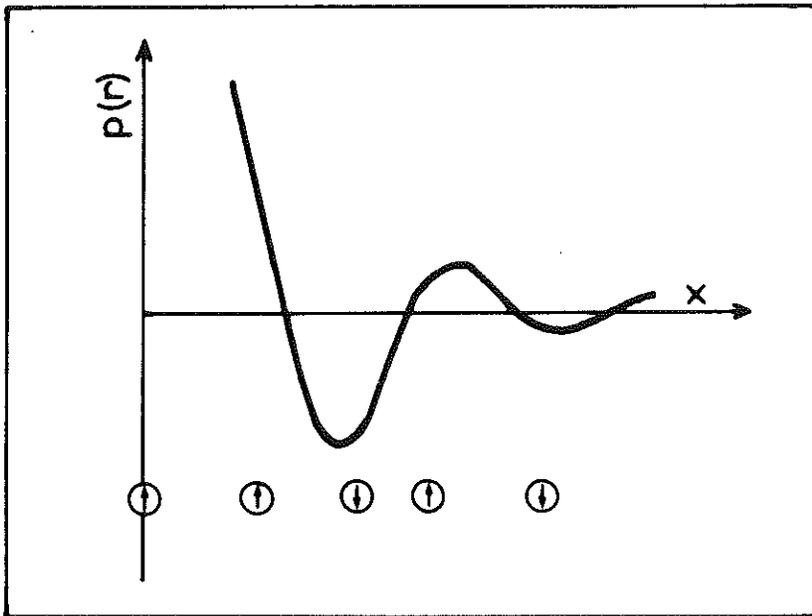


Figure 10 : Variation de la polarisation $p(r)$ avec x ($x = 2k_F r$) dans le modèle de R.K.K.Y.

La polarisation du gaz d'électrons induite par un spin ionique en R_i interagit avec un spin en R_j par le même mécanisme. L'énergie d'échange résistante entre ces deux spins s'écrit :

$$\mathcal{H}_{ij} = -J(R_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

$$\text{avec } J(R_{ij}) = \sum_q \Gamma_q^2(q) \chi(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{ij}}$$

Dans l'approximation R.K.K.Y., l'intégrale d'échange est donnée par⁽¹⁷⁾ :

$$J(R_{ij}) = \left(\frac{3n}{N}\right)^2 \frac{2\pi}{E_F} \Gamma(0)^2 F(2K_F R_{ij})$$

L'interaction a lieu entre spins, mais en raison du couplage spin-orbite, l'état de l'ion terre rare est caractérisé par le moment cinétique total \vec{J} ; le spin S peut être remplacé par $(g-1)\vec{J}$, où g est le facteur de Landé de l'ion. $2n$ désigne le nombre d'électrons libres, et N le nombre d'ions magnétiques dans le volume V ; E_F et K_F sont respectivement l'énergie et le vecteur d'onde du niveau de Fermi. Il est alors possible de calculer la température de Curie paramagnétique θ_p dans un modèle de champ moléculaire ; de Gennes⁽¹⁸⁾ a montré qu'elle est donnée par :

$$\theta_p = -12\pi \left(\frac{n}{N}\right)^2 \frac{\Gamma(0)^2}{K_B E_F} (g-1)^2 J(J+1) \sum_n F(2K_F R_n)$$

Avec un tel modèle d'interactions l'énergie d'une configuration magnétique donnée s'écrit⁽¹⁹⁾ :

$$E_{\vec{\tau}} \sim - \sum_{i \neq j} F(2K_F R_{ij}) e^{2\pi i \vec{\tau} \cdot \vec{R}_{ij}}$$

où $\vec{\tau}$ représente le vecteur de propagation de la maille magnétique.

3-3 - EFFETS DU CHAMP CRISTALLIN SUR LES IONS TERRES RARES

3-3-1 - Le potentiel cristallin

Dans les composés intermétalliques à base de terres rares, l'énergie due au champ cristallin agissant sur les ions terres rares est toujours plus faible que le couplage spin-orbite. L'écart entre le multiplet fondamental défini par le couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$ et le premier excité est toujours supérieur à 2000 K pour les ions terres rares de la deuxième série. Les états de chaque multiplet sont caractérisés par les

nombres quantiques L, S, J et M_J ; leur décomposition par le champ cristallin est généralement de l'ordre de 300 K et se traite alors à l'aide d'un calcul de perturbations.

L'Hamiltonien de champ cristallin rend compte des interactions entre la non sphéricité de la distribution de charge de la couche 4f avec la non sphéricité du potentiel électrostatique environnant.

Dans l'hypothèse la plus simple (modèle des charges ponctuelles) le potentiel cristallin peut se calculer numériquement en considérant la charge Z_j de chaque ion j à la distance R_j de l'ion étudié. Cette approximation très simple néglige l'extension spatiale des électrons de chaque ion, le recouvrement éventuel des fonctions d'onde et les effets des électrons de conduction. Pour tenir compte de la modification du potentiel cristallin par les couches complètes 5s et 5p externes à la couche 4f un coefficient d'écrantage σ est introduit⁽²¹⁾.

D'une façon générale le potentiel cristallin au point \vec{r} est développé en harmoniques sphériques et peut s'écrire sous la forme :

$$V_c(\vec{r}) = \sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} A_{\ell}^m Y_{\ell}^m(\theta, \psi)$$

où

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

Le nombre de ces harmoniques est limité par des considérations de symétrie, en particulier aux termes pairs et aux termes inférieurs à 6 pour les électrons f.

Stevens a proposé une écriture plus simple de l'Hamiltonien de champ cristallin \mathcal{H}_c qui consiste à remplacer les harmoniques sphériques Y_{ℓ}^m par des opérateurs O_{ℓ}^m , fonctions uniquement des composantes du moment cinétique \vec{J} . L'Hamiltonien s'exprime par :

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\ell=2,4,6} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} V_{\ell}^m \theta_{\ell} O_{\ell}^m$$

Les V_{ℓ}^m sont considérés comme paramètres ; les θ_{ℓ} ($\theta_2 = \alpha_J$, $\theta_4 = \beta_J$, $\theta_6 = \gamma_J$) sont des quantités qui caractérisent la non sphéricité de la couche 4f de l'ion terre rare considéré. Les O_{ℓ}^m sont les opérateurs équivalents de Stevens.

Ecriture de \mathcal{H}_c en symétrie $C_s(m)$

Le groupe ponctuel C_s est caractérisé par un miroir (m) dont la normale est parallèle à l'axe \vec{c} . L'existence de ce miroir limite le développement de l'Hamiltonien perturbateur \mathcal{H}_c aux valeurs de m paires :

$$\mathcal{H}_c = \alpha_J (v_{202}^{00} + v_{202}^{22} + v_{202}^{-2-2}) + \mathcal{H}_4 + \mathcal{H}_6$$

Les termes du type v_{202}^{-2-2} , v_{404}^{-2-2} , etc... sont purement imaginaires.

Ecriture de \mathcal{H}_c en symétrie D_2

Le groupe ponctuel D_2 est caractérisé par trois axes d'ordre deux orthogonaux. Dans une telle symétrie l'Hamiltonien de champ cristallin est analogue au précédent, mais les termes imaginaires sont nuls :

$$\mathcal{H}_c = \alpha_J (v_{202}^{00} + v_{202}^{22}) + \mathcal{H}_4 + \mathcal{H}_6$$

Un champ cristallin de symétrie C_s ou D_2 lève complètement la dégénérescence des multiplets des ions non Kramers ; chaque niveau est un singulet non magnétique. Dans le cas des ions Kramers chaque niveau est un doublet.

3-3-2 - Détermination de la direction du moment magnétique d'un ion non Kramers

Supposons que les deux niveaux les plus bas soient deux singulets proches $|a\rangle$ et $|b\rangle$, bien séparés des autres états excités. Δ désigne la différence d'énergie entre $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Lorsque Δ est négligeable la composante du moment magnétique selon une direction u est égale à $g_J \mu_B \langle a | J_u | b \rangle$. Soient $\Gamma(a)$, $\Gamma(b)$ et $\Gamma(J_u)$ les représentations irréductibles du groupe ponctuel du site considéré, associées respectivement à $|a\rangle$, $|b\rangle$ et J_u . $\langle a | J_u | b \rangle$ n'est différent de zéro que si le produit $\Gamma(a) \times \Gamma(b)$ contient $\Gamma(J_u)$.

Cas d'une symétrie C_s

Le groupe C_s possède deux représentations d'ordre un. J_z est associé à Γ_1 alors que J_x et J_y sont associés à Γ_2 . Si le produit $\Gamma(a) \times \Gamma(b)$ contient la Γ_2 , le moment est dans une direction du plan miroir que la théorie des groupes ne permet pas de préciser.

Cas d'une symétrie D_2

Le groupe D_2 possède quatre représentations d'ordre un. J_y , J_z et J_x sont respectivement associées à Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 . Le moment magnétique est alors parallèle à l'axe d'ordre deux u tel que :

$$\Gamma(a) \times \Gamma(b) = \Gamma(J_u).$$

3-3-3 - Recherche d'une pseudo-symétrie D_2 afin de préciser la direction du moment magnétique d'un ion dans une symétrie C_s (23)

Une méthode proposée par Rossat-Mignod et Tchêou permet souvent de lever l'indétermination sur la direction des moments lorsque l'ion est dans une symétrie C_s . L'Hamiltonien de champ cristallin en symétrie C_s ne diffère de celui en symétrie D_2 que par la présence de termes imaginaires. Il est toujours possible d'annuler le terme imaginaire prépondérant V_ℓ^{-m} en opérant une rotation des axes Ox et Oy d'un angle θ autour de Oz telle que $\text{tg}(m\theta) = V_\ell^{-m}/V_\ell^m$. Généralement, les termes d'ordre quatre et six sont petits devant les termes d'ordre deux qui définissent alors la rotation. L'Hamiltonien obtenu dans le nouveau système d'axes $Ox'y'z$ est invariant dans les rotations d'ordre 2 autour de Ox' et Oy' aux termes imaginaires d'ordre quatre et six près. Si ces derniers sont négligeables on définit ainsi une pseudo-symétrie D_2 de repère $Ox'y'z$. La connaissance des représentations irréductibles $\Gamma(a)$, $\Gamma(b)$ et $\Gamma(J_u)$ des états singulets proches $|a\rangle$ et $|b\rangle$ et de la composante J_u du nombre cinétique permet de déterminer la direction du moment selon l'un des axes du nouveau repère.

CHAPITRE 4

COMPOSÉS TbGa₂ ET ErGa₂

4-1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les composés TGa₂ (T = Tb, Er) cristallisent dans la structure hexagonale de type AlB₂ ; cette structure appartient au groupe d'espace P_m⁶. Un atome de terre rare occupe le site 1a (0, 0, 0) tandis que deux atomes de gallium occupent le site 2d (1/3, 2/3, 1/2 et 2/3, 1/3, 1/2). Cette structure, (figure 11) est constituée de couches d'atomes de terres rares et de gallium empilées alternativement. Sur le tableau 1, nous avons reportés les paramètres de maille des composés TbGa₂ et ErGa₂ que nous avons plus précisément étudiés.

T A B L E A U 1

Paramètres de maille des composés TbGa₂ et ErGa₂

Composé	a (Å)	c (Å)	c/a
TbGa ₂	4,211	4,088	0,971
ErGa ₂	4,177	4,018	0,962

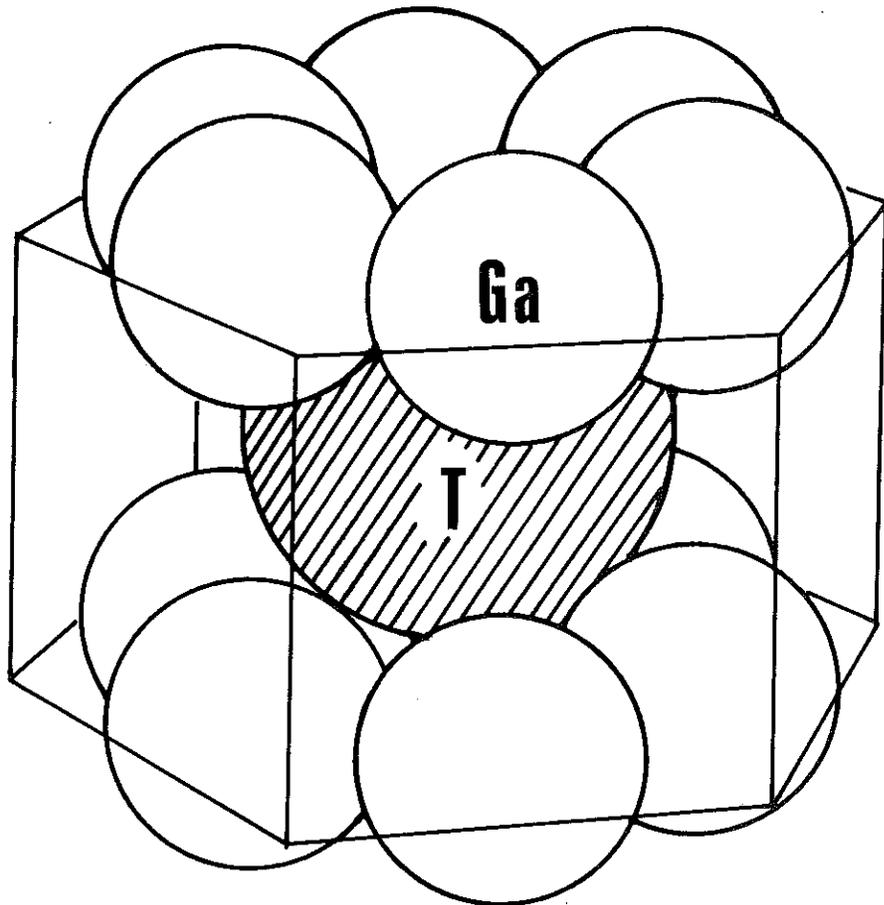
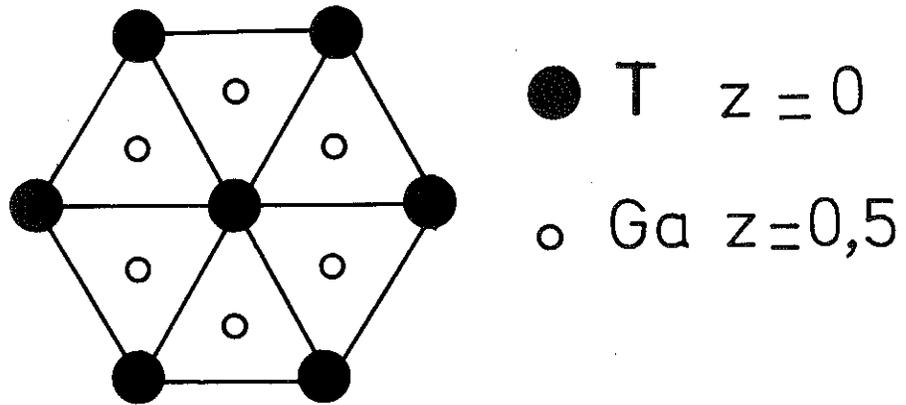


Figure 11 : Structure cristallographique des composés $TbGa_2$ et $ErGa_2$.

Comme pour toute structure hexagonale, nous pouvons utiliser une maille double orthorhombique dite orthohexagonale dans laquelle \vec{a}' , \vec{b}' et \vec{c}' sont respectivement parallèles aux axes $[100]$, $[120]$ et $[001]$ de la maille hexagonale. Les paramètres des deux mailles sont reliés de la manière suivante : $a' = a$, $b' = a\sqrt{3}$ et $c' = c$.

4-2 - COMPOSE $TbGa_2$

4-2-1 - Mesures magnétiques

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées suivant les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille orthohexagonale sont reportés sur la figure 12. Au-dessus de 60 K, elles sont linéaires, leurs pentes sont égales et définissent un moment effectif de $9,6 \mu_B$ en bon accord avec celui de l'ion libre. Les températures de Curie sont très différentes et valent : $\theta_c = -98$ K, $\theta_b = -17$ K et $\theta_a = -11$ K. A plus basse température, les susceptibilités initiales mesurées selon \vec{a} et \vec{b} passent par un maximum à 20 K, température de Néel du composé. Au-dessous de 20 K, $TbGa_2$ présente un comportement antiferromagnétique. Les variations isothermes des aimantations mesurées en champs intenses selon les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont représentées sur la figure 13. Selon l'axe \vec{c} la susceptibilité est très faible ; sous 130 kOe, l'aimantation n'atteint que $1,6 \mu_B$ par formule. Selon les axes \vec{a} et \vec{b} , les variations sont similaires ; cependant, l'aimantation mesurée selon l'axe \vec{a} est toujours supérieure. Deux transitions en champ sont observées à 42 kOe et à 68,5 kOe selon l'axe \vec{a} , et à 41 kOe et à 63,5 kOe selon l'axe \vec{b} . Ces transitions, bien que moins importantes, sont présentes jusqu'à la température d'ordre (figure 14). A 4,2 K, sous 130 kOe, l'aimantation vaut respectivement $5,9 \mu_B$ et $5,0 \mu_B$ selon les axes \vec{a} et \vec{b} .

4-2-2 - Structure magnétique ⁽²⁴⁾

Afin de préciser la structure magnétique de ce composé, nous avons effectué des expériences de diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin et sur un monocristal. Les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés sur l'échantillon polycristallin à 300 K et à 4,2 K sont reportés sur la figure 15. La longueur d'onde des neutrons utilisés est de 1,11 Å. A 300 K, l'intensité des raies de diffraction s'interprète par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. Nous avons utilisé les longueurs de Fermi suivantes : $b_{Ga} = 0,72$ et $b_{Tb} = 0,76$ ⁽²⁹⁾. Nous avons obtenu un facteur de confiance $R = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum I_{cal}} = 6,3 \%$. Sur le tableau 2, nous avons comparé les intensités observées et calculées.

