

A. Blanco

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

ABDERRAHMANE NAÏT SAADA

SUJET

**Contribution à l'étude du magnétisme
3d et 4f dans les composés hexagonaux
 RNi_5 entre les terres rares et le nickel**

Soutenue le 30 juin 1980 devant la Commission d'Examen

G. AUBERT

Président

A. FERT

D. GIGNOUX

B. HENNION

R. LEMAIRE

M. SOUTIF

Examineurs

Le présent travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble, dirigé par Monsieur J.C. BARBIER que je tiens à remercier pour m'avoir accepté dans son Laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur G. AUBERT pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Messieurs A. FERT, Professeur à l'Université de Paris XI, et M. SOUTIF, Professeur à l'Université de Grenoble pour avoir accepté de participer à ce jury.

Remy LEMAIRE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a accueilli avec générosité et amitié au sein du groupe terres rares. Son dynamisme et son efficacité ont toujours encouragé ce travail. Je suis extrêmement reconnaissant et j'apprécie particulièrement qu'il ait accepté de faire partie de ce jury.

Damien GIGNOUX, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a assuré la responsabilité de ce travail. Il s'est chargé avec compétence de ma formation, m'a encouragé et soutenu en toutes circonstances. C'est avec grand plaisir que je lui exprime ma gratitude pour son dévouement et la profonde amitié dont il m'a entouré.

Cette thèse est aussi le résultat d'une collaboration étroite avec Bernard HENNION. Que cet ami trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir fait profiter de sa compétence, et pour la patience dont il a fait preuve.

Je tiens à remercier sincèrement tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail et à rendre mon séjour agréable. La liste en serait très longue, et je les prie de m'en excuser. Je dois cependant mentionner en premier lieu : B. GORGES, A. KLIQUA, A. LIENARD, R. FERRIER de la BATHIE, D. SCHMITT et E. SIAUD.

J'adresse mes vifs remerciements à Gislaine MENEROUD qui a assuré la dactylographie de cette thèse avec gentillesse et rapidité.

Enfin, je ne voudrais pas oublier le soutien moral que m'a procuré la présence de KHADIDJA, YASMINE et CHAFIK.



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

Ces dernières années, l'étude quantitative des propriétés magnétiques des composés cubiques intermétalliques s'est beaucoup développée. Il était normal de commencer par l'étude de composés ayant la symétrie maximum car le nombre de paramètres nécessaires pour décrire les propriétés physiques est plus faible que dans les autres systèmes. Ces études ont permis d'acquérir une connaissance précise de la contribution de la terre rare, du métal de transition allié ainsi que de la polarisation de la bande de conduction au magnétisme. Jusqu'à présent peu d'études systématiques à caractère quantitatif ont été entreprises sur les composés de plus basse symétrie. Les composés hexagonaux RNi_5 entre les terres rares R et le nickel sont des matériaux de choix pour une telle étude en raison de la simplicité de la structure cristallographique. Ces composés sont isomorphes des alliages RCo_5 qui possèdent des qualités exceptionnelles d'aimants permanents. La connaissance de l'anisotropie dans les composés RNi_5 , dans lesquels la contribution des électrons 3d au magnétisme et en particulier à l'anisotropie est plus faible que dans les composés RCo_5 , devrait permettre de mieux comprendre la forte coercivité de ces derniers composés.

L'étude quantitative que nous avons entreprise a été rendue possible grâce à l'obtention d'échantillons monocristallins d'excellente qualité. Nous avons effectué une étude approfondie des différentes propriétés magnétostatiques de ces composés à partir de mesures de susceptibilité, d'aimantation en champs intenses, de chaleur spécifique et de diffraction de neutrons polarisés. Le magnétisme de ces composés intermétalliques est essentiellement la somme de deux contributions : une forte contribution localisée sur les atomes de terres rares et une contribution plus faible provenant du métal de transition. Les interactions d'échange entre les atomes de terres rares sont prépondérantes

et ont lieu par l'intermédiaire de la bande de conduction ; elles conduisent à des températures d'ordre inférieures à la température ambiante. En raison du fort couplage spin-orbite des électrons 4f, les effets du champ cristallin, généralement supérieurs aux interactions d'échange, donnent lieu à une forte anisotropie des propriétés magnétiques. Il peut en résulter des propriétés qui diffèrent souvent d'une terre rare à l'autre.

Dans les composés RNi_5 , le critère de Stoner d'apparition du ferromagnétisme n'est pas satisfait pour les atomes de nickel. Tandis que les composés $LaNi_5$ et YNi_5 , dans lesquels le lanthane et l'yttrium ne sont généralement pas magnétiques, sont des paramagnétiques de Pauli à toute température ; dans $GdNi_5$, dans lequel le gadolinium est magnétique et isotrope, une polarisation est induite par les interactions entre la bande de conduction et la terre rare. L'étude du caractère de cette dernière contribution peut être effectuée dans les composés avec les terres rares isotropes dans lesquelles le moment orbital est nul. Dans les composés avec les terres rares anisotropes ($L \neq 0$), les effets du champ cristallin jouent un rôle prépondérant sur les propriétés magnétiques. Alors que dans les composés cubiques, ces effets dépendent de deux paramètres, dans les composés hexagonaux quatre paramètres sont nécessaires.

Nous avons délibérément écarté les composés $CeNi_5$ et $SmNi_5$ de cette étude en raison de leur comportement trop particulier. Les études récentes ont montré que le cérium dans $CeNi_5$ n'est pas trivalent comme pour les autres terres rares mais tétravalent. Dans $SmNi_5$, les premiers multiplets excités sont proches du niveau fondamental et il n'est pas possible de déterminer les effets du champ cristallin à partir des seules mesures d'aimantation et de susceptibilité.