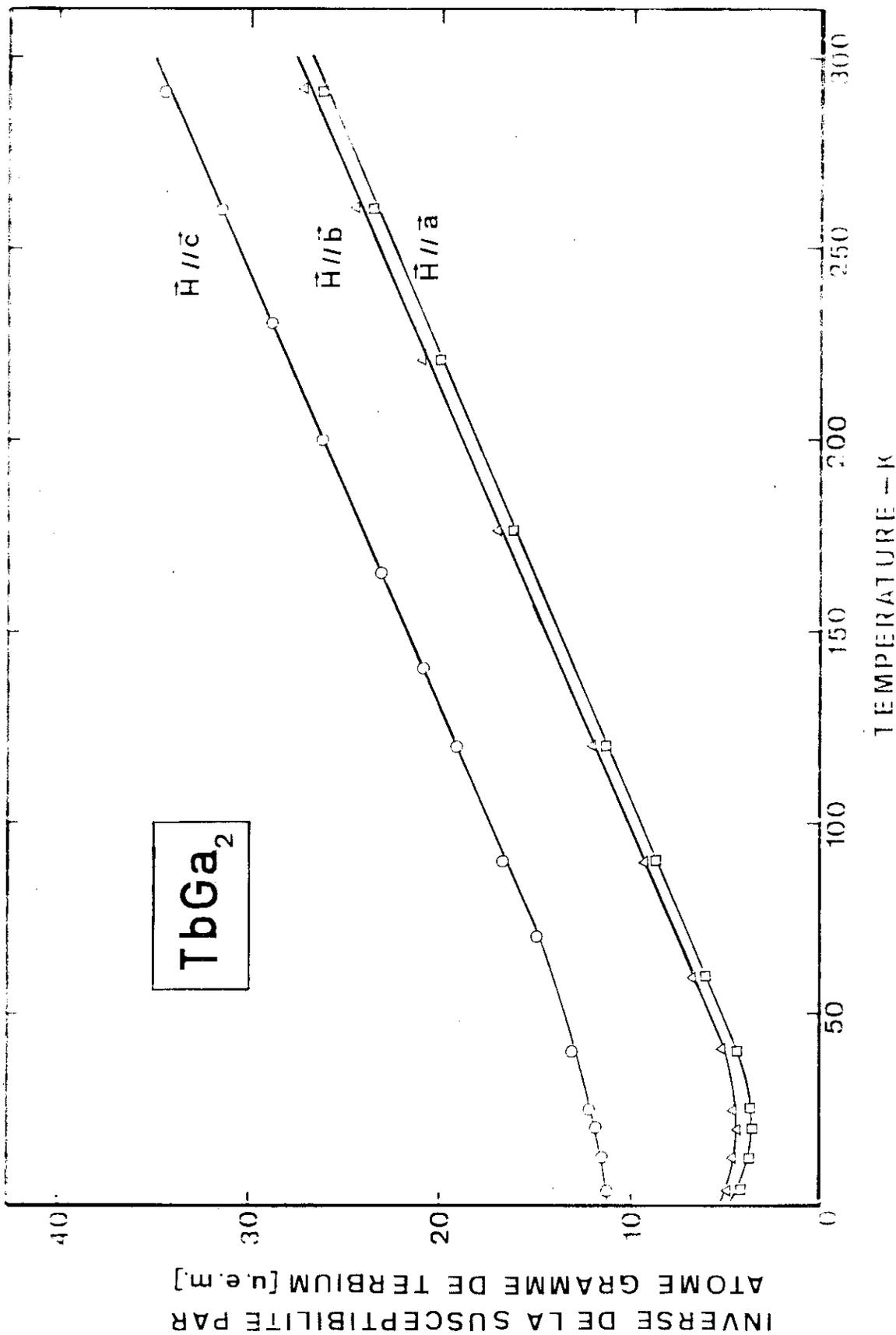
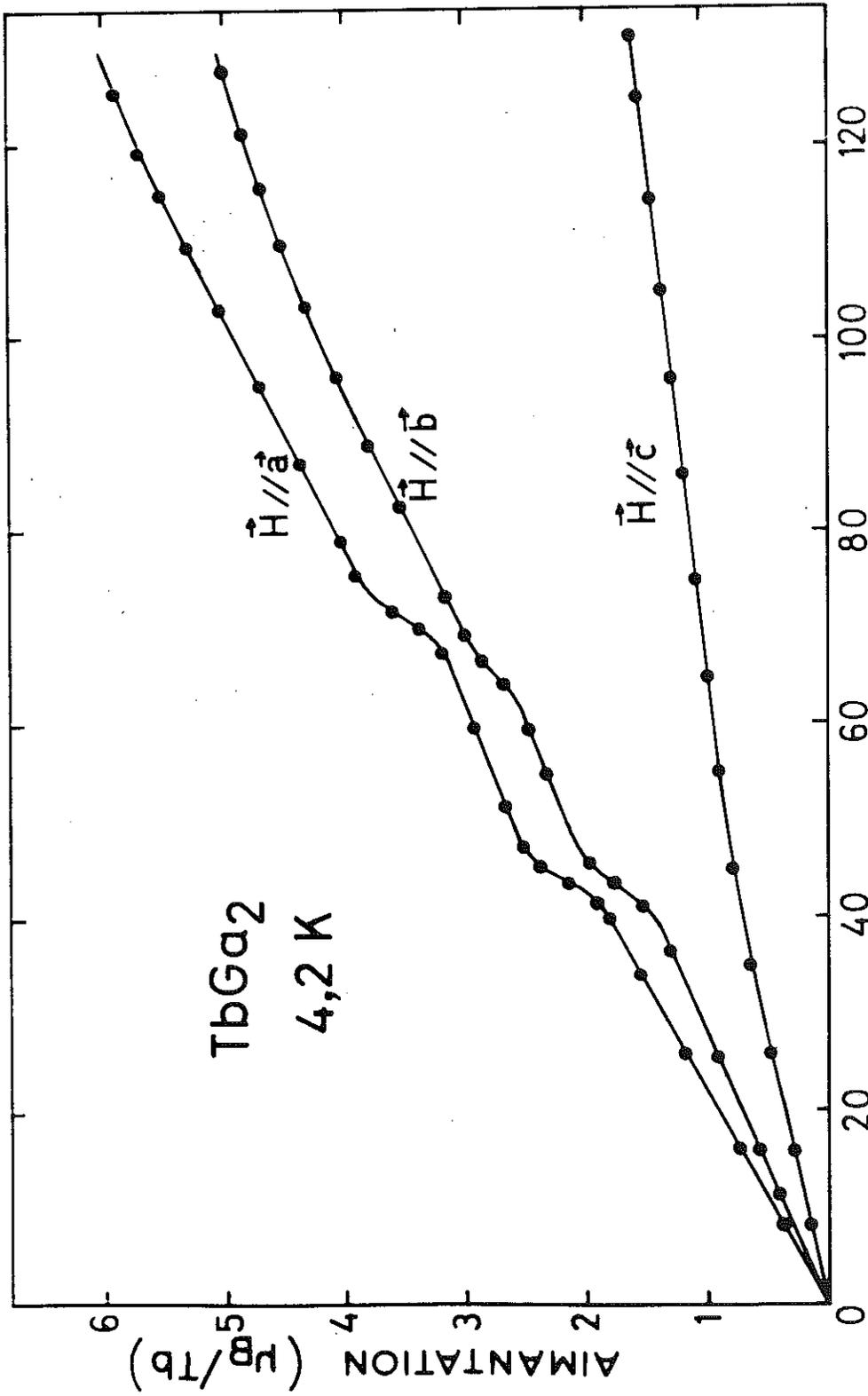


Figure 12 : Monocristal de TbGa₂ : variation thermique des inverses des susceptibilités magnétiques mesurées suivant les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille orthohexagonale.



CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE - KOe

Figure 13 : Monocristal de TbGa₂ : courbe d'aimantation à 4,2 K suivant les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille orthohexagonale.

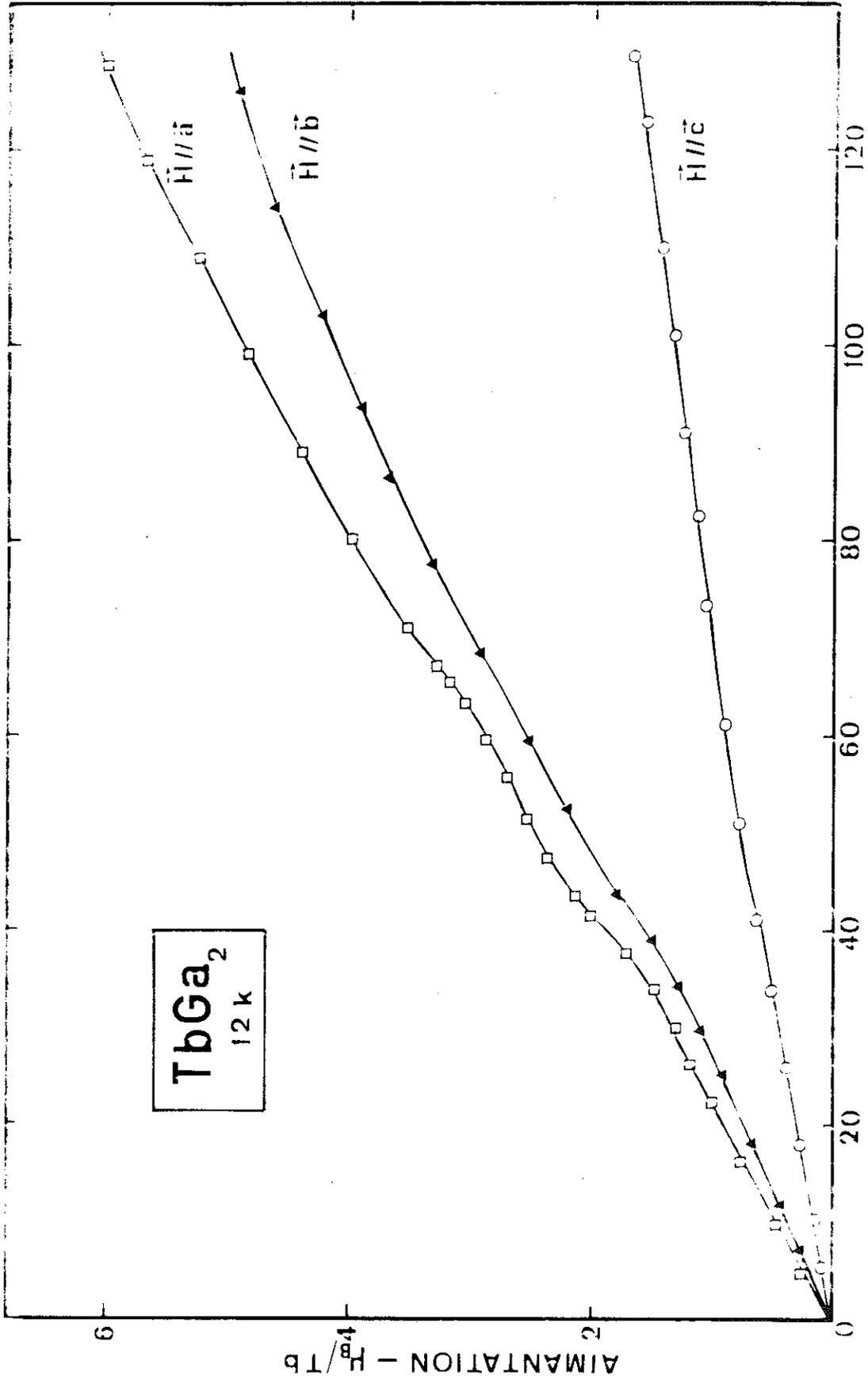


Figure 14 : Monocristal de TbGa₂ : courbe d'aimantation à 12 K suivant les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille orthohexagonale.

Sur le tableau 2, nous avons comparé les intensités observées et calculées. A 4,2 K, un grand nombre de raies supplémentaires apparaissent, qui ne peuvent être indexées à l'aide d'une maille simple multiple de la maille cristallographique. Nous avons recherché le réseau réciproque caractéristique de la structure magnétique en effectuant des expériences de diffraction neutronique sur le monocristal. Le vecteur de propagation alors obtenu est $\vec{\tau} = [1/3, 1/3, 0,189]$. Toutes les raies magnétiques du diagramme sont alors indexées à l'aide de ce vecteur. Aucune raie caractéristique de termes d'ordre supérieur ($2\vec{\tau}, 3\vec{\tau}, \dots$) n'a été observée.

Dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) la maille magnétique est trois fois plus grande que la maille chimique ; elle est incommensurable dans la direction \vec{c} . L'affinement des intensités a conduit à la structure magnétique suivante (figure 16). Les moments sont parallèles au plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} et sont divisés en 3 sous-réseaux. D'un sous-réseau à l'autre, l'aimantation est tournée de 120° . L'arrangement est anti-ferromagnétique "triangulaire". D'un plan à l'autre les moments des atomes correspondants tournent d'un angle de 68° constant et, en considérant l'ensemble des couches, le moment magnétique décrit une hélice autour de l'axe \vec{c} . Le moment magnétique des atomes de terbium est de $4,7 \pm 0,2 \mu_B$. Les intensités observées et calculées sont comparées sur le tableau 3 ; le facteur de confiance est $R = 5,5 \%$.

Dans $TbGa_2$, en raison de l'arrangement hélicoïdal observé, nombreux sont les moments qui ne sont pas parallèles à la direction de facile aimantation. La susceptibilité du monocristal étant maximum lorsque le champ est parallèle à \vec{a} , cet axe est de facile aimantation. C'est aussi pour cette raison que dans le domaine paramagnétique la susceptibilité mesurée dans un champ de 130 kOe est élevée ; elle est bien supérieure à celle correspondant à la purification des niveaux de champ cristallin par le champ magnétique appliqué. En fait, le champ appliqué est insuffisant pour rendre les moments parallèles entre eux ; c'est-à-dire pour vaincre les fortes interactions d'échange négatives. En extrapolant la variation de l'aimantation observée entre les deux transitions on obtient une aimantation de $1,1 \mu_B/TbGa_2$ lorsque le champ est parallèle à \vec{a} , et $0,6 \mu_B/TbGa_2$ lorsque le champ est parallèle à \vec{b} . La première transition doit correspondre à un changement de l'arrangement des moments dans les couches. A la seconde transition, la structure magnétique n'est plus incommensurable avec le réseau cristallin, l'arrangement des moments devient identique dans toutes les couches.

T A B L E A U 2

TbGa₂ - 300 K

Intensités observées et calculées - $\lambda = 1,11 \text{ \AA}$

h k l (hexagonale)	θ	$I_{N,cal}$	$I_{N,obs}$
0 0 1	7,80	0,91	1,11
1 0 0	8,70	0,01	11,0
1 0 1	11,73	25,32	24,36
1 1 0	15,30	27,24	28,29
0 0 2	15,75	9,04	8,87
1 1 1	17,25	5,04	6,69
2 0 0	17,75	0,01	n.o.
1 0 2	18,25	0,01	n.o.
2 0 1	19,45	23,76	21,99

R = 6,3 %.

T A B L E A U 3

Monocristal de $TbGa_2$ - 4,2 K

Intensités magnétiques observées et calculées - $\lambda = 1,11 \text{ \AA}$

h k l (hexagonale)	θ	$I_{M,cal}$	$I_{M,obs}$
$(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)^{\pm}$	5,25	4,76	4,37
$(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 1)^{-}$	8,05	6,17	5,75
$(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)^{\pm}$	10,25	3,56	3,57
$(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 1)^{+}$	10,65	6,04	5,71
$(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 1)^{-}$	12,05	4,01	3,86
$(\frac{4}{3} \frac{1}{3} 0)^{\pm}$	13,50	5,72	5,40
$(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 1)^{+}$	13,90	4,01	4,11
$(\frac{4}{3} \frac{1}{3} 1)^{-}$	14,90	6,09	6,33
$(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 2)^{-}$	15,25	4,72	4,87
$(\frac{4}{3} \frac{1}{3} 1)^{+}$	16,45	6,00	6,20
$(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 2)^{-}$	17,60	3,44	3,58
$(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 2)^{+}$	18,10	3,79	4,02
$(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 2)^{+}$	20,25	2,92	3,12

R = 5,5 %

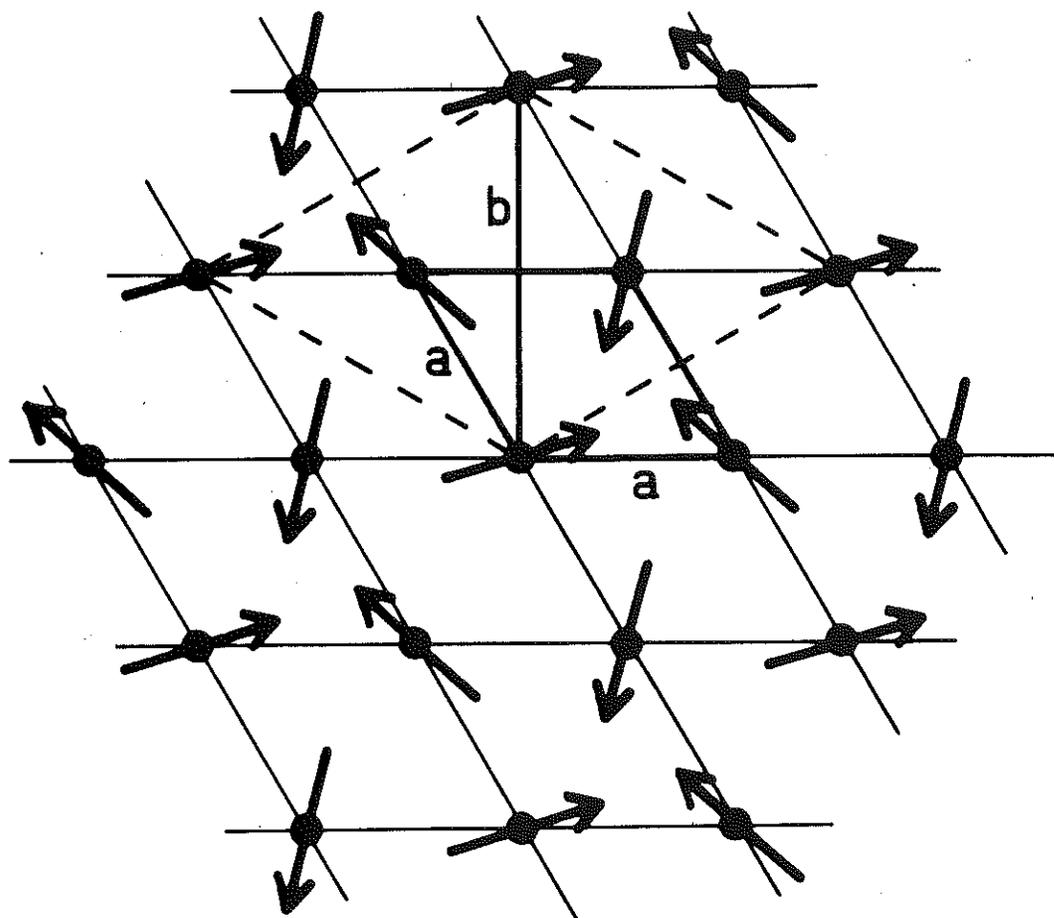


Figure 16 : Structure magnétique de TbGa₂ : la figure représente l'arrangement des moments dans un plan perpendiculaire à \vec{c} ; d'un plan à l'autre, les moments tournent de 68°.

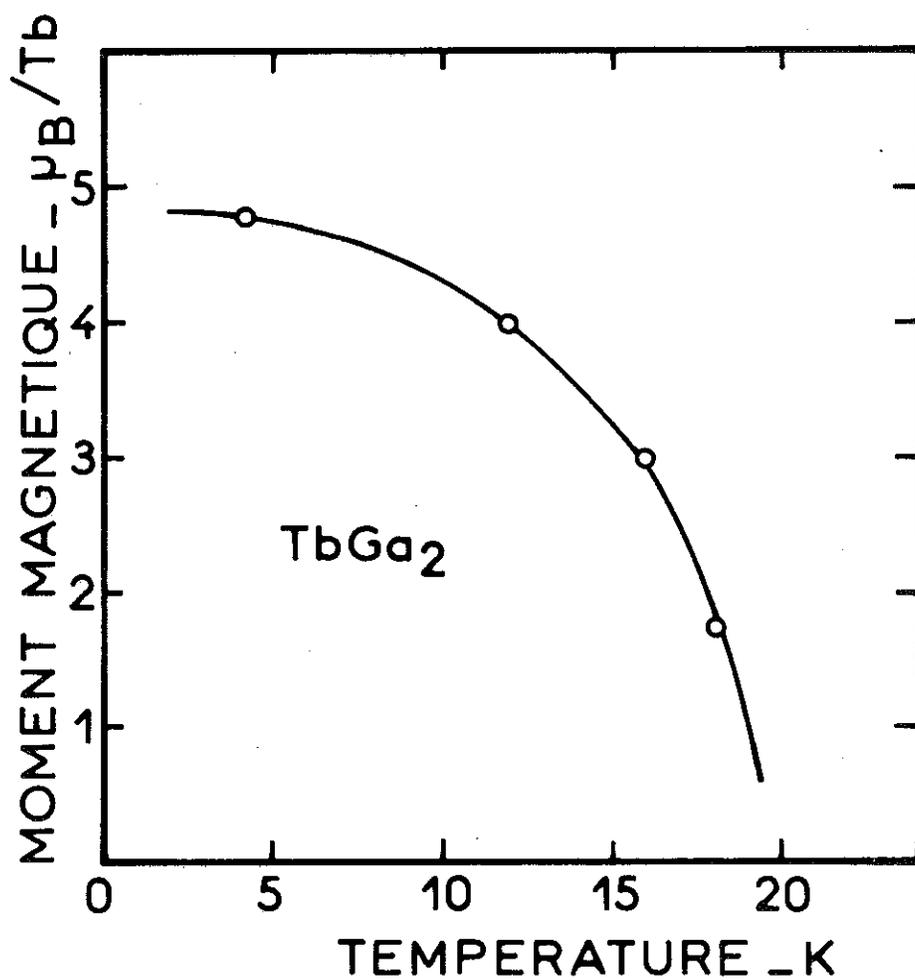


Figure 17 : TbGa₂ : variation thermique du moment magnétique des atomes de terbium déduite des expériences de diffraction neutronique.

4-2-3 - Influence de la température sur la structure magnétique de TbGa₂

En vue d'étudier l'évolution de la structure magnétique du composé TbGa₂ nous avons enregistré à l'aide d'un cryostat à température variable, des diagrammes de diffraction neutronique à 12 K, 16 K, 18 K et 22 K. A toutes les températures inférieures à la température de Néel (20 K), les diagrammes sont caractéristiques de la même structure magnétique. En particulier, dans les limites de la précision expérimentale, aucune variation thermique du pas de l'hélice n'a été enregistrée. La variation du moment du terbium est reportée sur la figure 17.