Après un rappel des études antérieures effectuées sur les composés RNi_5 (chapitre 1), nous décrivons dans le chapitre 2 les différentes méthodes expérimentales que nous avons utilisées. Le chapitre 3 est consacré à l'étude des composés RNi_5 avec les terres rares isotropes. En particulier, une étude de la densité de l'aimantation induite dans YNi_5 à partir d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés est présentée. Dans le chapitre 4, nous discutons de façon générale l'influence du champ cristallin sur les propriétés magnétiques des composés à structure hexagonale. Le chapitre 5 concerne les composés RNi_5 avec les terres rares anisotropes. Nous y présentons les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. Enfin la discussion sur l'ensemble des résultats fait l'objet du chapitre 6.

CHAPITRE 1

HISTORIQUE

1-1 - DIAGRAMMES D'ETAT ENTRE LE NICKEL ET LES TERRES RARES

Les diagrammes de phases entre le nickel et certains métaux de terres rares R (R = La⁽¹⁾, Ce⁽¹⁾, Pr⁽¹⁾, Y⁽²⁾, Gd⁽³⁾ et Er⁽⁴⁾) ont été établis par différents auteurs. A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 1-1 le diagramme gadolinium-nickel. Tous ces diagrammes sont similaires et mettent en évidence l'existence de nombreux composés définis. En particulier, les composés RNi₅ ont une fusion congruente à des températures comprises entre 1200°C et 1600°C.

1-2 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES RNi₅

Les structures cristallographiques des composés RNi₅ ont été étudiées dès 1959 par Wernick et Geller⁽⁵⁾. Ces composés cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu₅ qui appartient au groupe d'espace P₆/mm. Cette structure peut être considérée comme un empilement alterné de deux types de couches planes (figure 1-2). Une couche correspond à un arrangement hexagonal des atomes de nickel, appelés Ni_{II}. L'autre couche est formée de deux sortes d'atomes, dans la proportion d'un atome R pour deux atomes de nickel ; les atomes R sont localisés au centre des hexagones formés par les atomes de nickel Ni_I. La position des atomes de la maille élémentaire est portée sur le tableau 1-1. Les paramètres de maille des composés étudiés sont portés sur le tableau 1-2. Comme pour toute structure hexagonale, nous pouvons utiliser une maille double orthorhombique dite orthohexagonale dans laquelle \vec{a}_0 , \vec{b}_0 et \vec{c}_0 sont respectivement parallèles aux axes [100], [120] et [001] de la maille hexagonale. Les paramètres des deux mailles sont reliés de la manière suivante : $a_0 = a$; $b_0 = a\sqrt{3}$ et $c_0 = c$.

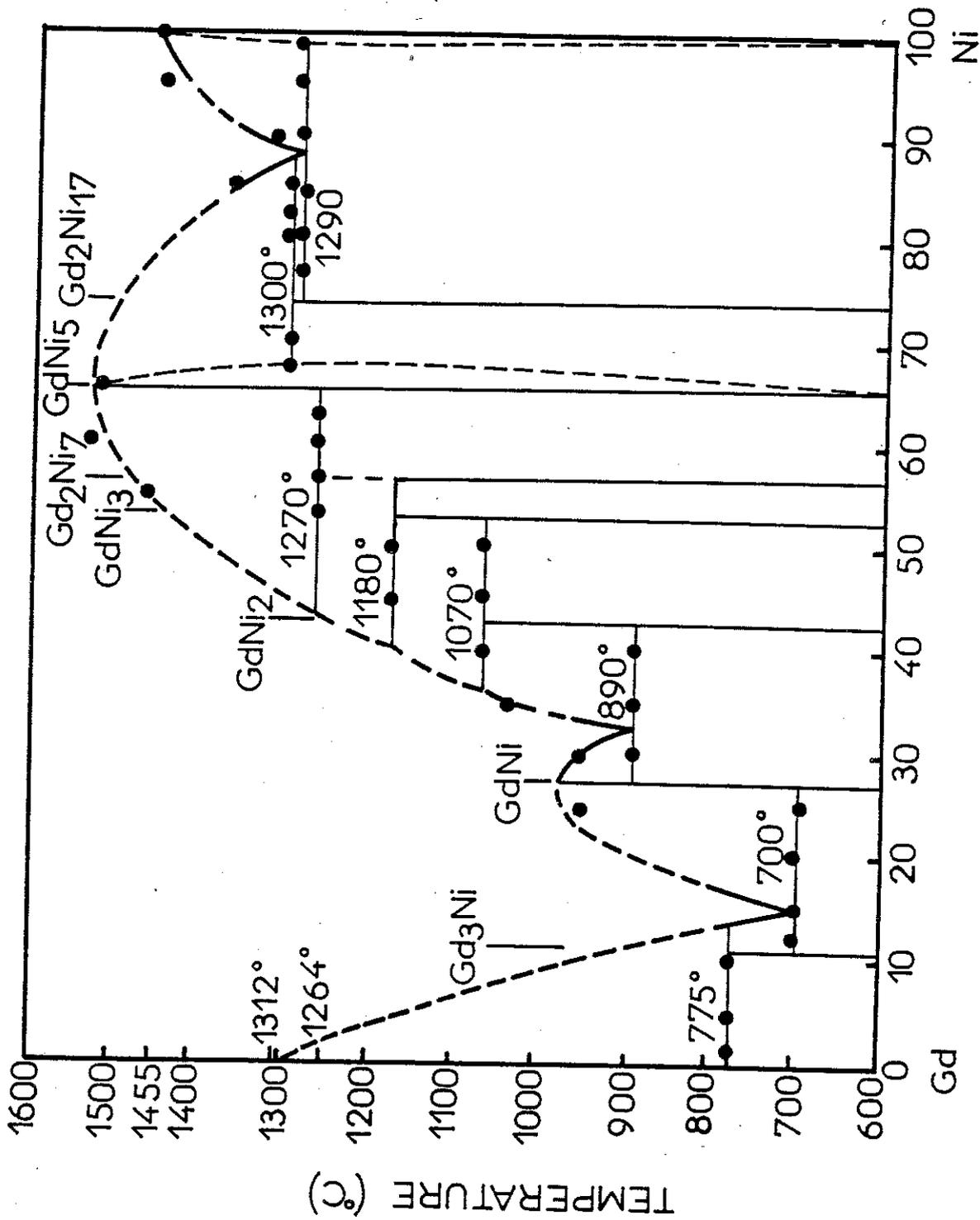
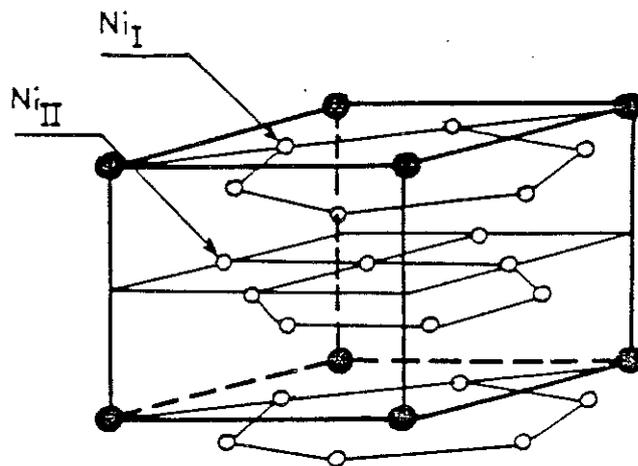


Figure 1-1 : Diagramme d'état du système gadolinium-nickel (3).



- atomes de terre rare R
- atomes de nickel

Figure 1-2 : Structure des composés RNi_5 .

Tableau 1-1 : Position des atomes dans la structure hexagonale des composés RNi_5 .

atomes	sites	symétrie ponctuelle	positions
R	1a	$\frac{6}{m}mm$	(0, 0, 0)
2Ni _I	2c	$\bar{6}m2$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$
3Ni _{II}	3g	mmm	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Tableau 1-2 : Paramètres de maille des composés RNi_5 .

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a
59 PrNi ₅	4,958	3,980	0,803
60 NdNi ₅	4,948	3,977	0,804
61 TbNi ₅	4,895	3,959	0,809
62 DyNi ₅	4,884	3,956	0,810
63 HoNi ₅	4,871	3,966	0,814
64 ErNi ₅	4,856	3,966	0,817
65 TmNi ₅	4,853	3,960	0,816

1-3 - ETUDES MAGNETIQUES

Les premières mesures magnétiques sur les alliages RNi_5 ont été entreprises en 1962 par Nesbitt et al⁽⁶⁾. Ils ont montré que les composés avec les terres rares magnétiques ont un comportement ferromagnétique. Ils ont déterminé également le moment magnétique du nickel à partir de la différence entre l'aimantation spontanée et le moment théorique des ions terres rares.

En 1963, Bleaney⁽⁷⁾ a, quant à lui, montré que les effets du champ cristallin dans les composés RNi_5 pouvaient conduire à une réduction et à une anisotropie du moment magnétique des atomes de terres rares.

Les structures magnétiques de $ErNi_5$ et de $TbNi_5$ ont été étudiées par diffraction de neutrons non polarisés sur des échantillons polycristallins respectivement par Corliss et Hastings⁽⁸⁾ en 1963 et Lemaire et Paccard⁽⁹⁾ en 1970. Ils ont déterminé la direction des moments magnétiques des atomes de terres rares et compte tenu de l'incertitude expérimentale, ils ont attribué un moment nul aux atomes de nickel.

En 1965, Nowik et Wernick⁽¹⁰⁾ ont étudié, par effet Mössbauer, le champ effectif au niveau des noyaux de dysprosium. En comparant le moment magnétique du dysprosium déduit de ces mesures à la valeur de l'aimantation spontanée extrapolée à 0 K, les auteurs attribuent au nickel un faible moment de $0,14 \mu_B$ par atome, couplé antiparallèlement à celui du dysprosium.

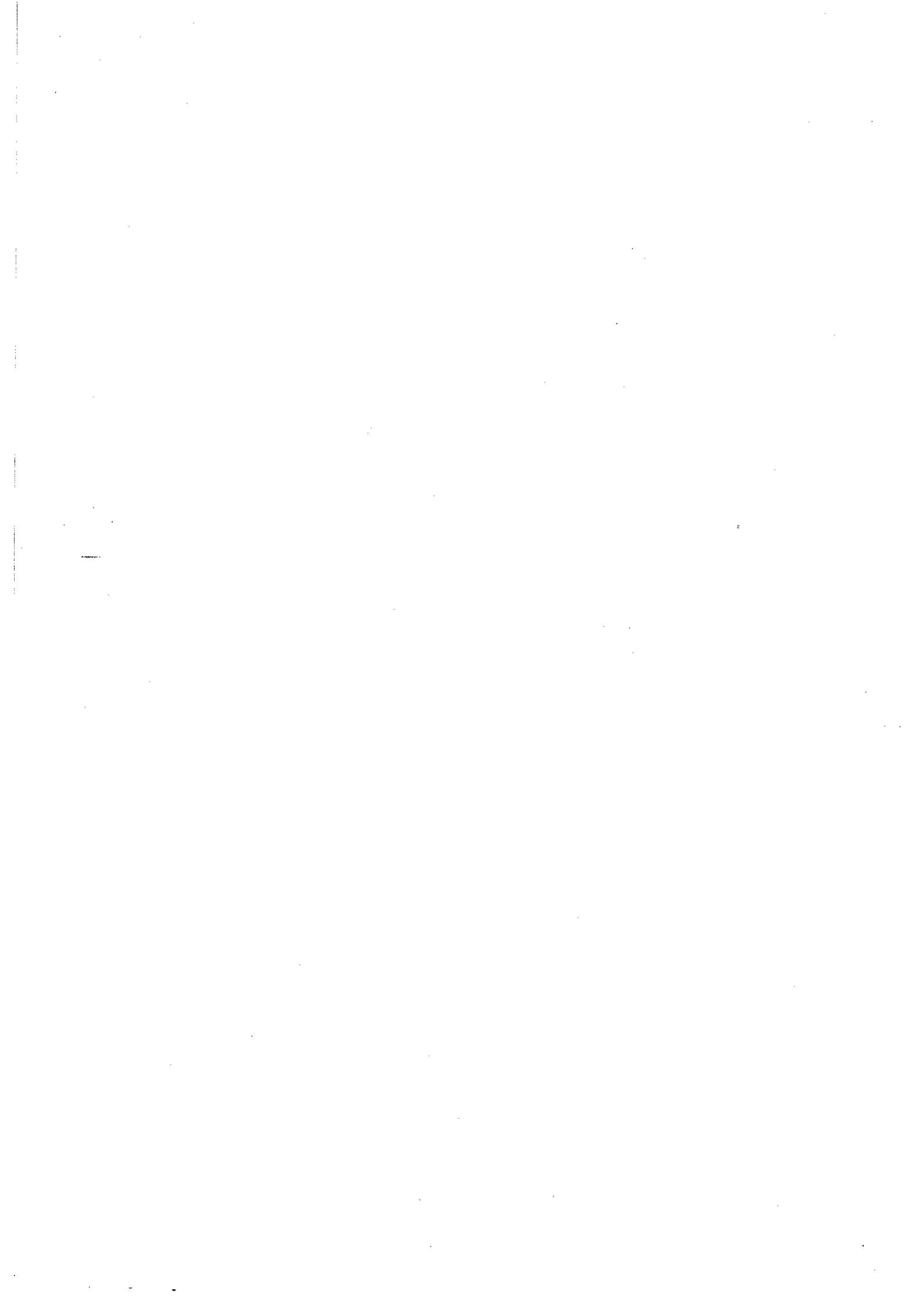
D. Shaltiel et al⁽¹¹⁾ (1964) d'une part, et Burzo et Ursu⁽¹²⁾ (1971) d'autre part, à partir de résonance paramagnétique ont déduit une interaction d'échange négative entre le spin du gadolinium et celui des électrons de conduction à caractère s. La polarisation qui en résulte dans $GdNi_5$ serait à l'origine de la faible réduction du moment du gadolinium observé par Burzo dans ce composé.