4-3 - COMPOSE ErGa₂

4-3-1 - Mesures magnétiques

Au-dessous de 20 K, la susceptibilité du composé ErGa₂ mesuré sur un échantillon polycristallin suit une loi de Curie-Weiss (figure 18). Le moment effectif déduit de la constante de Curie est de $9,8 \pm 0,2 \mu_B$, en bon accord avec celui calculé pour l'erbium considéré comme un ion libre trivalent. A plus basse température, la susceptibilité passe par un maximum à 8 K, température de Néel du composé. Sur la figure 19, nous avons reporté la variation de l'aimantation en fonction du champ mesurée à 4,2 K. En champ faible, la variation est linéaire, comportement caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique. En champ croissant, on observe successivement deux transitions l'une vers 5,5 kOe, l'autre vers 20 kOe qui ne présentent aucune hystérésis en champ. Dans un champ de 120 kOe, l'aimantation par atome d'erbium a pour valeur $6,3 \mu_B$.

4-3-2 - Structure magnétique

Afin de préciser la structure magnétique de ErGa₂ nous avons enregistré des diagrammes de diffraction neutronique à 4,2 K et 77 K (figure 20). A 77 K l'intensité des raies s'interprètent par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. Le facteur de confiance obtenu en prenant $b_{Er} = 0,79$ et $b_{Ga} = 0,72^{(29)}$ est de 2,3 % (tableau 4).

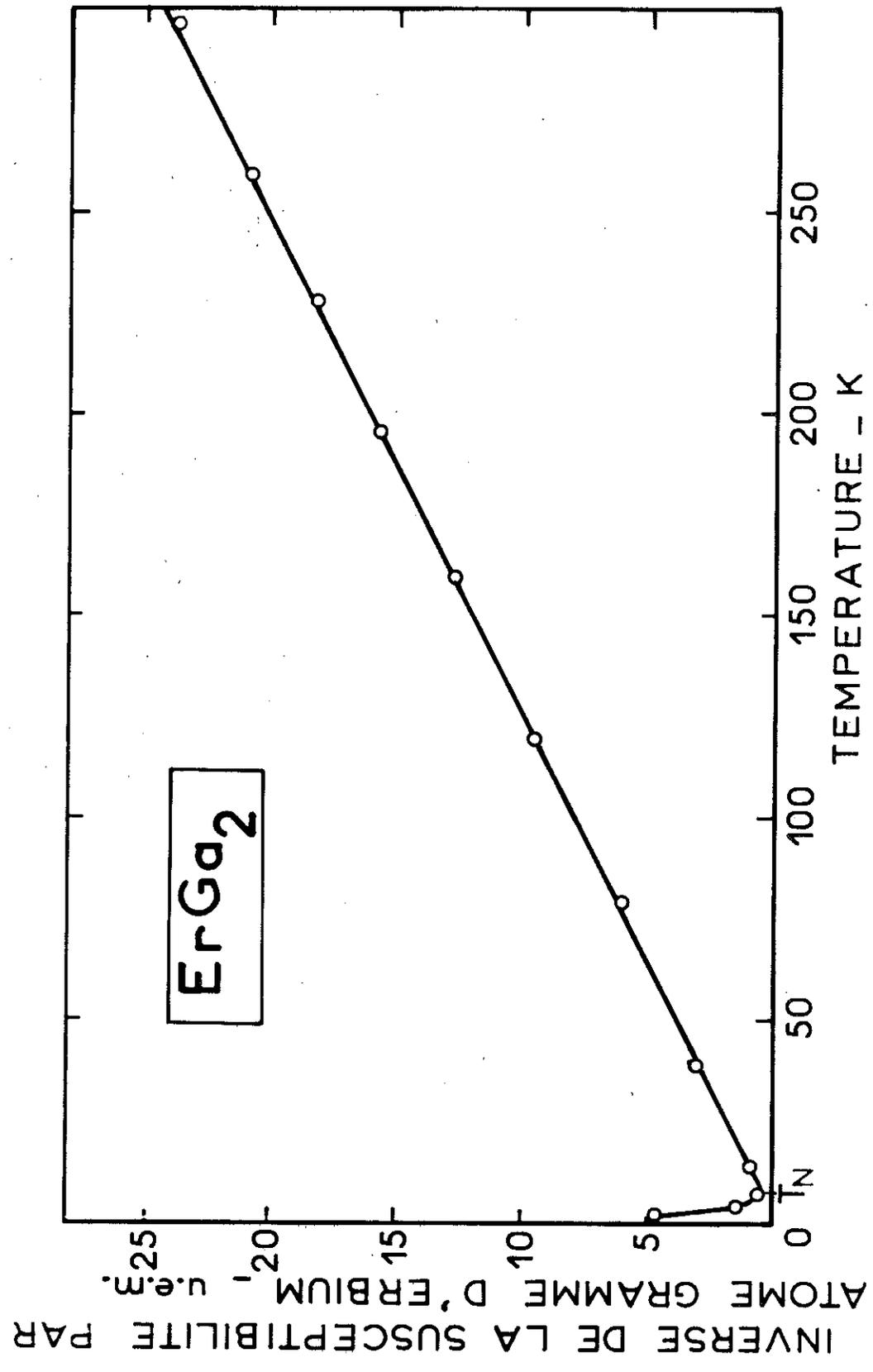


Figure 18 : ErGa₂ : variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique mesurée sur un échantillon polycristallin.

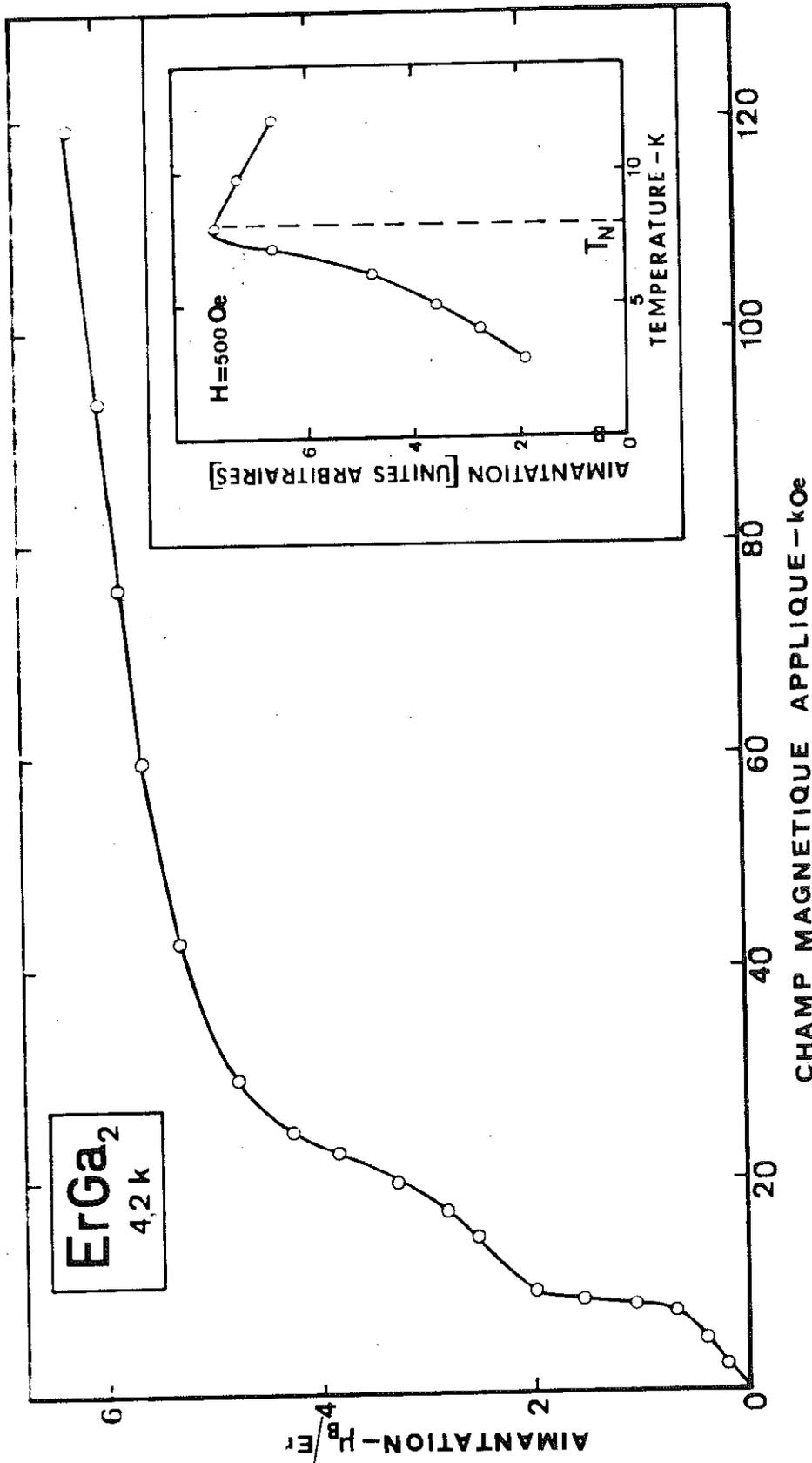


Figure 19 : ErGa₂ : Courbe de première aimantation mesurée à 4,2 K. L'encart représente la variation thermique de l'aimantation mesurée en champ faible à basse température.

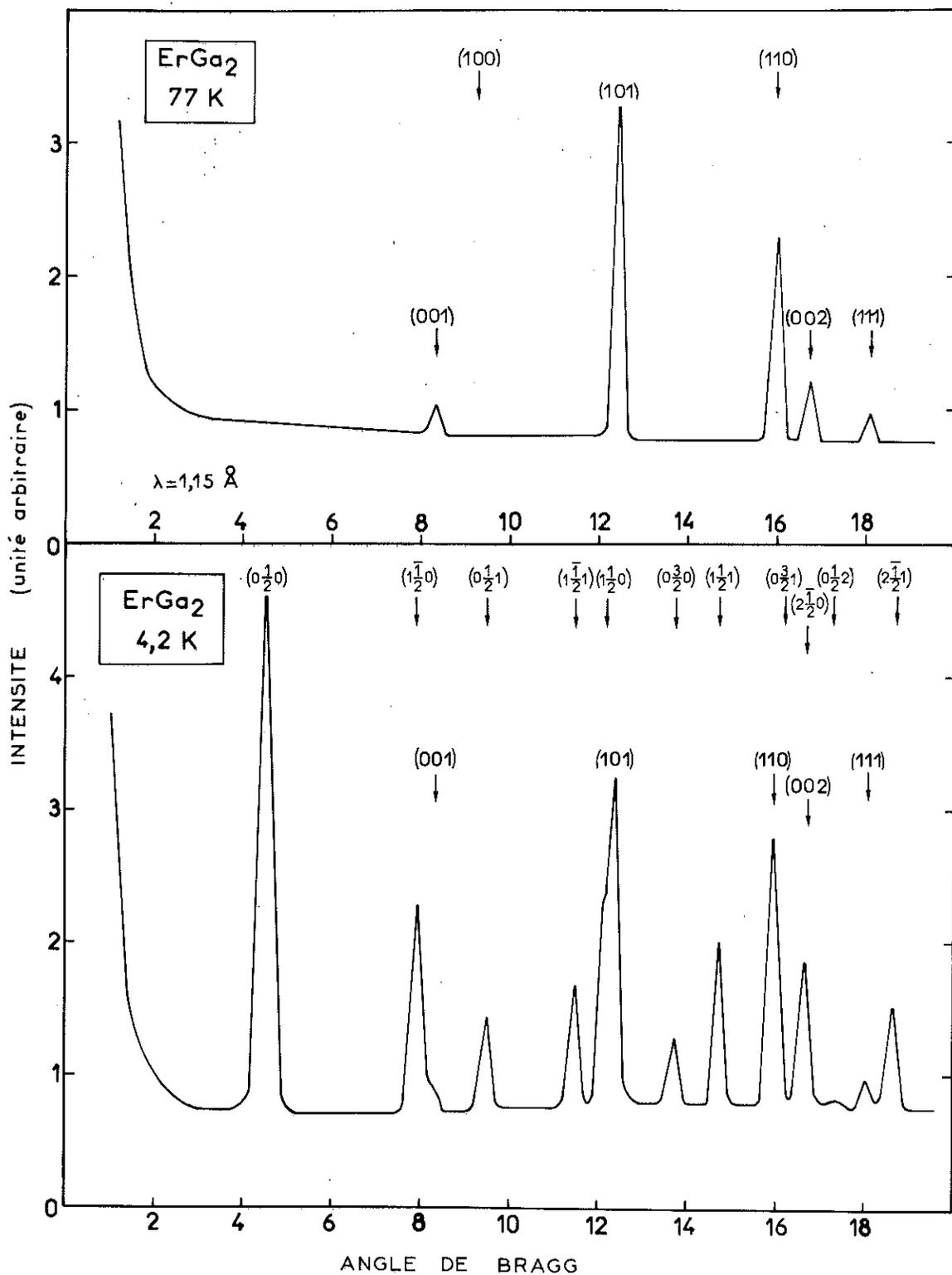


Figure 20 : ErGa_2 : diagramme de diffraction neutronique enregistré à 4,2 K et 77 K.

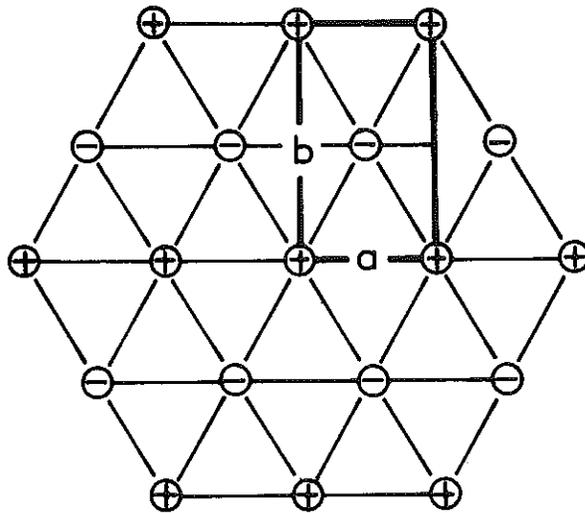
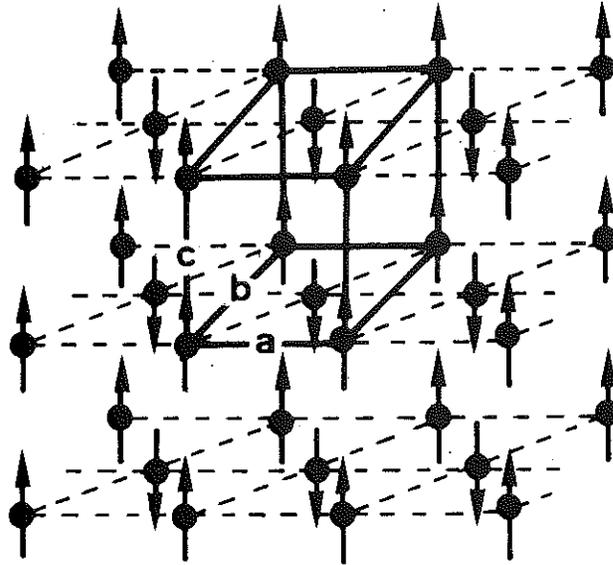


Figure 21 : Structure magnétique de ErGa_2 .

T A B L E A U 4

ErGa₂ - Intensités observées et calculées - $\lambda = 1,15 \text{ \AA}$

$k \ h \ l$ (orthohexagonale) $h+k=2n$	$h \ k \ l$ (hexagonale)	θ	$I_{N,cal}$	$I_{N,obs}$
0 0 1	0 0 1	8,35	0,84	1,14
1 1 0	1 0 0	9,25	0,03	n.o.
1 1 1	1 0 1	12,45	27,12	26,81
1 3 0	1 1 0	16,00	29,50	29,42
0 0 2	0 0 2	16,75	9,82	9,37
1 3 1	1 1 1	18,10	5,04	5,58

T = 77 K

R = 2,3 %

T A B L E A U 5

ErGa₂ - Intensités observées et calculées - $\lambda = 1,15 \text{ \AA}$

$h \ k \ l$ (orthohexagonale) $h+k=2n+1$	$h \ k \ l$ (hexagonale)	θ	$I_{M,cal}$	$I_{M,obs}$
0 1 0	0 $\frac{1}{2}$ 0	4,50	9,8	8,8
1 0 0	1 $-\frac{1}{2}$ 0	7,90	8,8	8,6
0 1 1	0 $\frac{1}{2}$ 1	9,50	8,4	6,0
1 0 1	1 $-\frac{1}{2}$ 1	11,50	7,7	8,4
1 2 0	1 $\frac{1}{2}$ 0	12,20	14,4	14,3
0 3 0	0 $\frac{3}{2}$ 0	13,75	7,0	6,6
1 2 1	1 $\frac{1}{2}$ 1	14,75	21,5	20,0
0 3 1	0 $\frac{3}{2}$ 1	16,20	10,9	13,3
2 1 0	2 $-\frac{1}{2}$ 0	16,70	11,6	12,8
0 1 2	0 $\frac{1}{2}$ 2	17,30	2,2	2,2
2 1 1	2 $-\frac{1}{2}$ 1	18,70	16,6	18,0

T = 4,2 K

R = 9,4 %

A 4,2 K, à côté des raies nucléaires, apparaissent des raies de surstructure qui s'indexent à l'aide du vecteur de propagation $\vec{\tau} = [0, 1/2, 0]$ de la maille hexagonale. Dans la maille double orthorhombique les raies magnétiques sont telles que $h+k = 2n+1$. La maille orthorhombique, qui est une maille double cristallographique, est maille simple de la structure magnétique. Toujours dans la maille orthorhombique, les atomes en (0, 0, 0) sont antiparallèles aux atomes en (1/2, 1/2, 0). Les atomes d'erbium sont donc divisés en deux sous-réseaux couplés antiparallèlement. la raie $(0\frac{1}{2}2)$ étant faible, les moments doivent être parallèles à l'axe \vec{c} . En utilisant le facteur de forme de l'erbium donné par Blume et al⁽²⁵⁾ l'affinement des intensités diffractées a conduit à une valeur de $8,4 \pm 0,2 \mu_B$ sur les atomes d'erbium. Sur le tableau 5, nous avons comparé les intensités observées et calculées ; le facteur de confiance est de 9,4 %. Sur la figure 21 nous avons représenté la structure magnétique de ErGa_2 ; cette structure appartient au groupe d'espace magnétique Pm'm'm. La maille magnétique est la même que celle de DyGa_2 et HoGa_2 ; seule la direction des moments est différente (tableau 6).

L'interprétation des mesures d'aimantation de ErGa_2 est délicate car les mesures ont été effectuées sur des échantillons polycristallins. En particulier, les deux transitions observées peuvent résulter de l'application du champ sur des grains d'orientation différente.

4-4 - DISCUSSION

Comme dans la plupart des composés intermétalliques à base de terres rares, les propriétés magnétiques particulières des composés TGa_2 résultent des effets combinés du champ cristallin et d'interactions d'échange indirectes.

Effets du champ cristallin

L'Hamiltonien perturbateur de champ cristallin agissant sur le multiplet fondamental des ions T^{3+} s'écrit⁽²⁶⁾ :

$$\mathcal{H}_c = \alpha V_2^0 0_2^0 + \beta V_4^0 0_4^0 + \gamma V_6^0 0_6^0 + \gamma' V_6^6 0_6^6$$

où les différentes quantités utilisées sont définies dans le chapitre 3. Cette perturbation est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline ; elle agit tant sur la direction des moments magnétiques que sur leur valeur. Le terme d'ordre deux, généralement prépondérant, impose aux moments d'être soit parallèles ($\alpha V_2^0 < 0$) soit perpendiculaires à l'axe \vec{c} ($\alpha V_2^0 > 0$). Le terme $\gamma V_6^6 0_6^6$, plus faible, est à l'origine de l'anisotropie

dans le plan de base. $\gamma V_6^0 > 0$ favorise l'axe \vec{b} ; l'axe \vec{a} est de facile aimantation dans le cas contraire. L'influence des deux autres termes (βV_4^0 et γV_6^0) est plus complexe ; ils peuvent en particulier conduire à une forte réduction du moment et favoriser une direction des moments intermédiaire entre l'axe \vec{c} et le plan de base.