En 1976, Gignoux et al⁽¹³⁾ ont étudié des monocristaux de $GdNi_5$ et YNi_5 . YNi_5 est un paramagnétique de Pauli renforcé par l'échange. Dans $GdNi_5$, où l'anisotropie est très faible, une polarisation de $0,16 \mu_B/Ni$ opposée au moment du gadolinium est attribuée aux électrons de conduction à caractère d.

Des mesures de chaleur spécifique et de résistivité ont été également effectuées par Wallace et ses collaborateurs⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

Le composé $PrNi_5$ a été l'objet d'une attention particulière^(17,18); ses propriétés magnétiques et thermodynamiques résultent essentiellement des effets du champ cristallin sur l'ion Pr^{3+} dont le niveau fondamental est un état singulet non magnétique.

Enfin, à partir d'expériences de mesures d'aimantation et de susceptibilité sur un monocristal de $ErNi_5$, Escudier et al⁽¹⁹⁾ ont déterminé de façon quantitative les effets du champ cristallin sur l'ion Er^{3+} dans ce composé.



CHAPITRE 2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2-1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons préparé des échantillons polycristallins et monocristallins du type RNi_5 ($R = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm). La pureté des éléments utilisés est de 99,9 % pour les métaux de terres rares et de 99,99 % pour le nickel et le cobalt.

2-1-1 - Echantillons polycristallins

Les échantillons polycristallins ont été préparés dans un four à induction dont le principe est schématisé sur les figures 2-1 et 2-2. Les constituants sont placés dans un creuset cylindrique en cuivre divisé en secteurs selon les génératrices du cylindre et refroidis à l'eau. Cinq spires tubulaires en cuivre refroidies également à l'eau, entourent le creuset et sont alimentées par un générateur de courant haute fréquence. Les constituants se trouvent donc placés dans un champ d'induction électromagnétique. Ils sont le siège de courants induits qui les portent à leur température de fusion. Par ailleurs, la forme des secteurs du creuset froid est telle que le gradient de champ magnétique produit sur les courants induits dans l'alliage en fusion des forces électromagnétiques qui contrebalancent l'action de la pesanteur et diminuent le contact avec le creuset. Cette méthode dite du creuset froid permet, en dépit du fort caractère électropositif des métaux de terres rares, d'éviter toute contamination par le creuset. Les forces électromagnétiques conduisent également à un brassage énergique qui assure une bonne homogénéisation du composé. Lorsque l'alliage en fusion est jugé parfaitement homogène, on ouvre le fond du creuset en ôtant le "doigt