Boutron⁽²⁷⁾ a exprimé analytiquement la susceptibilité paramagnétique des composés hexagonaux. Il a obtenu :

$$\frac{1}{\chi_{//}} = \frac{1}{C} \left[T + \frac{2J(J+1)}{3R} n + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5K} \alpha V_2^0 \right] + O\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{1}{C} \left[T + \frac{2J(J+1)}{3R} n - \frac{(2J-1)(2J+3)}{10K} \alpha V_2^0 \right] + O\left(\frac{1}{T}\right)$$

Lorsque la température est suffisamment élevée, les variations des inverses des susceptibilités mesurées selon l'axe \vec{c} et dans le plan de base sont linéaires avec une pente identique. Elles conduisent à des températures de Curie différentes telles que :

$$\theta_{p\perp} - \theta_{p//} = \frac{3(2J-1)(2J+3)}{10K} (\alpha V_2^0)$$

Ainsi, l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique est une mesure directe du terme d'ordre deux de champ cristallin.

Dans les composés étudiés, la décomposition totale du multiplet fondamental par le champ cristallin peut atteindre plusieurs centaines de Kelvins. Dans ce cas, le calcul numérique montre qu'il convient de tenir compte des termes en $1/T$ pour interpréter la variation des inverses des susceptibilités lorsqu'elles sont mesurées en dessous de la température ambiante. Bien que ces termes fassent intervenir tous les coefficients de champ cristallin les variations observées suivent pratiquement une loi de Curie-Weiss au-dessus de 150 K. Les différences entre les températures de Curie paramagnétiques conduisent alors à une bonne estimation du terme V_2^0 . En prenant : $\Delta\theta_p = \frac{1}{2} (\theta_a + \theta_b) - \theta_c = -84$ K, nous avons obtenu $V_2^0 = -1,7$ K. En conséquence, les moments doivent être perpendiculaires à l'axe \vec{c} .

Sur le tableau 6, nous avons comparé les directions des moments observées dans les composés $TbGa_2$, $DyGa_2$, $HoGa_2$ et $ErGa_2$. Les différents axes de facile aimantation observés sont en accord avec les signes des coefficients α et γ de chacune des terres rares.

T A B L E A U 6

Direction des moments magnétiques et signe des coefficients de champ cristallin d'ordre deux et six pour différents composés TGa_2

Composé	direction des moments	α	αV_2^0	γ	γV_6^0
$TbGa_2$	$\vec{a} \perp \vec{c}$ axe facile	-	+	-	-
$DyGa_2$	$\parallel \vec{b}$	-	+	+	+
$HoGa_2$	$\parallel \vec{a}$	-	+	-	-
$ErGa_2$	$\parallel \vec{c}$	+	-	+	+

Pour $TbGa_2$, la valeur de V_2^0 observée est en accord avec celle donnée dans un modèle de charges ponctuelles, en considérant une charge nulle sur le gallium et une charge $+3e$ sur le terbium. Un coefficient d'écrantage de 0,5 est utilisé. La forte réduction du moment du terbium observée provient des effets des termes V_4^0 et V_6^0 car le terme d'ordre deux V_2^0 ne conduit à aucune réduction.

Effets des interactions d'échange

La stabilité des structures de $TbGa_2$ et de $ErGa_2$ peut être discutée en considérant séparément les interactions à l'intérieur des couches et celles entre couches. Bertaut⁽²⁸⁾, en utilisant la "méthode directe", a étudié les configurations magnétiques possibles pour un réseau plan hexagonal et en considérant des moments magnétiques coplanaires. Soient J_1 et J_2 les intégrales d'échange dans une même couche entre atomes premiers et seconds voisins. L'étude de l'énergie d'échange du système en fonction de J_1 et J_2 montre que quatre configurations magné-

tiques sont stables, dont la structure triangulaire de type $TbGa_2$ et la structure antiferromagnétique de type $DyGa_2$. Nous reportons sur la figure 22 le diagramme établi par Bertaut, précisant dans l'espace J_1, J_2 le domaine de stabilité des quatre structures. L'arrangement triangulaire a la même énergie que l'arrangement antiferromagnétique lorsque $J_1 = 8J_2$ et $J_1 < 0$. Dans les composés $TbGa_2$, $DyGa_2$ et $HoGa_2$, ces deux types d'arrangements étant observés, on peut penser que la condition précédente est pratiquement satisfaite. Pour $ErGa_2$, les moments sont suivant l'axe \vec{c} et l'étude de la stabilité de la structure observée ne peut être faite sans tenir compte de la forte anisotropie qui doit limiter le nombre de configurations possibles.

La stabilité de l'arrangement hélicoïdal résulte d'une compétition entre des interactions positives entre couches premières voisines et négatives entre couches secondes voisines. Dans $TbGa_2$ ces interactions négatives sont plus importantes que dans les autres composés.

Dans le modèle d'électrons libres (R.K.K.Y.) caractérisant les interactions dans ce type de composés, nous avons calculé la variation de l'énergie des configurations antiferromagnétiques et triangulaires en fonction du vecteur d'onde au niveau de Fermi. L'énergie d'une configuration caractérisée par le vecteur de propagation $\vec{\tau}$ est proportionnelle à la somme :

$$E_{\vec{\tau}} \sim - \sum_{i \neq 0} K_F^3 V F(2K_F V^{1/3} R_{oi}) \exp[2\pi i \vec{\tau} \cdot \vec{R}_{oi}]$$

\vec{R}_{oi} est la position du ième atome en unité des paramètres a, b et c ; V est le volume de la maille cristallographique.

Sur la figure 23, nous avons porté les énergies des configurations $\vec{\tau} = (0, 1/2, 0)$ et $\vec{\tau} = (1/3, 1/3, 0, 189)$ en fonction de la valeur du produit $K_F V^{1/3}$. Les sommations ont été effectuées sur un rayon de 40 Å. Dans l'hypothèse où la terre rare et le gallium donnent chacun une contribution de 3 électrons à la bande de conduction, on a $K_F V^{1/3} = 6,4$. En fait, les deux types de structures ont des énergies égales pour $K_F V^{1/3} = 5,7$. Un tel calcul ne peut conduire qu'à une estimation des énergies de chaque arrangement en raison des approximations faites. En prenant une interaction ponctuelle on néglige l'extension spatiale de la couche 4f, mais surtout on considère une surface de Fermi sphérique associée à des électrons s, ce qui ne peut être le cas dans la structure uniaxe des composés TGa_2 en raison des caractères p et d des électrons de conduction.

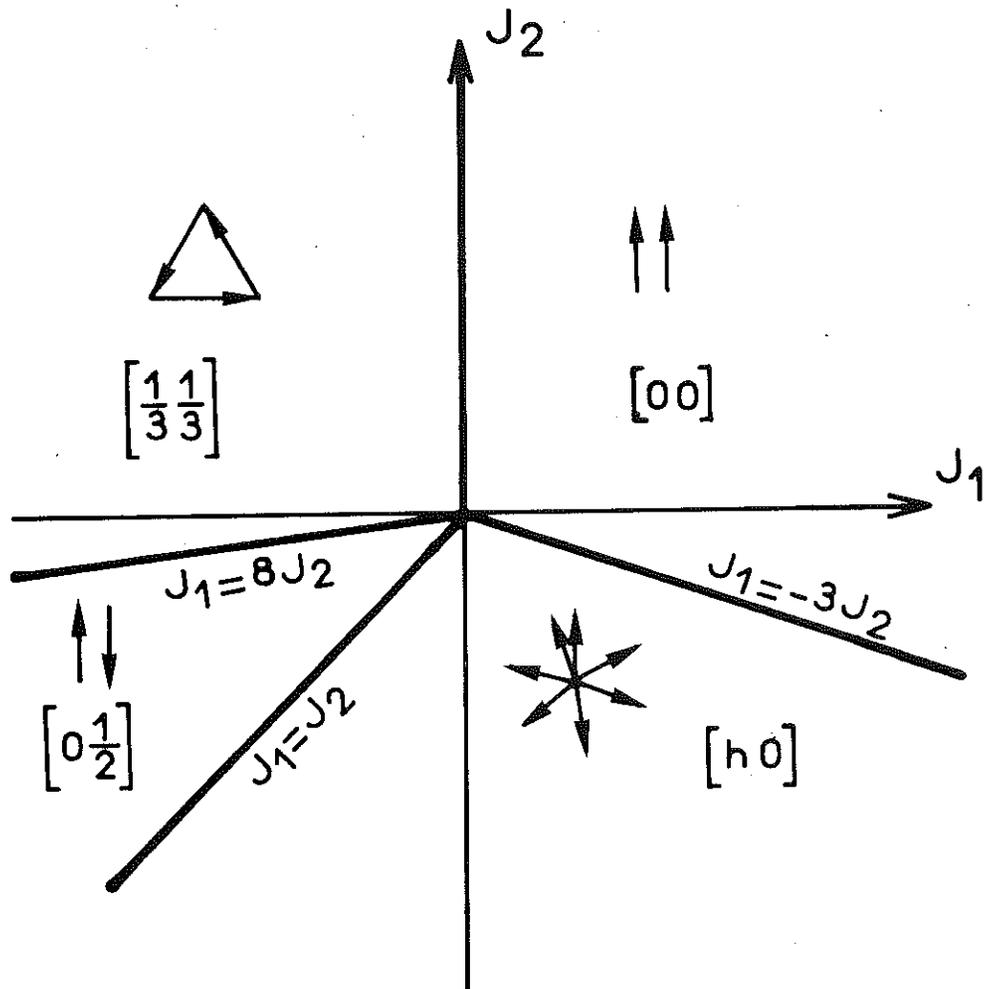


Figure 22 : Diagramme de stabilité des quatre structures magnétiques possibles pour un réseau plan hexagonal d'après Bertaut⁽²⁸⁾. Les nombres entre crochets désignent le vecteur de propagation dans le plan.

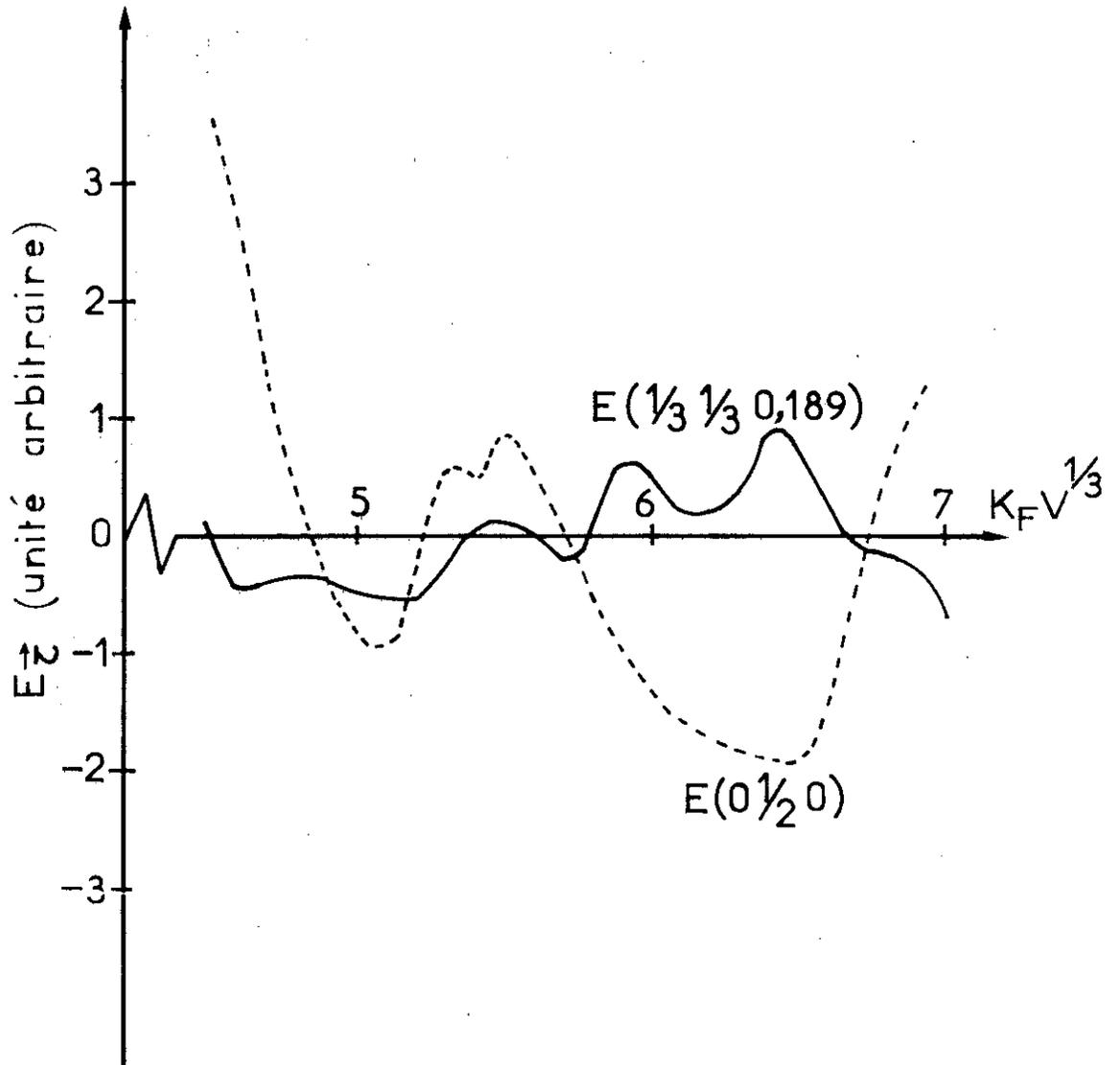


Figure 23 : Energie des configurations antiferromagnétiques et triangulaires rencontrée dans les composés TGa_2 en fonction du produit $K_F V^{1/3}$.

CHAPITRE 5

COMPOSÉS CeAl ET PrAl_R

5-1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les composés CeAl et PrAl_R (PrAl recuit) cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique Cmcm. La maille cristallographique, qui est double (face c centrée), comprend huit atomes de terres rares dans le site 8g et huit atomes d'aluminium dans les sites 4c et 4b. Les coordonnées des atomes et leur numérotation (atomes de terres rares uniquement) sont reportées sur le tableau 7.

Les valeurs de ces coordonnées sont les mêmes pour les deux composés et sont reportées sur le tableau 8. Les paramètres de maille des deux composés sont présentés sur le tableau 9.

La structure cristallographique (figure 24) peut être décrite à l'aide de chaînes d'aluminium et de prismes trigonaux constitués par six atomes de terres rares qui en occupent les sommets et trois atomes d'aluminium ; ces derniers sont disposés sur un plan médiateur du prisme et se projettent au centre des faces.

Bècle et Lemaire⁽⁸⁾ ont montré que l'on peut engendrer la structure du type CeAl à partir de la structure de DyAl par des glissements de couches atomiques parallèlement à l'axe \vec{a} de DyAl (figure 25).

T A B L E A U 7

Positions des atomes de terres rares et d'aluminium dans CeAl.
 Numérotation des atomes de terre rare.

Atome	Sites	Numéro	x	y	z
T	8g	1	x	y	1/4
		2	$x + 1/2$	$y + 1/2$	1/4
		3	\bar{x}	y	1/4
		4	$\bar{x} + 1/2$	$y + 1/2$	1/4
		5	x	\bar{y}	3/4
		6	$x + 1/2$	$\bar{y} + 1/2$	3/4
		7	\bar{x}	\bar{y}	3/4
		8	$\bar{x} + 1/2$	$\bar{y} + 1/2$	3/4
Al (1)	4c		0	y	1/4
			1/2	$y + 1/2$	1/4
			0	\bar{y}	3/4
			1/2	$\bar{y} + 1/2$	3/4
Al (2)	4b		0	1/2	0
			1/2	1	0
			0	1/2	1/2
			1/2	1	1/2

T A B L E A U 8

Coordonnées atomiques de la structure de CeAl

Atome	Site	x	y	z
T	8g	0,179	0,161	0,25
Al (1)	4c	0	0,790	0,25
Al (2)	4b	0	1/2	0

T A B L E A U 9

Paramètres des mailles des composés CeAl et PrAl_r.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)
CeAl	9,267	7,680	5,746
PrAl _r	9,146	7,625	5,698

5-2 - MESURES MAGNETIQUES

5-2-1 - CeAl

Au-dessus de 40 K la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité du composé CeAl est linéaire, elle définit une température de Curie paramagnétique $\theta_p = - 12$ K (figure 26). Le moment effectif déduit de la constante de Curie est de $2,4 \pm 0,2 \mu_B/\text{Ce}$; il est en bon accord avec la valeur de l'ion libre Ce³⁺ ($2,56 \mu_B$). En dessous de 40 K, cette variation n'est plus linéaire et passe par un minimum à 10 K, température de Néel du composé.

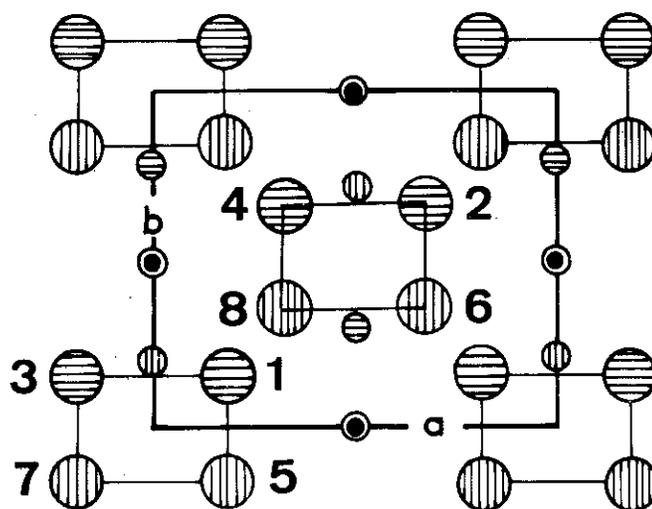
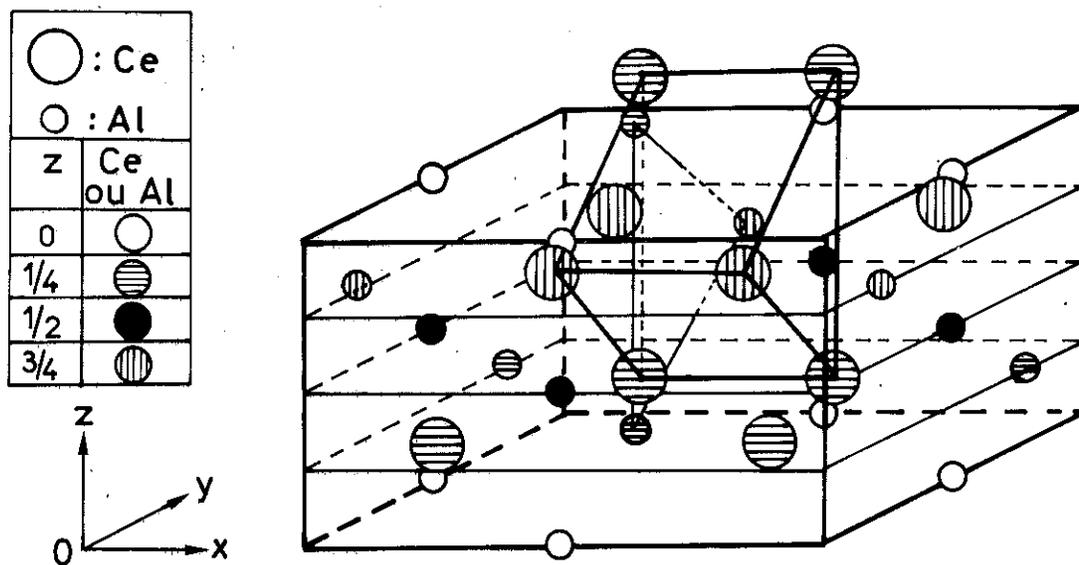
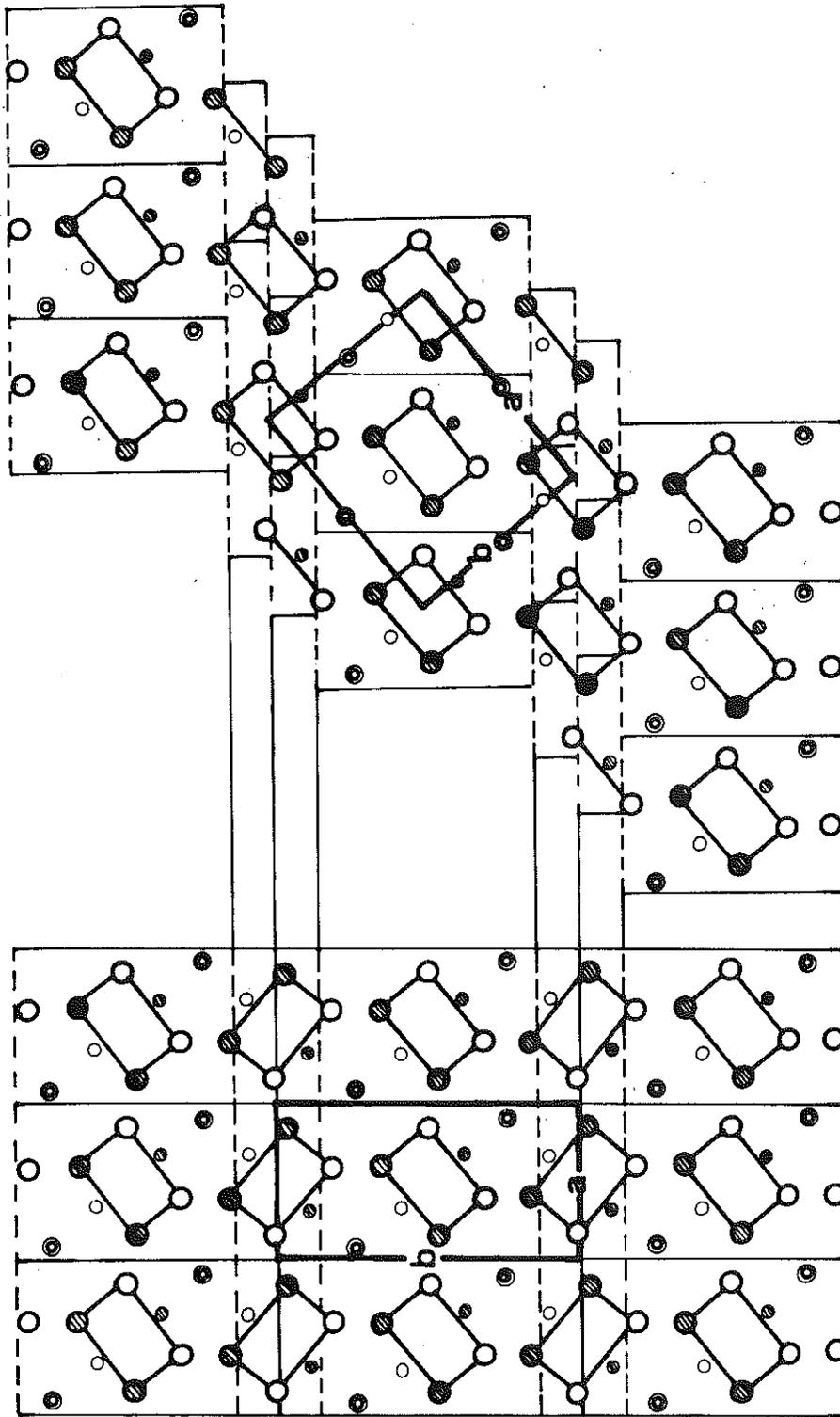


Figure 24 : Structure cristallographique des composés CeAl et PrAl_r.



CeAl

DyAl

Figure 25 : Relation géométrique entre les projections selon l'axe c des structures DyAl et CeAl. Les grands cercles représentent les atomes de terres rares, les petits ceux d'aluminium ; en cote 0,25 s'ils sont hachurés, en 0,75 s'ils sont blancs. Les deux cercles concentriques représentent deux atomes d'aluminium en cote 0 et 0,5.

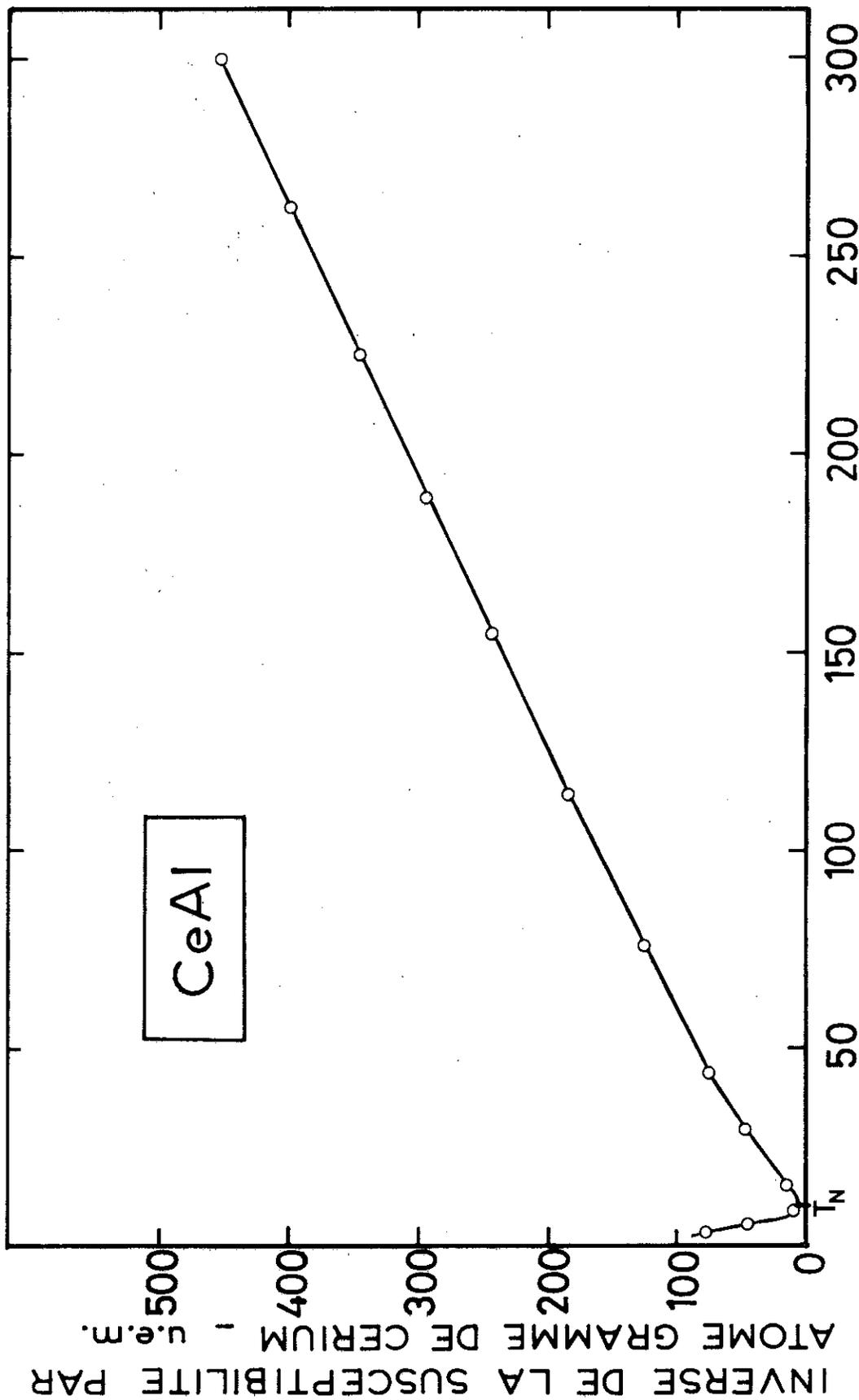


Figure 26 : CeAl : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique mesurée sur un échantillon polycristallin.

La variation de l'aimantation avec le champ mesurée à différentes températures est représentée sur la figure 27. A 4,2 K, l'aimantation, qui varie d'abord faiblement et linéairement avec le champ, présente successivement deux transitions respectivement à 5,5 et 14 kOe. En champs plus élevés, l'aimantation tend à se saturer ; cependant sous 150 kOe, l'aimantation ne vaut que $1,8 \mu_B/\text{Ce}$, valeur inférieure à celle de l'ion libre Ce^{3+} ($2,14 \mu_B/\text{Ce}$). En champ décroissant, la variation de l'aimantation ne présente aucune hystérésis. Un comportement identique est observé aux autres températures inférieures à la température de Néel.

5-2-2 - PrAl_r

Sur la figure 28, nous avons représenté la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité du composé PrAl_r . Au-dessus de 50 K, elle suit une loi de Curie-Weiss définissant un point de Curie paramagnétique $\theta_p = -4$ K, et un moment effectif de $3,4 \pm 0,2 \mu_B/\text{Pr}$, en bon accord avec la valeur calculée pour l'ion libre Pr^{3+} ($3,52 \mu_B$). En dessous de 50 K, cette variation n'est plus linéaire et passe par un minimum à la température d'ordre du composé ($T_N = 18$ K). La courbe de première aimantation mesurée à 4,2 K est représentée sur la figure 29 ; on observe comme pour le composé CeAl deux transitions en champ : l'une vers 21,5 kOe, l'autre aux environs de 72 kOe. Sous 150 kOe, l'aimantation qui tend à se saturer ne vaut que $1,25 \mu_B/\text{Pr}$, valeur très inférieure à celle de l'ion libre Pr^{3+} ($3,2 \mu_B/\text{Pr}$). En champ décroissant une légère hystérésis est observée. A toute température inférieure à la température de Néel un comportement identique a été observé (figure 30).

5-3 - STRUCTURES MAGNETIQUES

5-3-1 - CeAl

Afin de déterminer la structure magnétique de CeAl nous avons étudié ce composé par diffraction de neutrons non polarisés. Les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés sur un échantillon polycristallin à 77 K et 4,2 K sont reportés sur la figure 31. A 77 K l'intensité des raies de diffraction s'interprète par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. En particulier la règle d'extinction du groupe d'espace Cmcm dues à la translation du type $1/2, 1/2, 0$ est

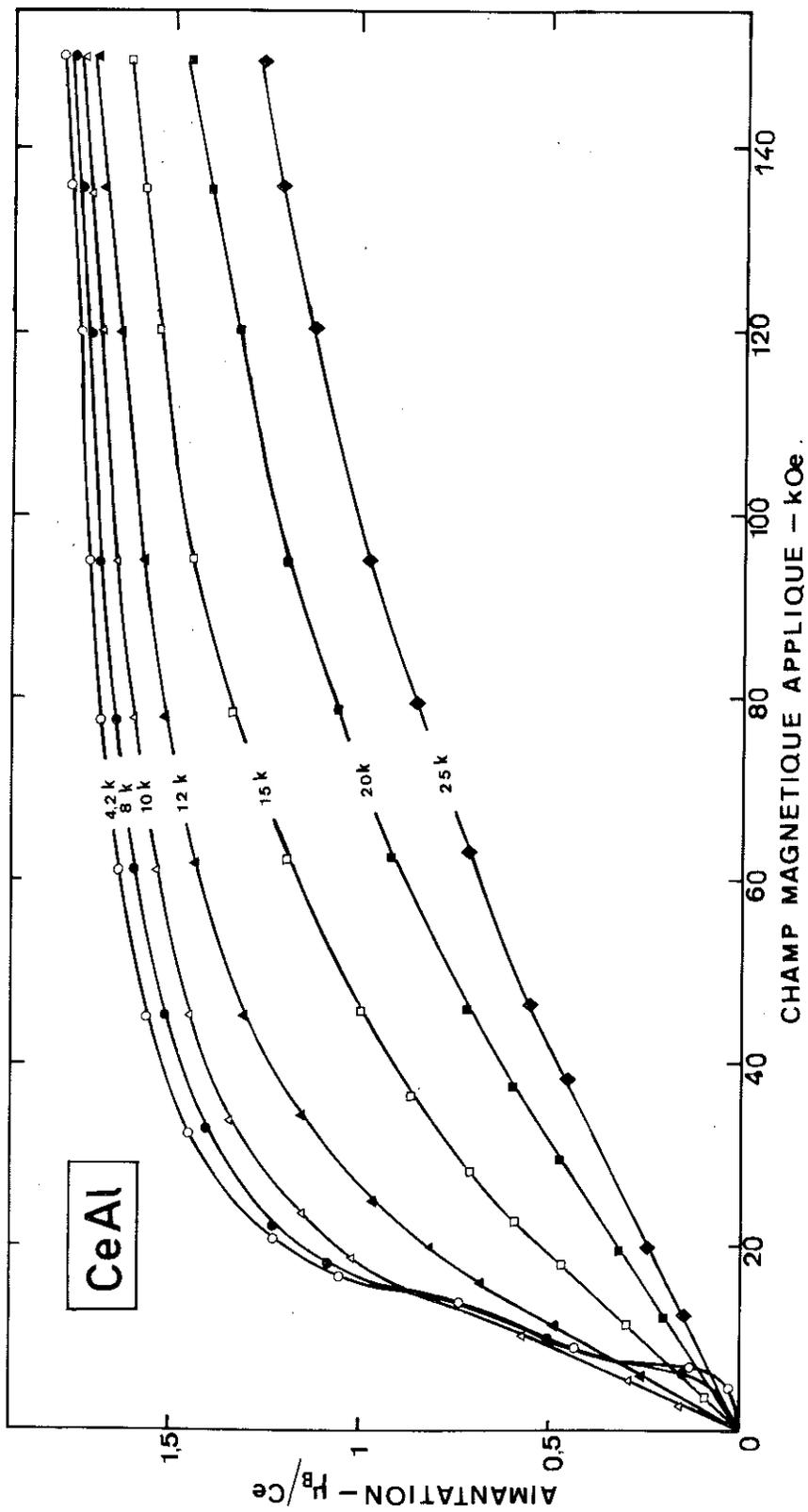


Figure 27 : CeAl : courbes de l'aimantation mesurée à différentes températures.

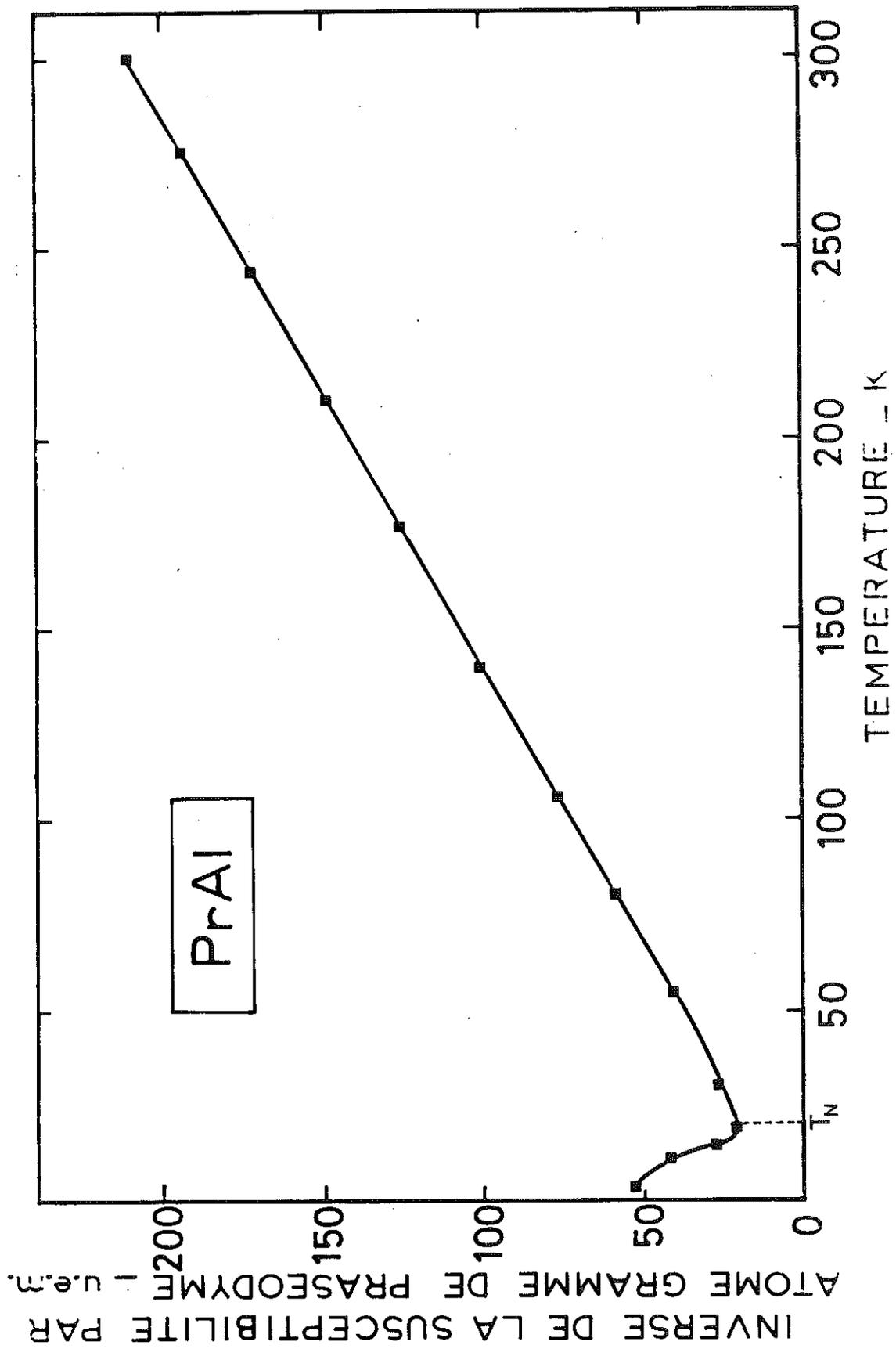


Figure 28 : PrAl_r : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique mesurée sur un échantillon polycristallin.