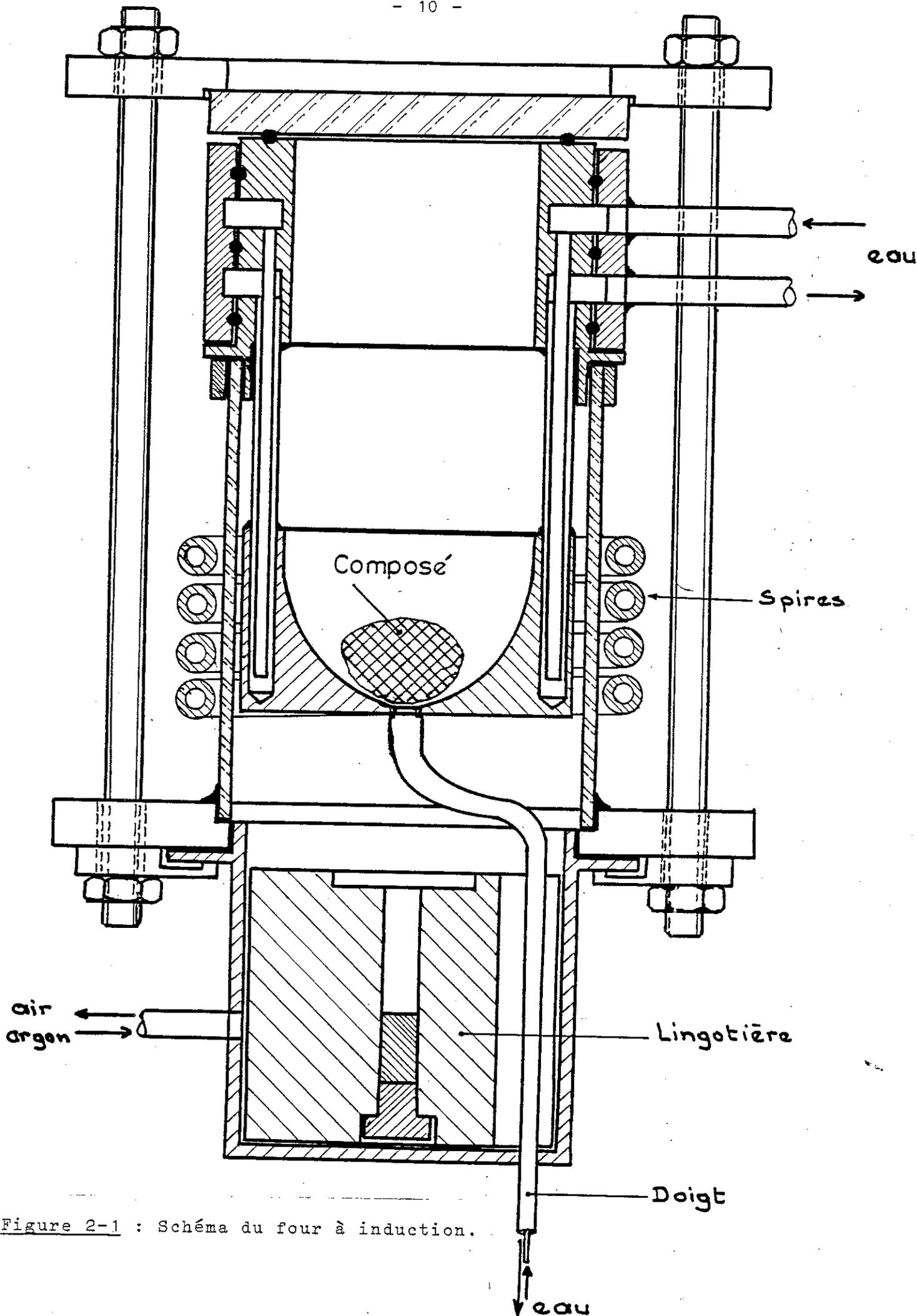


Figure 2-1 : Schéma du four à induction.

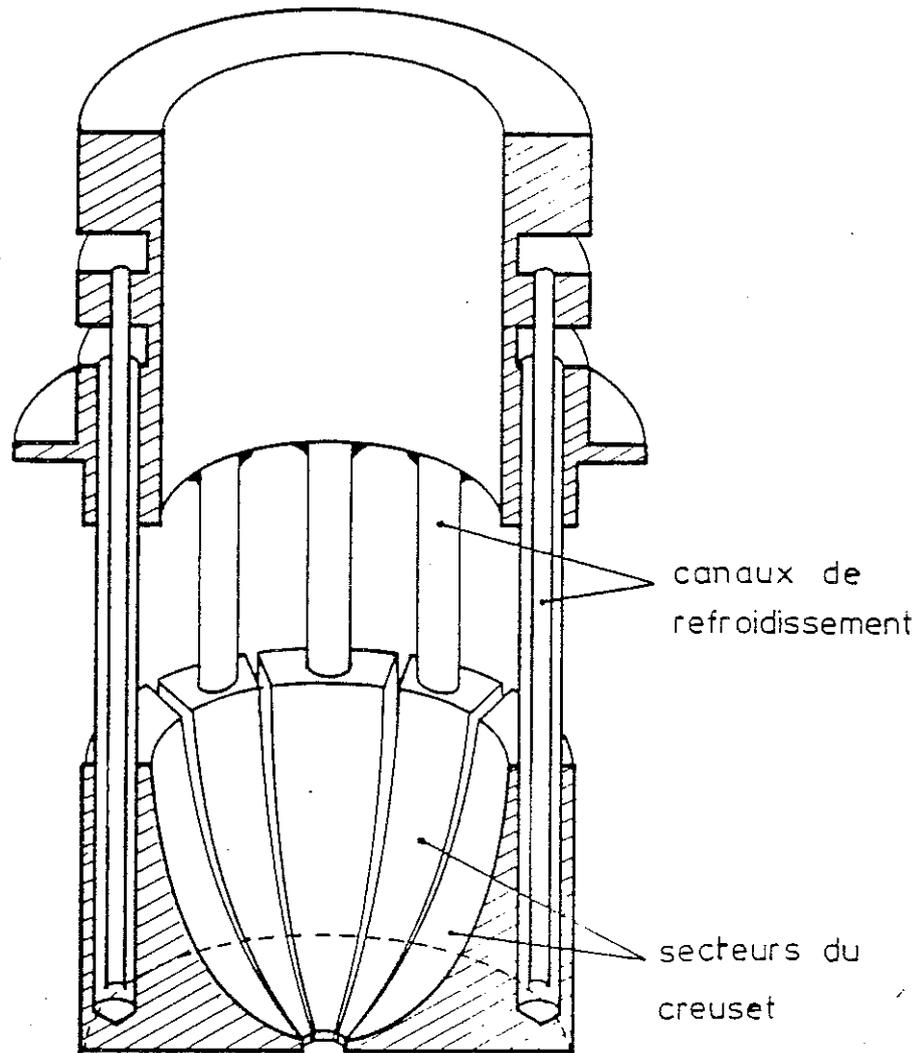


Figure 2-2 : Schéma du creuset froid.

froid" (cf. figure 2-1), tout en baissant rapidement la tension d'alimentation du four ; l'alliage en fusion tombe alors dans une lingotière de cuivre où il subit une trempe. Pour permettre la fusion sous atmosphère inerte (argon) et éviter l'oxydation de l'alliage par contact avec l'air, les spires, le creuset et le doigt sont placés dans une enceinte en pyrex.