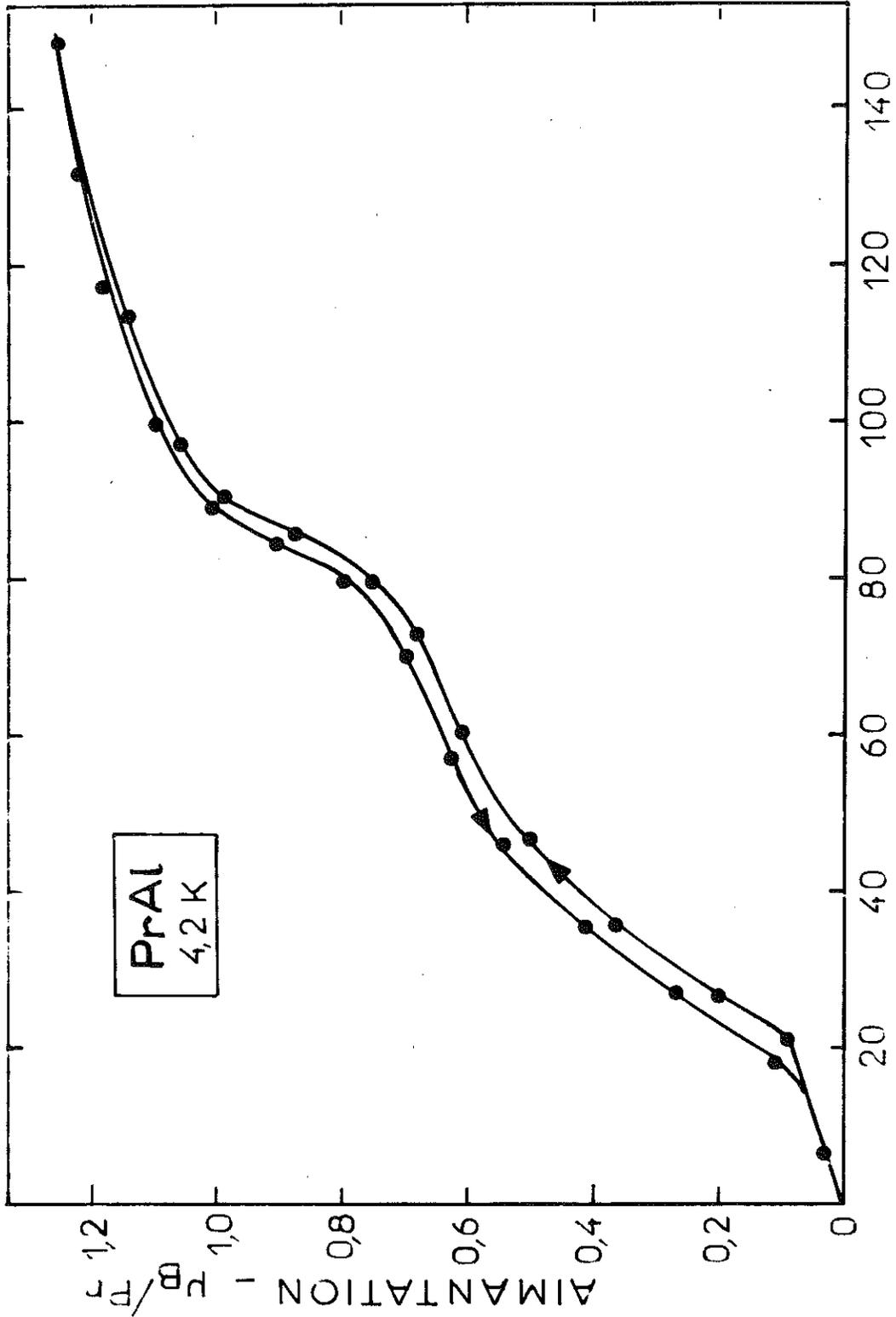
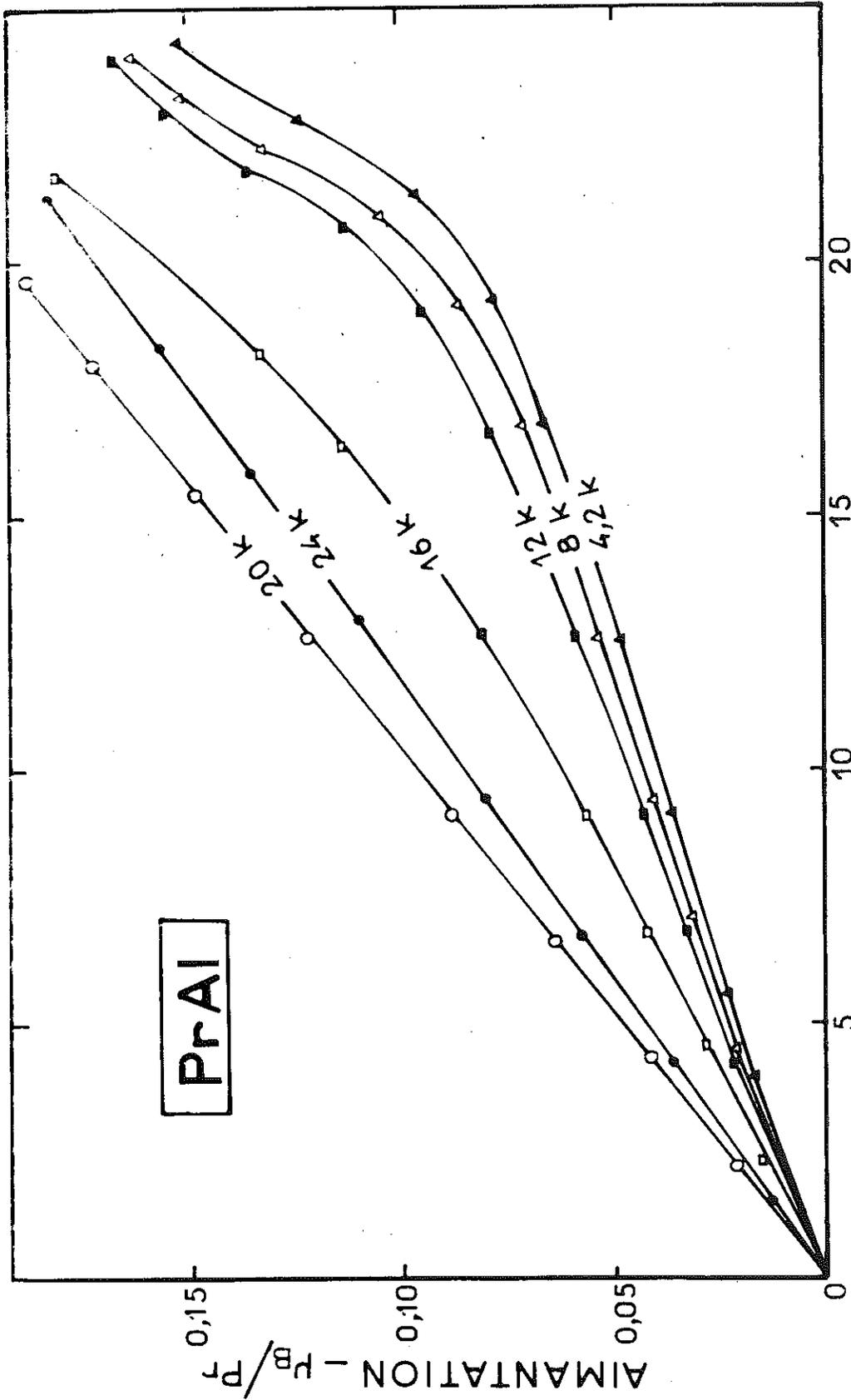


Figure 29 : PrAl_r : courbe de première aimantation à 4,2 K.



CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE - KOe

Figure 30 : PrAl_r : Courbes d'aimantation à différentes températures pour des champs inférieurs à 25 kOe.

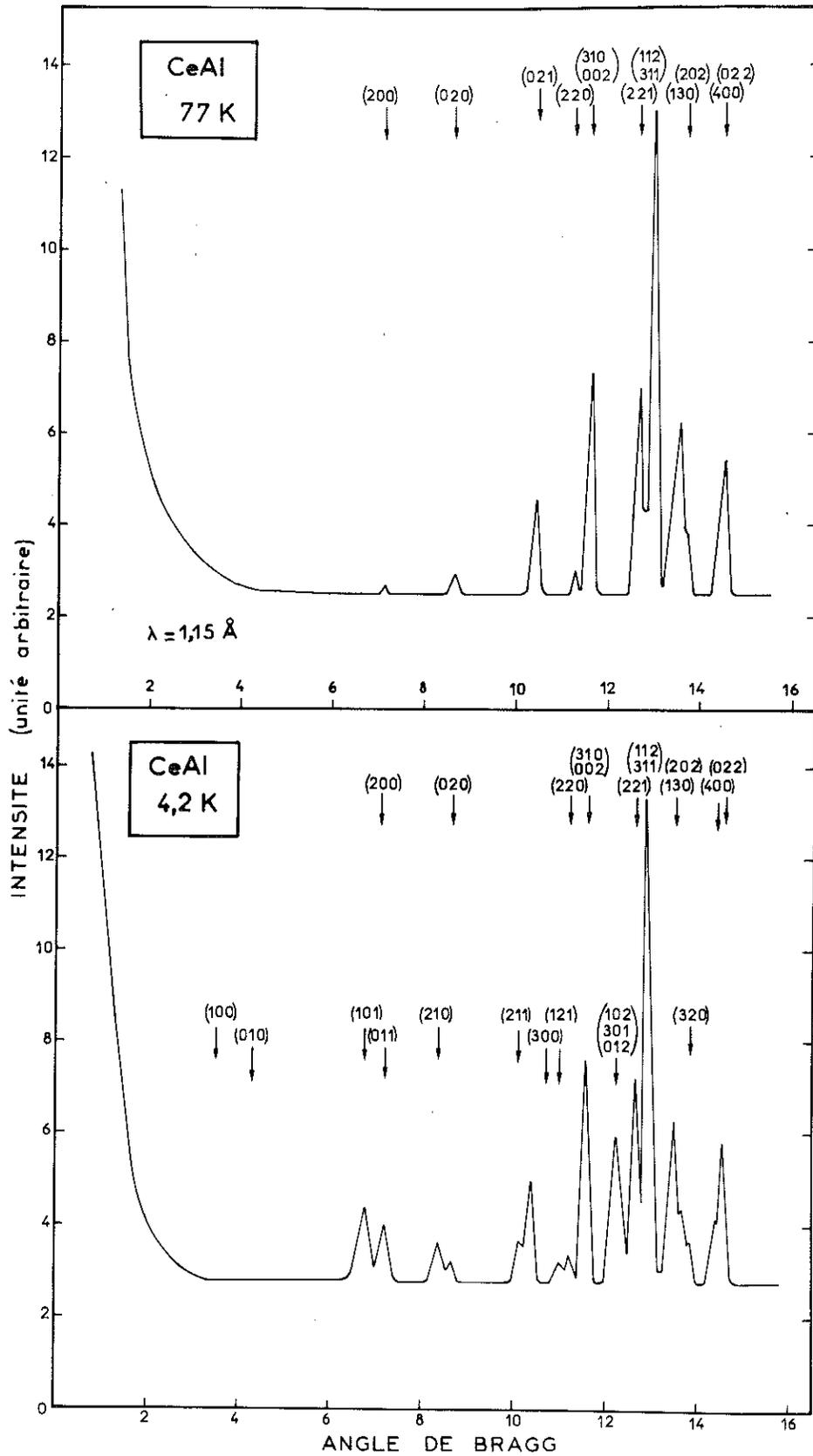


Figure 31 : CeAl : Diagrammes de diffraction neutronique à 4,2 K et 77 K.

respectée. En effet, les raies (hkl) pour lesquelles $h+k = 2n+1$ n'apparaissent pas. En utilisant les longueurs de Fermi données par G.E. Bacon⁽²⁹⁾ : $b_{Al} = 0,35 \times 10^{-12}$ cm et $b_{Ce} = 0,48 \times 10^{-12}$ cm, nous avons obtenu un facteur de confiance $R = 4,4$ %. Sur le tableau 10, nous avons comparé les intensités observées et calculées.

A 4,2 K, le diagramme diffère du précédent par un grand nombre de raies nouvelles (hkl), pour lesquelles $h+k = 2n+1$, indexées dans la maille cristallographique ($\vec{\tau} = 0$). Aucune contribution magnétique ne se superpose aux raies nucléaires. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, un ensemble de raies nouvelles est toujours caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments. En raison de la perte de la translation $1/2, 1/2, 0$, la maille qui était double cristallographiquement devient simple magnétiquement. Les atomes 1, 3, 5 et 7 sont couplés antiferromagnétiquement aux atomes 2, 4, 6 et 8 (tableau 7 et figure 32). Il suffit donc de préciser l'arrangement magnétique des atomes 1, 3, 5 et 7 pour connaître la structure de CeAl.

Afin d'interpréter ce diagramme, nous avons utilisé la méthode macroscopique, introduite par Naish et Turov⁽³⁰⁾ et développée par Bertaut⁽³¹⁾, qui permet de sélectionner les différentes configurations possibles de moments magnétiques. Elle consiste à déterminer les combinaisons linéaires de spins qui se transforment selon une représentation irréductible du groupe cristallographique associé au vecteur de propagation $\vec{\tau}$ de la structure magnétique. L'énergie magnétique étant invariante à travers les opérations de symétrie, la configuration des moments doit être associée à une seule représentation si l'énergie de la configuration est du deuxième ordre dans les spins. Cette propriété provient du fait que le produit direct d'une représentation irréductible par elle-même contient la représentation identité et par conséquent donne lieu à des invariants du second ordre ($\Gamma_j \times \Gamma_j$ contient la Γ_0). Il convient donc de préciser les représentations irréductibles du groupe Cmc₂m associées au vecteur $\vec{\tau} = 0$ ainsi que les arrangements magnétiques (vecteurs de base) associés à ces représentations.

T A B L E A U 10

CeAl - Intensités observées et calculées - $\lambda = 1,15 \text{ \AA}$

h k l (h+k=2n)	θ	$I_{N,cal}$	$I_{N,obs}$
1 1 0	5,58	0,11	n.o.
0 0 1	5,75	0,0	n.o.
2 0 0	7,13	0,28	n.o.
1 1 1	8,02	0,02	n.o.
0 2 0	8,61	4,45	n.o.
2 0 1	9,17	0,0	n.o.
0 2 1	10,46	30,14	26,44
2 2 0	11,21	5,80	n.o.
0 0 2	11,64	63,65	63,88
3 1 0	11,72		
2 2 1	12,75	61,47	63,06
1 1 2	12,97	206,74	209,90
3 1 1	13,11		
1 3 0	13,58	82,03	88,50
2 0 2	13,76		
4 0 0	14,56	75,55	67,80
0 2 2	14,59		

T = 77 K

R = 4,4 %

h k l (h+k)=2n+1	θ	$I_{M,cal}$	$I_{M,obs}$
1 0 0	3,56	0,0	n.o.
0 1 0	4,29	0,0	n.o.
1 0 1	6,76	11,98	12,80
0 1 1	7,18	11,34	9,74
2 1 0	8,33	8,70	8,20
1 2 0	9,33	0,0	n.o.
2 1 1	10,14	16,19	14,86
3 0 0	10,73	0,0	n.o.
1 2 1	10,98	9,91	10,60
1 0 2	12,09	73,00	76,95
3 0 1	12,20		
0 1 2	12,34		
0 3 0	12,98	0,0	n.o.
3 2 0	13,82	16,66	14,77

T = 4,2 K

R = 6,6 %

Le groupe associé au vecteur $\vec{\tau} = 0$ est abélien et comprend huit éléments que l'on peut définir dans la notation de Koster⁽³²⁾ :

$$C_{\alpha} = \{\alpha | \tau_{\alpha}\}$$

où le premier terme α représente la rotation et τ_{α} la translation. Les huit éléments du groupe sont reportés dans le tableau 11⁽³³⁾. La figure 32 montre les éléments de symétrie engendrant les différents atomes de cérium.

T A B L E A U 11

Eléments générateurs du groupe Cmcm

Eléments	Position	Notation de Koster
identité e		(e 0 0 0)
axe binaire 2_x	x00	(2_x 0 0 0)
axe binaire 2_y	0y1/4	(2_y 0 0 0)
axe hélicoïdal 2_{1z}	00z	(2_z 0 0 1/2)
centre d'inversion $\bar{1}$	000	($\bar{1}$ 0 0 0)
miroir m_x	0yz	(m_x 0 0 0)
miroir C_y	x0z	(m_y 0 0 1/2)
miroir m_z	xy1/4	(m_z 0 0 0)

Les huit représentations irréductibles et unidimensionnelles sont présentées sur le tableau 12. Les vecteurs de base sont définis à l'aide des vecteurs \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} qui sont les combinaisons linéaires suivantes des spins des atomes 1, 3, 5 et 7 :

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_3 + \vec{S}_5 + \vec{S}_7 \\ \vec{G} &= \vec{S}_1 - \vec{S}_3 + \vec{S}_5 - \vec{S}_7 \\ \vec{C} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_3 - \vec{S}_5 - \vec{S}_7 \\ \vec{A} &= \vec{S}_1 - \vec{S}_3 - \vec{S}_5 + \vec{S}_7\end{aligned}$$

Un vecteur tel que G_x par exemple est maximum avec l'arrangement de spin $S_{1x} = -S_{3x} = S_{5x} = -S_{7x}$ et est nul pour toutes les autres combinaisons antiferromagnétiques. Il caractérise donc le mode G_x ou la configuration de spin : + - + -.

T A B L E A U 12

Représentations et vecteurs de base associés au vecteur $\vec{r} = [0, 0, 0]$ du groupe Cmc₂m, les atomes étant en position 8g

Eléments représentations irréductibles									Vecteurs de base		
	E	2_x	2_y	2_{1z}	$\bar{1}$	m_x	C_y	m_z			
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	A_z
Γ_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	A_x	F_y	-
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	F_x	A_y	-
Γ_4	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-	-	F_z
Γ_5	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	G_x	C_y	-
Γ_6	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-	G_z
Γ_7	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-	-	C_z
Γ_8	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	C_x	G_y	-

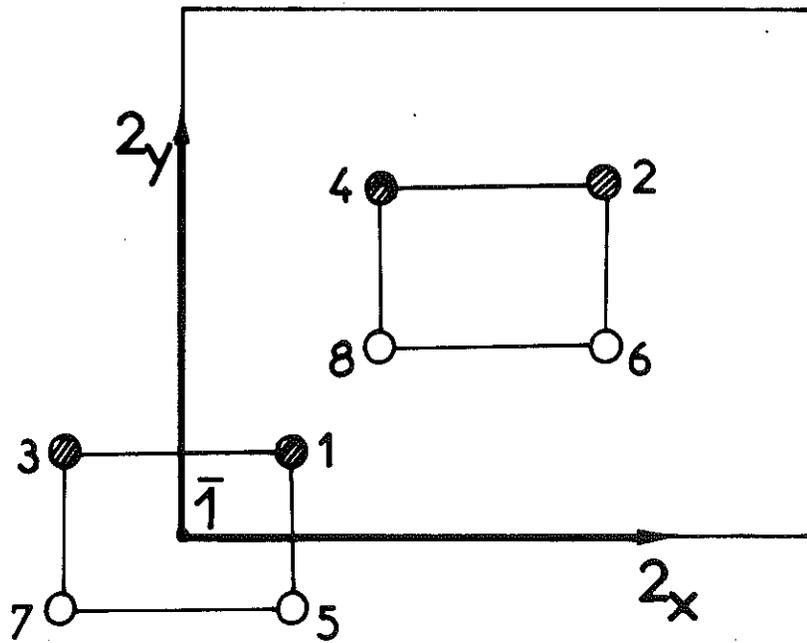


Figure 32 : Position des éléments générateurs du groupe Cmcm et numérotation des atomes de terres rares (8g).

Afin de préciser les vecteurs de base associés à chacune des représentations irréductibles nous avons utilisé la méthode de l'opérateur de projection. Dans le tableau 13, nous avons décrit les transformations de spins, considérés comme des vecteurs axiaux, des atomes 1, 3, 5 et 7 à travers les huit éléments du groupe. Le vecteur de base V_u ($u = x, y, z$) associé à la représentation Γ_i est donné par :

$$V_u = \sum_{j=1}^8 \Gamma_{ij} \cdot C_j \cdot S_{1u}$$

où C_j désigne la $j^{\text{ème}}$ opération de symétrie. Par exemple, en utilisant la représentation identité Γ_1 on obtient :

$$\begin{aligned} V_z &= \Gamma_1(e)S_{1z} + \Gamma_1(2_x)2_x S_{1z} + \Gamma_1(2_y)2_y S_{1z} + \Gamma_1(2_{1z})2_{1z} S_{1z} + \dots \\ &= S_{1z} - S_{5z} - S_{3z} + S_{7z} + S_{7z} - S_{3z} - S_{5z} + S_{1z} \\ &= 2A_z. \end{aligned}$$

Les vecteurs de base associés à chacune des huit représentations sont reportés dans le tableau 12.

T A B L E A U 13

Transformations des spins des atomes en position 8g à travers les éléments de symétrie du groupe Cmcm

Eléments spins	E	2_x	2_y	2_{1z}	$\bar{1}$	m_x	C_y	m_z
S_{1x}	S_{1x}	S_{5x}	$-S_{3x}$	$-S_{7x}$	S_{7x}	S_{3x}	$-S_{5x}$	$-S_{1x}$
S_{1y}	S_{1y}	$-S_{5y}$	S_{3y}	$-S_{7y}$	S_{7y}	$-S_{3y}$	S_{5y}	$-S_{1y}$
S_{1z}	S_{1z}	$-S_{5z}$	$-S_{3z}$	S_{7z}	S_{7z}	$-S_{3z}$	$-S_{5z}$	S_{1z}

Afin de sélectionner les modes décrivant la structure magnétique, nous avons calculé les facteurs de structure magnétique associés aux quatre vecteurs de base F, G, C et A pour les atomes 1, 3, 5 et 7 (tableau 14).

T A B L E A U 14

Facteurs de structure magnétiques pour les modes F, G, C et A

h k l	F	G	C	A
1 0 0	1,73	3,61	0,00	0,00
0 1 0	2,12	0,00	3,39	0,00
1 0 1	0,00	0,00	1,72	3,60
0 1 1	3,39	0,00	2,12	0,00
2 1 0	1,33	1,65	2,12	2,64
1 2 0	0,75	1,57	1,55	3,24
2 1 1	2,12	2,63	1,33	1,65
1 2 1	1,55	3,24	0,75	1,57
3 0 1	0,00	0,00	3,88	0,92
3 0 0	3,88	0,92	0,00	0,00
0 1 2	2,11	0,00	3,38	0,00
3 2 0	1,69	0,40	3,49	0,83

Nous avons pris $1 \mu_B$ comme valeur du moment magnétique de chaque atome et un facteur de forme égal à un. Les raies (100) et (010) n'étant pas observées, nous pouvons éliminer les modes $F_x, F_y, F_z, G_y, G_z, C_x$ et C_z . Il en résulte que la structure n'est pas associée aux représentations $\Gamma_4, \Gamma_6, \Gamma_7$ et Γ_8 et que les représentations Γ_2 et Γ_3 sont peu probables. L'intensité des autres raies nous a permis de rejeter la Γ_1 .