2-1-2 - Echantillons monocristallins

Les échantillons monocristallins ont été obtenus par la méthode dite de Czochralski.

Principe

La croissance de cristaux par Czochralski s'adresse uniquement aux composés congruents ou presque. La fusion du composé est assurée par un four à induction utilisant un creuset froid dont le fonctionnement a été décrit au paragraphe précédent. Le cristal est préparé par tirage à partir du bain fondu dans le creuset froid. L'amorçage de la croissance est obtenu en amenant un germe ou à défaut une aiguille en métal réfractaire (tantale) en contact avec le bain. On impose une direction de croissance au cristal en assurant une symétrie axiale du gradient de température par rotation du dispositif de tirage. Cette rotation entraîne par la même occasion l'homogénéisation du bain en température et en composition.

Description de l'appareillage

L'installation est schématisée sur la figure 2-3. Elle est composée essentiellement d'un four à induction identique à celui décrit au paragraphe 2-1-1 et d'une tête de tirage. La tête de tirage ou porte-germe est refroidie à l'eau. Elle est animée d'un mouvement de translation vertical à vitesses réglables et d'un mouvement de rotation.

Fonctionnement

La translation de la tête de tirage permet la mise en contact du germe avec le bain dont la température est ajustée finement autour du point de fusion. Après l'amorçage du cristal, on met en route le tirage dont la vitesse est fonction des caractéristiques du composé (nature et tension de vapeur des éléments). La température du bain est réglée de manière à assurer le diamètre du cristal désiré.

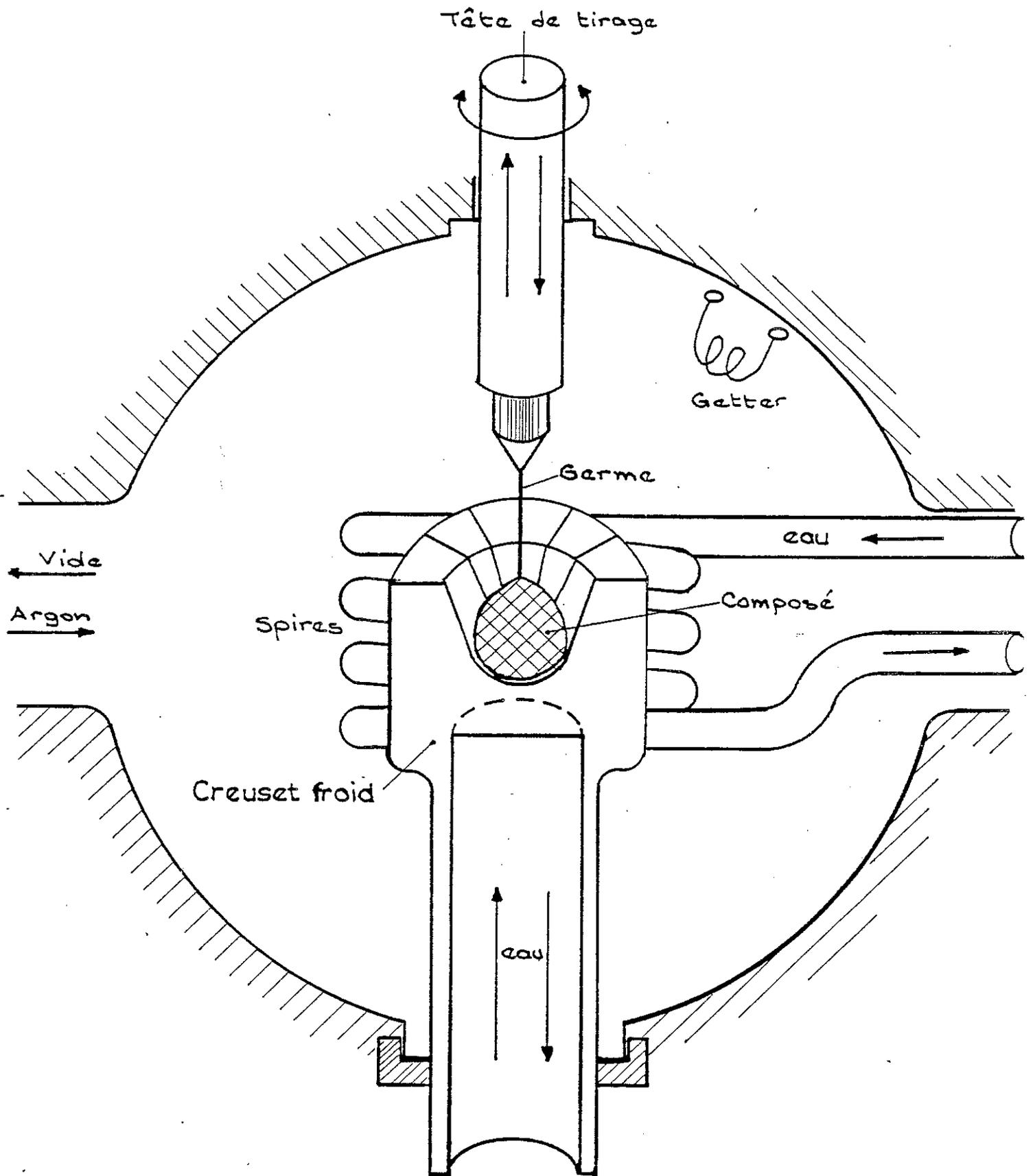


Figure 2-3 : Schéma de principe du four à induction "Czochralski".

On utilise de préférence un germe monocristallin de même nature que l'alliage fondu pour augmenter les chances de tirer un monocristal. De plus, si ce germe est orienté, il est possible de faire croître le cristal suivant la direction cristallographique du germe. Pour obtenir le germe, on fait un tirage préalable à l'aide d'une aiguille de tungstène, et on découpe par électroérosion un germe monocristallin du composé ainsi obtenu. Le creuset froid, les spires et le porte-germe sont logés dans un enceinte en acier inoxydable mise sous pression d'argon durant le tirage. Pour éviter la contamination par les gaz adsorbés sur les surfaces du dispositif expérimental, on fait au préalable un vide très poussé (10^{-7} Torr). Un filament de tantale porté à haute température ($\sim 900^\circ\text{C}$) piège les impuretés et purifie l'atmosphère d'argon.

Grâce à cette méthode, nous avons pu obtenir les échantillons étudiés sous forme de monocristaux d'excellente qualité. Des lingots obtenus, nous avons taillé par électroérosion des sphères de 3,5 mm de diamètre de manière à obtenir un champ magnétique uniforme à l'intérieur de l'échantillon. Cette forme permet également une évaluation précise du champ démagnétisant et par suite du champ interne.

2-2 - METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES

2-2-1 - Méthode de Debye-Scherrer

La pureté des composés polycristallins obtenus est vérifiée à partir de clichés de rayons X sur poudre, par la méthode de Debye-Scherrer. Lorsqu'un cliché ne présente que les raies de diffraction du composé étudié, on peut affirmer que ce dernier ne contient pas plus de 2 % de phases voisines. Cette méthode nous a également permis de déterminer avec précision les paramètres des mailles cristallographiques.

2-2-2 - Méthode de Laue

Cette méthode permet d'orienter des échantillons monocristallins et de tester leur qualité. L'échantillon monocristallin, placé sur un support orientable, est soumis à un faisceau de rayons X polychromatique. Les taches de diffraction recueillies sur un film plan mettent en évidence les symétries du cristal et permettent l'orientation suivant certains axes cristallographiques. Sur les figures 2-4, 2-5 et 2-6, nous avons reproduit les diagrammes de Laue caractéristiques des directions \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille orthohexagonale.

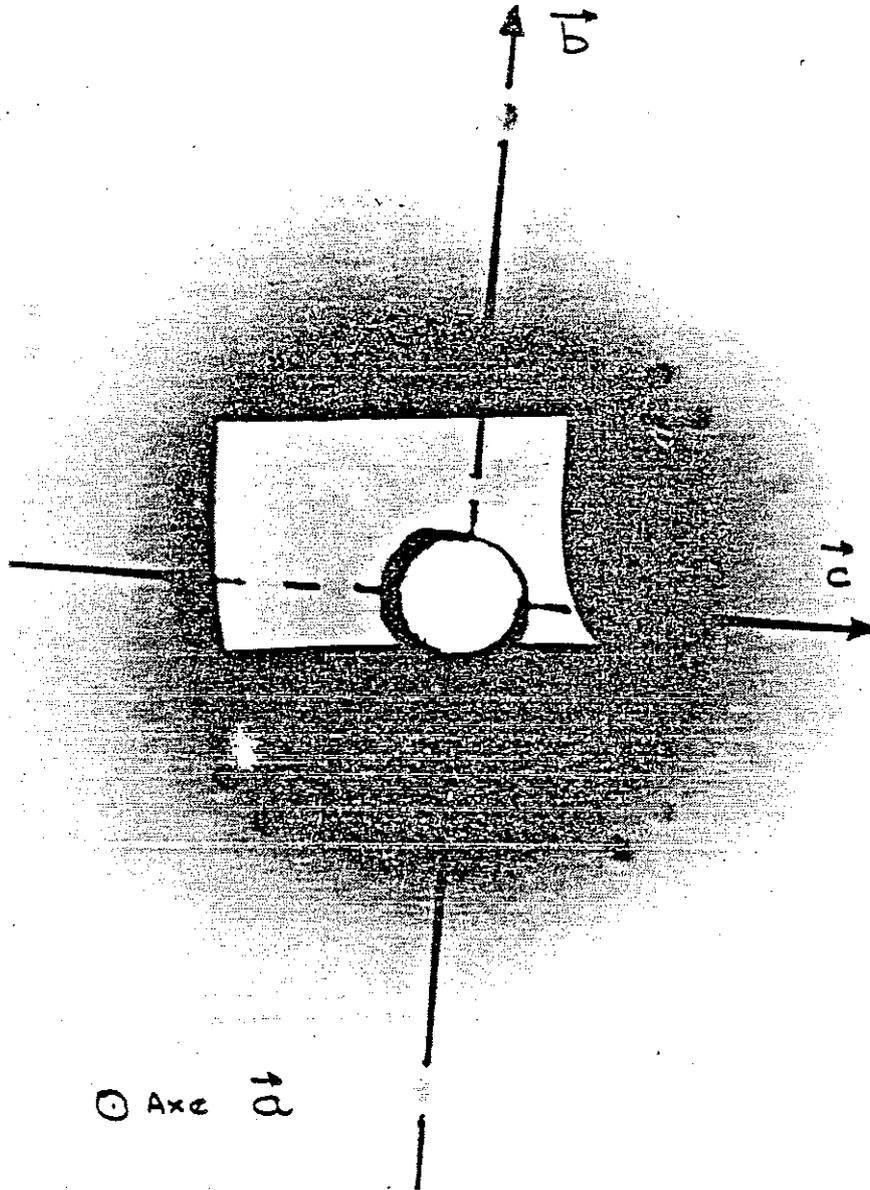


Figure 2-4 : Cliché de Laue d'un cristal de DyNi_5 dont l'axe \vec{a} est parallèle au faisceau incident.