Le diagramme de diffraction observé s'interprète de façon univoque à l'aide des vecteurs G_x et C_y appartenant à la représentation Γ_5 . Sur le tableau 10, nous avons comparé les intensités observées et calculées ($R = 6,6 \%$). Les valeurs correspondantes pour le moment magnétique de l'atome 1, obtenu en prenant un moment nul sur les atomes d'aluminium sont portées dans le tableau 15. Ainsi, la structure magnétique de CeAl est non colinéaire ; les atomes de cérium peuvent être divisés en deux sous-réseaux de direction de facile aimantation différente (figure 33). Sur chacun de ces sous-réseaux, l'arrangement est antiferromagnétique colinéaire. Cette structure magnétique appartient au groupe d'espace magnétique $Pm'c'm'$ (34,35).

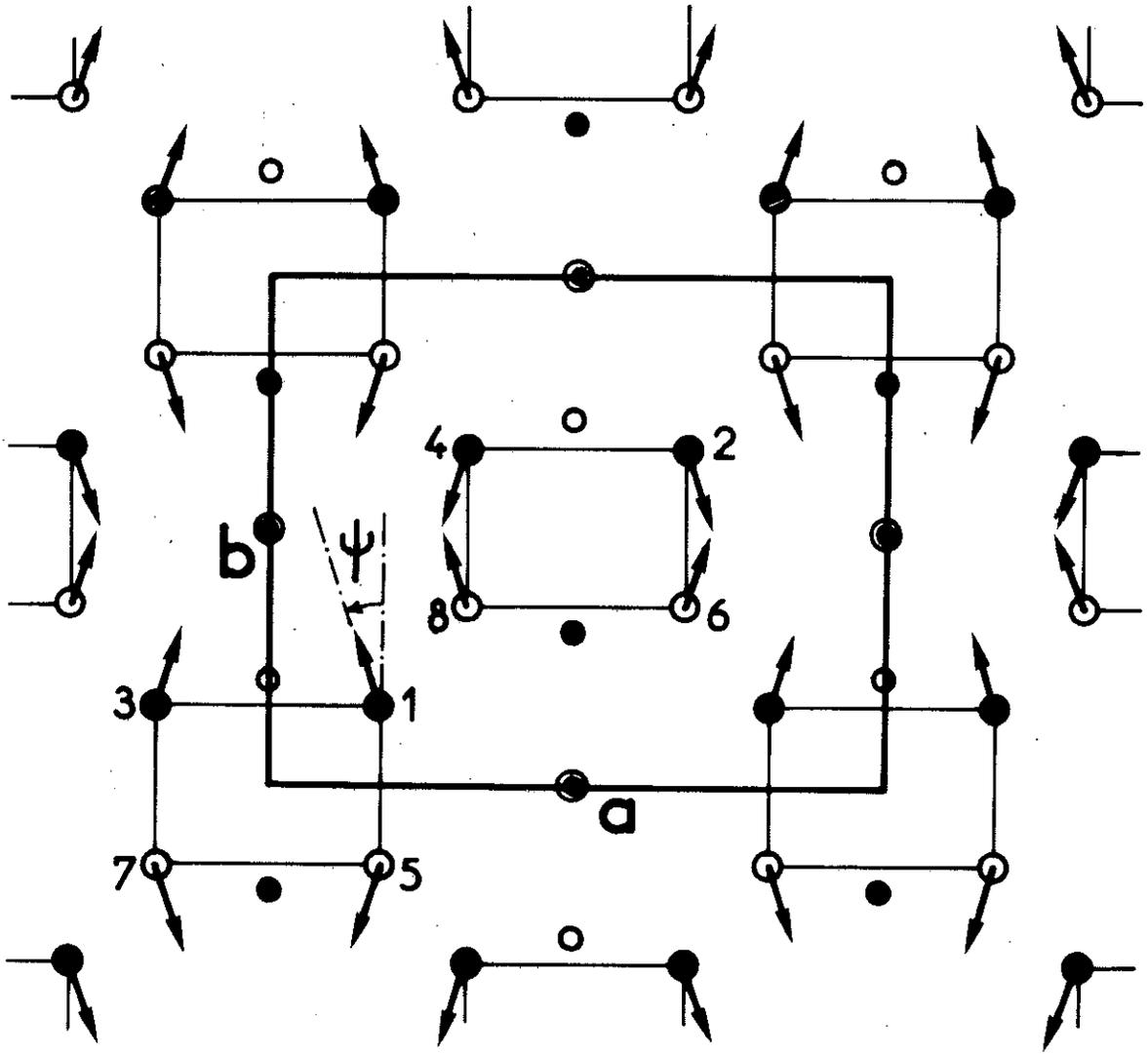


Figure 33 : Structure magnétique de CeAl et PrAl_r.

T A B L E A U 15

Températures de Néel et moments magnétiques de l'atome (1) dans CeAl et PrAl à 4,2 K

TAl	T_N (K)	$M = gJ$	$ \vec{M} $	M_x	M_y
CeAl	10	2,14	2,1 ± 0,2	-0,68	2,01
PrAl	18	3,20	2,9 ± 0,2	-1,20	2,70

5-3-2 - PrAl_r

Les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés sur un échantillon polycristallin à 300 K et 4,2 K sont reportés sur la figure 34.

A 300 K, l'intensité des raies de diffraction s'interprète par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. En utilisant les longueurs de Fermi données par Bacon⁽²⁸⁾ pour l'aluminium et pour le praséodyme ($b_{Pr} = 0,44 \times 10^{-12}$ cm) nous avons obtenu un facteur de confiance $R = 6,0 \%$.

A 4,2 K, le diagramme de diffraction de neutrons est identique à celui obtenu sur CeAl et doit correspondre à la même structure magnétique. Nous avons comparé les intensités observées et calculées ($R = 7,3 \%$) sur le tableau 16. Les valeurs correspondantes pour le moment magnétique de l'atome 1, obtenues en prenant un moment nul sur les atomes d'aluminium, sont portées dans le tableau 15.

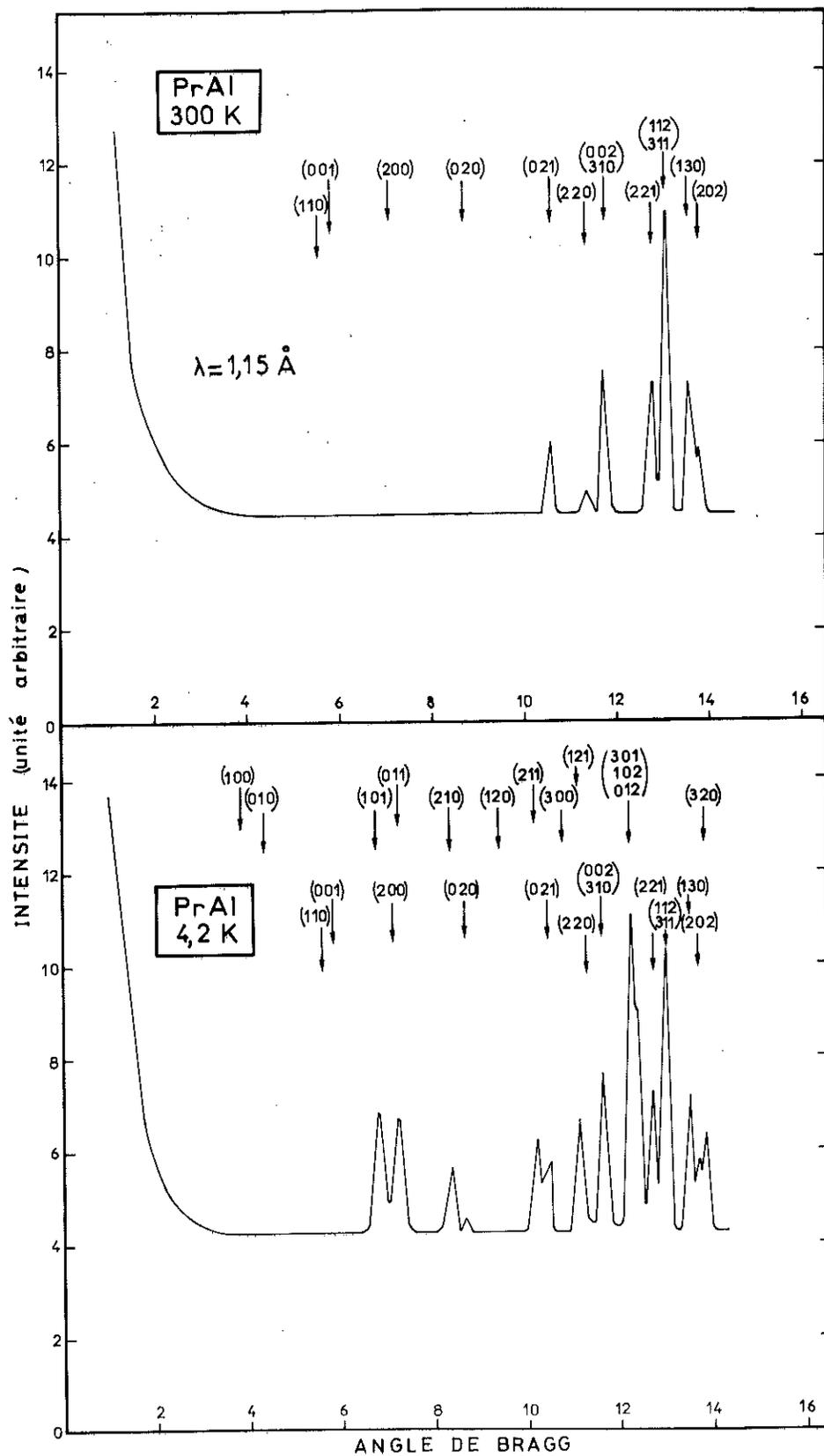


Figure 34 : PrAl_r : Diagrammes de diffraction neutronique à 4,2 K et 300 K.

T A B L E A U 16

PrAl_r - Intensités observées et calculées - $\lambda = 1,15 \text{ \AA}$

h k l (h+k=2n)	θ	$I_{N,cal}$	$I_{N,obs}$
1 1 0	5,61	0,23	n.o.
0 0 1	5,79	0,0	n.o.
2 0 0	7,15	0,66	n.o.
1 1 1	8,08	0,03	n.o.
0 2 0	8,67	3,66	n.o.
2 0 1	9,22	0,00	n.o.
0 2 1	10,38	24,33	18,33
2 2 0	11,28	4,99	n.o.
0 0 2	11,54	55,31	51,90
3 1 0	11,57		
2 2 1	12,63	53,82	51,34
1 1 2	12,86	186,00	189,68
3 1 1	12,96		
1 3 0	13,48	55,80	59,99
2 0 2	13,62	18,55	22,46

T = 300 K

R = 6,0 %

h k l (h+k=2n+1)	θ	$I_{M,cal}$	$I_{M,obs}$
1 0 0	3,56	0,0	n.o.
0 1 0	4,32	0,0	n.o.
1 0 1	6,80	22,11	18,10
0 1 1	7,24	21,02	19,10
2 1 0	8,37	14,86	14,50
1 2 0	9,39	0,0	n.o.
2 1 1	10,20	35,87	31,70
3 0 0	10,76	0,0	n.o.
1 2 1	11,06	27,10	31,00
1 0 2	12,19	140,90	140,00
3 0 1	12,25		
0 1 2	12,44		
0 3 0	13,08	0,0	n.o.
3 2 0	13,89	31,45	37,40

T = 4,2 K

R = 7,3 %

5-4 - DISCUSSION

L'interprétation des structures magnétiques non colinéaires rencontrées dans CeAl et PrAl_r est analogue à celle des autres composés TAl⁽¹⁰⁾ et des composés TNi⁽³⁶⁾. Ces structures résultent des effets du champ cristallin sur les ions terres rares. Les atomes de terres rares occupent un site de très basse symétrie m (C_s). Dans le chapitre 3 nous avons montré dans quelles conditions la direction du moment magnétique dans le plan miroir peut être prévue. A l'aide d'un modèle de charges ponctuelles nous avons calculé les paramètres de champ cristallin pour l'ion terre rare en position (1). Nous avons pris une charge +3e sur les ions terres rares et une charge nulle sur l'aluminium. Nous n'avons pas tenu compte de la contribution au champ cristallin des électrons de conduction. Les coefficients de champ cristallin d'ordre deux ont été multipliés par $(1 - \sigma_2)$, où σ_2 est un coefficient d'écran-tage qui est généralement pris égal à 0,6.

Les différentes valeurs des coefficients V_ℓ^m calculées pour les ions Ce³⁺ et Pr³⁺ sont portées dans le tableau 17. La rotation des axes d'un angle θ tel que $\text{tg}2\theta = V_2^{-2}/V_2^2$ définit un nouveau système d'axe Ox'y'z dans lequel le terme imaginaire d'ordre deux V_2^{-2} est nul. Les nouvelles valeurs des V_ℓ^m sont reportées dans le tableau 17, ainsi que l'angle de rotation autour de Oz correspondant. A la différence des composés TNi, les termes imaginaires calculés V_ℓ^{-m} d'ordre 4 et 6 ne sont pas tous négligeables. Cependant, afin d'obtenir des résultats qualitatifs, nous les avons négligés ; dans ce cas, l'Hamiltonien de champ cristallin traduit une pseudo-symétrie D_2 d'axes binaires Ox', Oy' et Oz. Sa diagonalisation fournit les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde associées.

Ion non Kramers Pr³⁺

En raison de la faible symétrie, le champ cristallin lève totalement la dégénérescence du multiplet 3H_4 ; tous les niveaux sont des singulets (figure 35). Le niveau fondamental est composé de deux singulets |a> et |b> très proches, bien séparés des autres niveaux excités et associés aux représentations Γ_1 et Γ_2 du groupe D_2 . La direction du moment magnétique de l'ion 1, déterminée par le produit $\Gamma_1 \times \Gamma_2$, est parallèle à la direction Oy' (figure 36) ; on en déduit aisément l'angle ψ_{cal} avec Oy. Le moment magnétique est donné par

T A B L E A U 17

Coefficients de champ cristallin V_{ℓ}^m en cm^{-1} avant et après rotation des axes d'un angle θ autour de Oz

composé	CeAl		PrAl _r	
	0	45°	0	45°
V_2^0	-233,5	-235,5	-209,9	-209,9
V_2^2	11,1	-620,3	- 1,9	-577,8
V_2^{-2}	-620,2	- 0,3	-578,2	0,1
V_4^0	- 2,6	- 2,6	- 2,4	- 2,4
V_4^2	122,6	-153,5	106,2	-128,9
V_4^{-2}	-151,4	-119,9	-129,3	-106,6
V_4^4	-138,5	138,7	-180,6	120,6
V_4^{-4}	- 7,8	3,0	- 6,3	7,2
V_6^0	2,8	2,8	2,2	2,2
V_6^2	0,2	- 14,6	0,0	0,0
V_6^{-2}	- 14,6	0,0	- 11,6	0,0
V_6^6	11,4	- 11,4	9,2	- 9,2
V_6^{-4}	- 0,0	0,4	0,0	- 0,1
V_6^6	- 17,2	- 2,1	- 13,9	- 0,8
V_6^{-6}	1,2	- 17,1	0,9	- 13,9

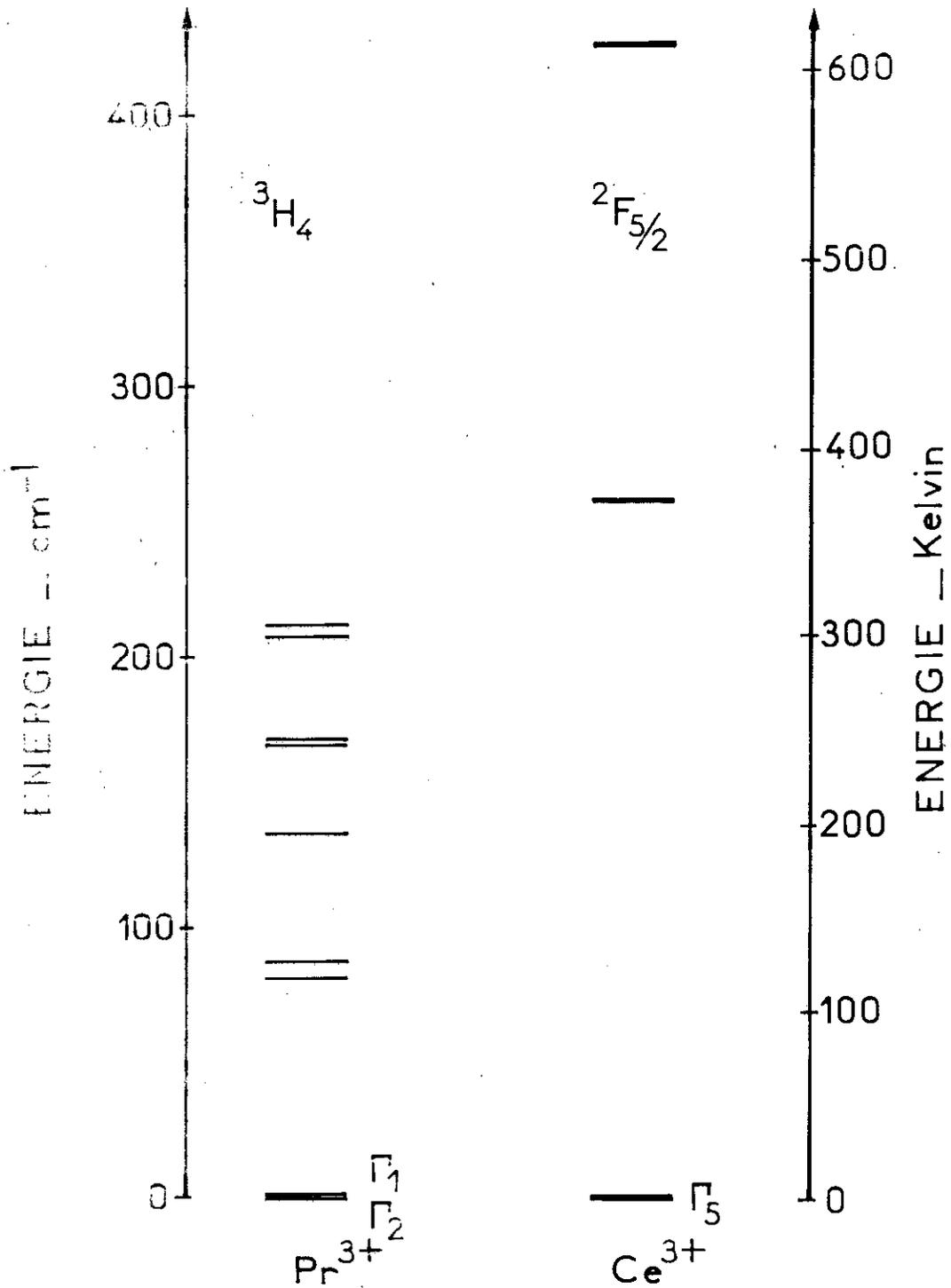


Figure 35 : Décomposition des multiplets fondamentaux par le champ cristallin ; ions Ce^{3+} et Pr^{3+} dans un modèle de charges ponctuelles.

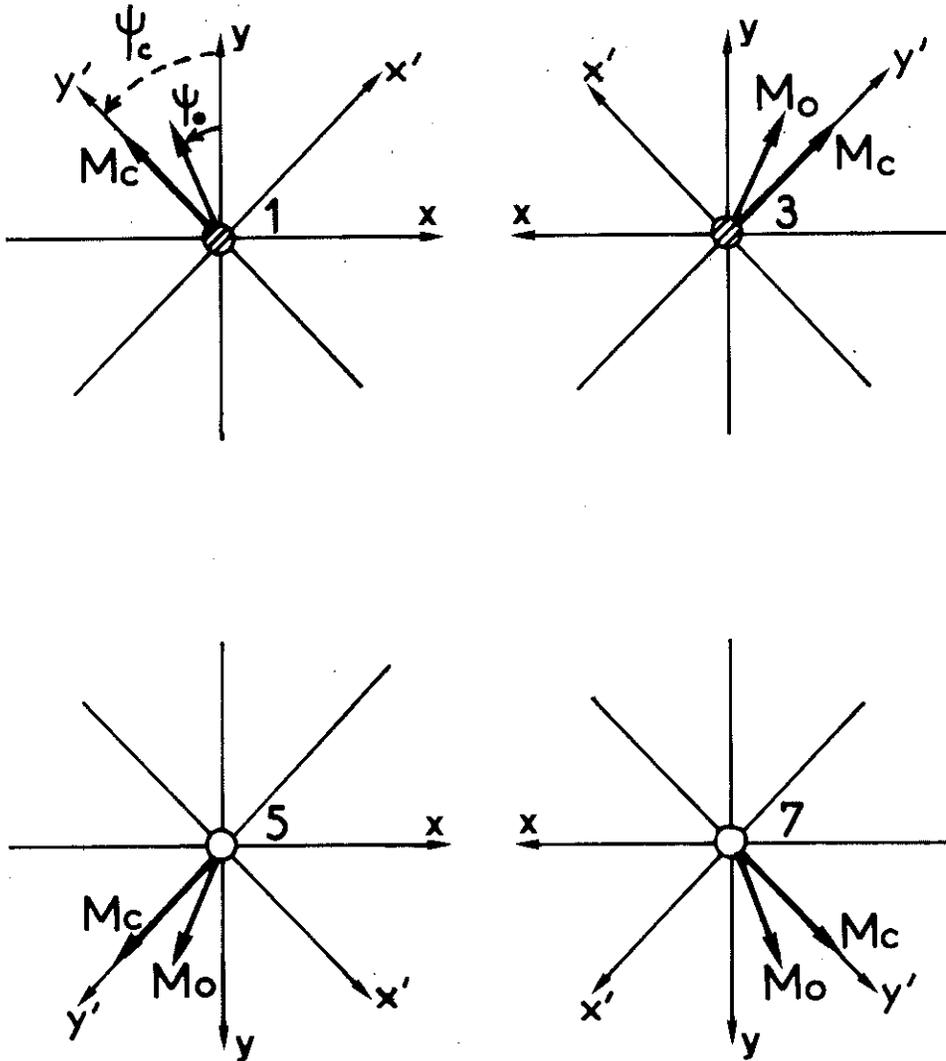


Figure 36 : Axes de référence avant et après la rotation d'un angle ψ .

$\langle a | \mathcal{E}_J \mu_B J_y | b \rangle$. Les valeurs calculées et observées de l'angle ψ sont comparées sur le tableau 18. A partir des opérations de symétrie du groupe Cmc, nous déduisons la direction des moments magnétiques des autres ions praséodyme de la maille (figure 36). Bien que l'angle calculé soit plus grand que celui observé, la structure magnétique ainsi générée rend compte de celle déterminée par diffraction neutronique.

Ion Kramers Ce^{3+}

Dans le cas d'un ion Kramers, tous les niveaux sont des doublets. La rotation d'angle θ ($\text{tg}2\theta = V_2^{-2}/V_2^2$) des axes, définie à partir des termes d'ordre deux de l'Hamiltonien de champ cristallin, fournit les directions principales du tenseur d'anisotropie. Pour connaître la direction des moments il faut avoir recours aux fonctions d'ondes du doublet fondamental et déterminer les valeurs des composantes $\langle M_{x'} \rangle$ et $\langle M_{y'} \rangle$ du moment magnétique selon Ox' et Oy' . Comme pour $PrAl$ nous avons négligé les termes imaginaires V_ℓ^{-m} d'ordre supérieur à deux. Le calcul montre que $\langle M_{y'} \rangle$ est supérieur à $\langle M_{x'} \rangle$; le moment magnétique du cérium est dans la direction Oy' . Cette direction est la même que celle du moment du praséodyme dans le composé $PrAl_r$. En effet, les couches 4f des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} ont des quadrupoles de même signe (α négatif pour les deux ions). En appliquant les opérations de symétrie du groupe d'espace sur le moment de l'ion (1) la structure magnétique non colinéaire est engendrée.

Bien que le modèle des charge ponctuelles soit très simplifié, les effets du champ cristallin calculés à l'aide de ce modèle rendent bien compte des structures magnétiques non colinéaires observées. Le terme V_2^2 étant prépondérant les moments doivent être dans le plan miroir. La différence entre les angles observés et calculés doit provenir de l'influence des termes d'ordre 4 qui sont relativement importants pour les deux ions considérés et non de l'effet des interactions d'échange qui sont faibles devant la décomposition totale due au champ cristallin seul. La direction des moments magnétiques se déduisant des effets du champ cristallin sur les ions T^{3+} , les structures non colinéaires rencontrées résultent d'un compromis entre des interactions d'échange négatives isotropes et une anisotropie à un ion qui décompose les ions magnétiques en deux sous-réseaux d'axes de facile aimantation différents. L'étude de la stabilité de ces structure ne nécessite pas l'intervention d'une anisotropie de l'échange.

T A B L E A U 18

Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales du moment magnétique de l'atome (1) et de l'angle ψ .

Composé	ψ_{obs}	ψ_{cal}	$M_{\text{obs}} (\mu_B)$	$M_{\text{cal}} (\mu_B)$
CeAl	$19 \pm 2^\circ$	45°	$2,1 \pm 0,2$	2,1
PrAl _r	$24 \pm 2^\circ$	45°	$2,9 \pm 0,2$	3,1

Les deux transitions en champ observées résultent de l'action du champ sur la structure antiferromagnétique. Pour faciliter le raisonnement, nous considérons que les moments restent quel que soit le champ appliqué, toujours parallèle à la direction de facile aimantation (pseudo-modèle d'Ising). La première transition correspond à l'apparition d'une composante ferromagnétique selon x : les moments dont la composante selon x est antiparallèle au champ changent de sens ; on induit ainsi une configuration appartenant à la représentation Γ_3 de type F_x et $-A_y$ (figure 37). A la deuxième transition l'arrangement devient ferromagnétique selon y par retournement des moments dont la composante selon y est antiparallèle au champ. Cette deuxième transition est plus difficile à induire car la composante des moments selon y est beaucoup plus grande que selon x. On induit une structure appartenant à la représentation Γ_2 de type $-A_x$ et F_y (figure 37).

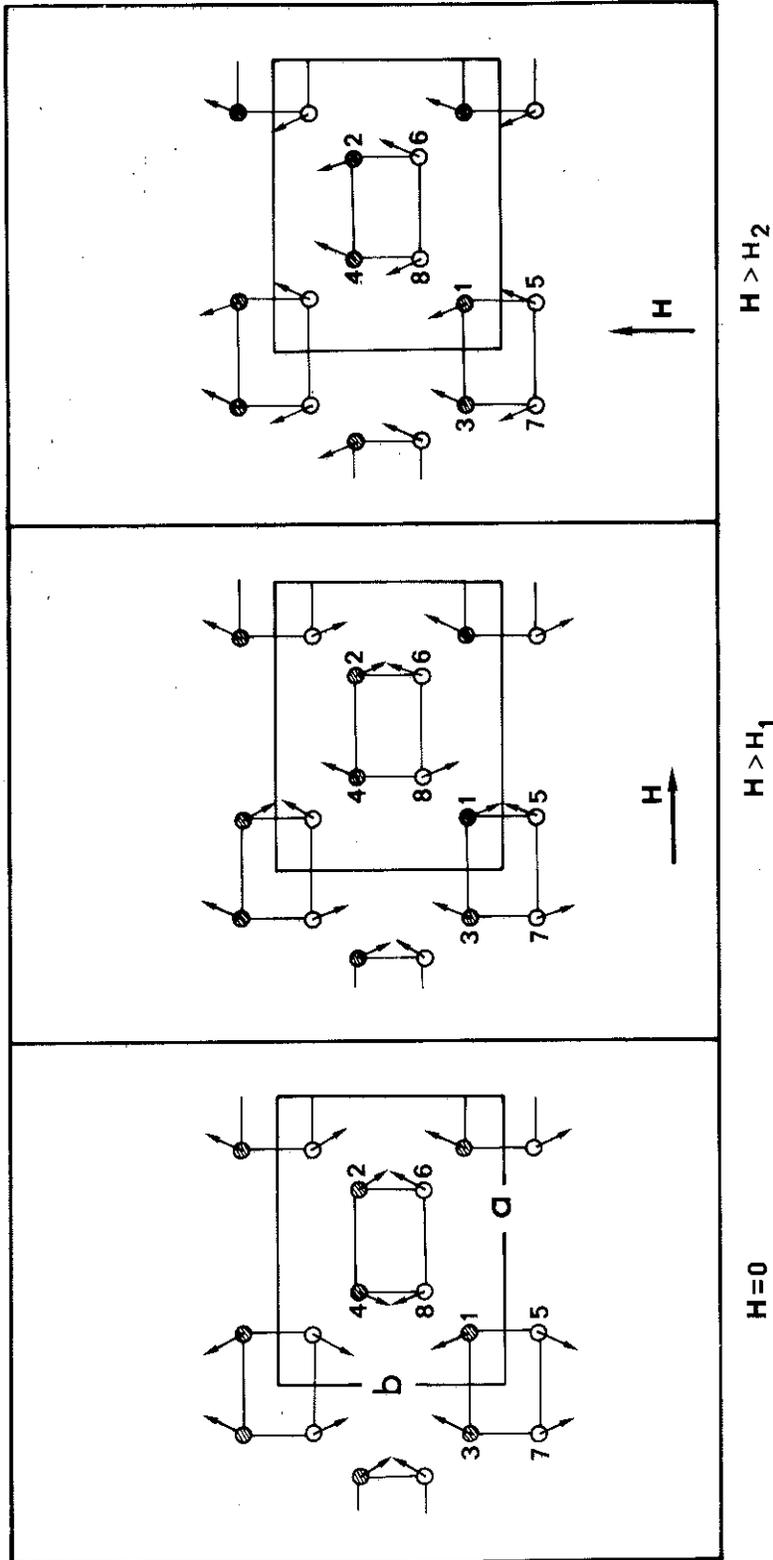


Figure 37 : Configurations magnétiques induites par le champ dans CeAl et PrAl_r. H₁ et H₂ valent respectivement pour CeAl 5,5 kOe et 14 kOe et pour PrAl_r 21,5 kOe et 72 kOe.

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié quelques composés intermétalliques à base de métaux de terres rares de formule TGa_2 et TAl . Les atomes de gallium et d'aluminium ne sont pas magnétiques mais les trois électrons externes s et p, en participant à la bande de conduction, contribuent aux propriétés magnétiques de ces composés. Les structures magnétiques résultent de la compétition entre une forte anisotropie magnétocristalline et des interactions d'échange entre atomes de terres rares qui s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de conduction.

La structure hexagonale des composés TGa_2 est constituée d'un empilement alterné de couches différentes, formées chacune d'un seul type d'atomes. Les atomes de terres rares sont situés dans un site de symétrie hexagonale. La structure magnétique colinéaire de $ErGa_2$, comme celle de $DyGa_2$ et $HoGa_2$, est constituée d'un empilement de couches antiferromagnétiques identiques. Dans $TbGa_2$, chaque couche est formée d'un arrangement triangulaire des moments qui sont parallèles à la couche ; d'un plan à l'autre, les moments tournent d'un angle constant. La structure est donc hélimagnétique ; la maille est incommensurable selon \vec{c} . Les directions des moments rencontrées dans ces composés s'interprètent en considérant les effets du champ cristallin sur les ions terres rares. Dans $TbGa_2$, les moments prennent toutes les orientations dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} . En raison de la faible anisotropie dans le plan, la structure magnétique complexe observée pour ce composé provient d'une compétition entre des interactions d'échange de signe contraire. Afin de préciser la nature des interactions d'échange dans ces composés, l'étude de la diffusion inélastique des neutrons sur un monocristal est envisagée.

Les composés $CeAl$ et $PrAl_r$ ($PrAl$ recuit) sont formés de prismes trigonaux dont les sommets sont occupés par les atomes de terres rares. Ces atomes sont dans un site de très basse symétrie (m). Les structures magnétiques isotypes que nous avons déterminées par diffraction neutronique sont non colinéaires. L'arrangement des moments, qui sont parallèles au plan miroir, est antiferromagnétique. La direction des moments est fortement liée à l'environnement. A l'aide d'un modèle de charges ponctuelles nous avons étudié la décomposition du multiplet fondamental par le champ cristallin. La recherche des directions principales du tenseur d'anisotropie nous a permis de montrer que la direction de facile aimantation d'un atome donné est sans relation directe avec les axes cristallographiques. La direction des autres moments est déduite en appliquant les opérations de symétrie du groupe d'espace $Cmcm$. La structure magnétique résulte donc d'un compromis entre les interactions d'échange et une forte anisotropie à un ion qui décompose les atomes de terres rares en deux directions de facile aimantation différentes: Les deux transitions métamagnétiques observées sur un échantillon polycristallin correspondent chacune au renversement d'une moitié des moments afin de faire apparaître une composante ferromagnétique.

Ainsi, les structures magnétiques non colinéaires rencontrées fréquemment dans les composés de terres rares peuvent avoir deux origines. Les interactions d'échange s'effectuant par l'intermédiaire de la bande de conduction sont à longue portée. Une compétition entre des interactions positives et négatives entre atomes premiers et deuxièmes voisins peut en résulter et stabiliser des structures hélimagnétiques lorsque l'anisotropie est faible. Dans les composés de basse symétrie, les effets du champ cristallin entraînent des directions de facile aimantation différentes pour les atomes d'un même site. Les structures magnétiques sont alors multiaxiales. Dans Tb_3Co , on observe jusqu'à 6 directions de facile aimantation différentes dans la maille magnétique.

R É F É R E N C E S

- 1 - A. IANDELLI
Gazz. Chim. Ital., 29, 20 (1949).
- 2 - J. MORIARTY et N. BAENZIGER
Rare Earth Symposium, Annual Meeting Am. Soc. Metals, Chicago(1959).
- 3 - K.A. GSCHNEIDNER
Rare Earth Alloys, D. van Nostrand Co., Inc., Princeton, N.J. (1960).
- 4 - A. RAMAN
Z. für Metallk., 58, 179 (1967).
- 5 - H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK et R.C. SHERWOOD
Communication privée.
- 6 - B. BARBARA, C. BECLE et E. SIAUD
J. de Physique, C1, 32, 1126 (1971).
- 7 - K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. VAN VUCHT
Z. für Metallk., 57, 162 (1966).
- 8 - C. BECLE et R. LEMAIRE
Acta Cryst., 23, 840 (1967).
- 9 - F. KISSEL et E. WALLACE
J. Less Comm. Metals, 11, 417 (1966).
- 10 - C. BECLE
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1968).
- 11 - R. LEMAIRE
Cobalt, 32, 132 (1966).

- 12 - G.E. BACON
Neutron Diffraction (1962), Oxford University Press.
- 13 - B. VAN LAAR
Thèse, Université de Leiden, Pays-Bas (1968).
- 14 - Y.A. IZYUMOV et R.P. OZEROV
Magnetic Neutron Diffraction, Plenum Press (1970).
- 15 - M.A. RUDERMAN et C. KITTEL
Phys. Rev., 96, 99 (1954).
- 16 - T. KASUYA
Prog. Theor. Phys., 16, 45 (1956).
- 17 - K. YOSIDA
Phys. Rev., 106, 893 (1957).
K. YOSIDA et H. MIWA
J. Phys. Soc. Japan, 17, 5 (1962).
- 18 - P.G. DE GENNES
C. R. Acad. Sc. Paris, 247, 1836 (1958).
- 19 - D.C. MATTIS
Theory of Magnetism, Harper and Row, p. 276.
- 20 - H.T. HUTCHINGS
Sol. Stat. Phys., 16, 227 (1964).
- 21 - G. BURNS
J. Chem. Phys., 42, 377 (1965).
- 22 - K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc., (London), A65, 209 (1952).
- 23 - J. ROSSAT-MIGNOD et F. TCHEOU
J. de Physique, 33, 423 (1972).
- 24 - H. ASMAT, D. GIGNOUX et R. LEMAIRE
Int. Conf. Magnetism, Amsterdam, sept. 1976.
- 25 - M. BLUME, A.J. FREEMAN et R.E. WATSON
J. Chem. Phys., 37, n° 6, 1245 (1962).

- 26 - R.J. ELLIOTT et K.W.H. STEVENS
Proc. Roy. Soc., A215, 437 (1952).
- 27 - P. BOUTRON
Phys. Rev., 7, 3226 (1973).
- 28 - E.F. BERTAUT
Phys. Chem. Solids, Vol. 21, n° 3/4, 295 (1961).
- 29 - G.E. BACON
Acta Cryst., A28, 357 (1972).
- 30 - V.Y. NAISH et Y.A. TUROV
Fiz. Metal. Metalloved, 11, 321 (1961).
- 31 - E.F. BERTAUT
Magnetism, Rado & Suhl Edt., Vol. 3, 150 (1963).
- 32 - G.F. KOSTER
Sol. Stat. Phys., 5, 173 (1959).
- 33 - E.F. BERTAUT
Acta Cryst., A32, 380 (1976).
- 34 - E.F. BERTAUT
Acta Cryst., A24, 217 (1968).
- 35 - E.F. BERTAUT
Ann. Phys., 9, 93 (1975).
- 36 - D. GIGNOUX, D. PACCARD, J. ROSSAT-MIGNOD et F. TCHEOU
10th Rare Earth Res. Conf., (1973), Carefree, Arizona.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 ; HISTORIQUE</u>	
1-1 - Composés TGa_2 entre les terres rares et le gallium	3
1-1-1 - Diagrammes d'état entre les métaux de terres rares et le gallium	3
1-1-2 - Structure cristallographique des composés TGa_2	3
1-1-3 - Propriétés magnétiques des composés TGa_2	3
1-2 - Composés TAl entre les terres rares et l'aluminium	5
1-2-1 - Diagrammes d'état entre les métaux de terres rares et l'aluminium	5
1-2-2 - Structure cristallographique des composés TAl	5
1-2-3 - Propriétés magnétiques des composés TAl	5
<u>CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</u>	
2-1 - Préparation des échantillons	7
2-1-1 - Echantillons polycristallins	7
2-1-2 - Echantillons monocristallins. Méthode de Bridgman	9
2-2 - Méthodes cristallographiques	11
2-3 - Méthodes magnétiques	12
2-4 - La diffraction neutronique	14

CHAPITRE 3 : RAPPELS THÉORIQUES

3-1 - La diffraction des neutrons	17
3-1-1 - Le phénomène de diffraction	17
3-1-2 - Périodicité magnétique et diagramme de diffraction neutronique	20
3-2 - Interactions magnétiques dans les composés intermétalliques à base de terres rares	22
3-3 - Effets du champ cristallin sur les ions terres rares	24
3-3-1 - Le potentiel cristallin	24
3-3-2 - Détermination de la direction du moment magnétique d'un ion non Kramers	26
3-3-3 - Recherche d'une pseudo-symétrie D_2 afin de préciser la direction du moment magnétique d'un ion dans une symétrie C_s	27

CHAPITRE 4 : COMPOSÉS TbGa₂ ET ERGa₂

4-1 - Structure cristallographique	29
4-2 - Composé TbGa ₂	31
4-2-1 - Mesures magnétiques	31
4-2-2 - Structure magnétique	31
4-2-3 - Influence de la température sur la structure magnétique de TbGa ₂	41
4-3 - Composé ErGa ₂	41
4-3-1 - Mesures magnétiques	41
4-3-2 - Structure magnétique	41
4-4 - Discussion	47

CHAPITRE 5 : COMPOSÉS CeAl ET PrAl_r

5-1 - Structure cristallographique	53
5-2 - Mesures magnétiques	55
5-2-1 - CeAl	55
5-2-2 - PrAl _r	59
5-3 - Structures magnétiques	59
5-3-1 - CeAl	59
5-3-2 - PrAl _r	73
5-4 - Discussion	76
<u>CONCLUSION</u>	83
<u>RÉFÉRENCES</u>	85