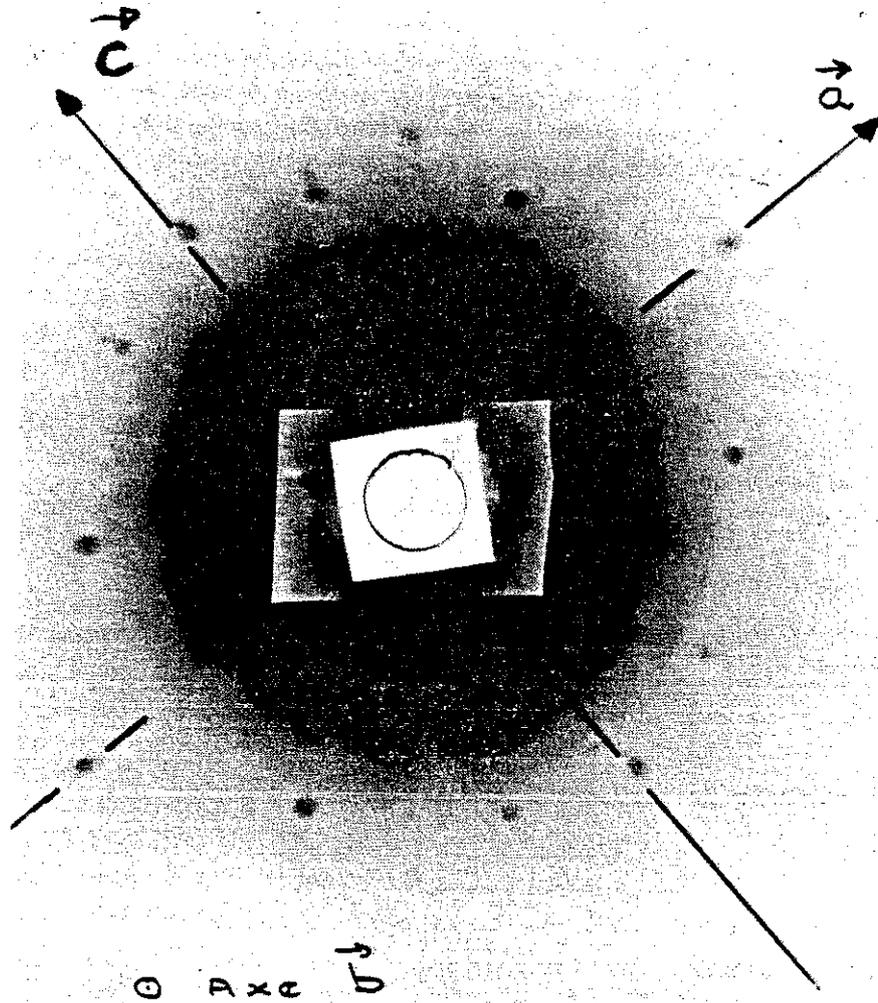


Figure 2-5 : Cliché de Laue d'un cristal de DyNi₅ dont l'axe \vec{b} est parallèle au faisceau incident.

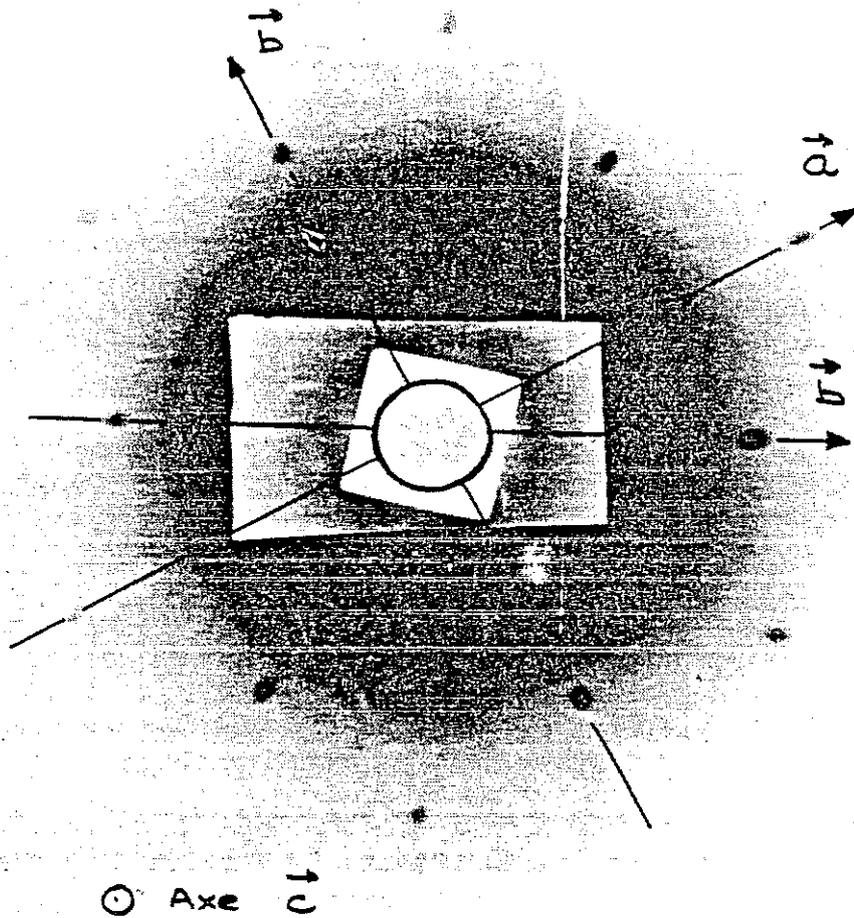


Figure 2-6 : Cliché de Laue d'un cristal de DyNi₅ dont l'axe \vec{c} est parallèle au faisceau incident.

2-2-3 - Méthode du cristal tournant

L'échantillon monocristallin reçoit un faisceau monochromatique. Les conditions de diffraction sont obtenues par rotation 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 - MESURES D'AIMANTATION

Les aimantations ont été mesurées par la méthode d'extraction axiale dans des champs statiques produits soit par un électroaimant ($H_{\max} = 26$ kOe), soit par une bobine supraconductrice ($H_{\max} = 60$ kOe), soit par une bobine sans fer du type Bitter ($H_{\max} = 150$ kOe).

Dans ce qui suit, nous allons décrire l'installation du Service National des Champs Intenses que nous avons le plus souvent utilisée.

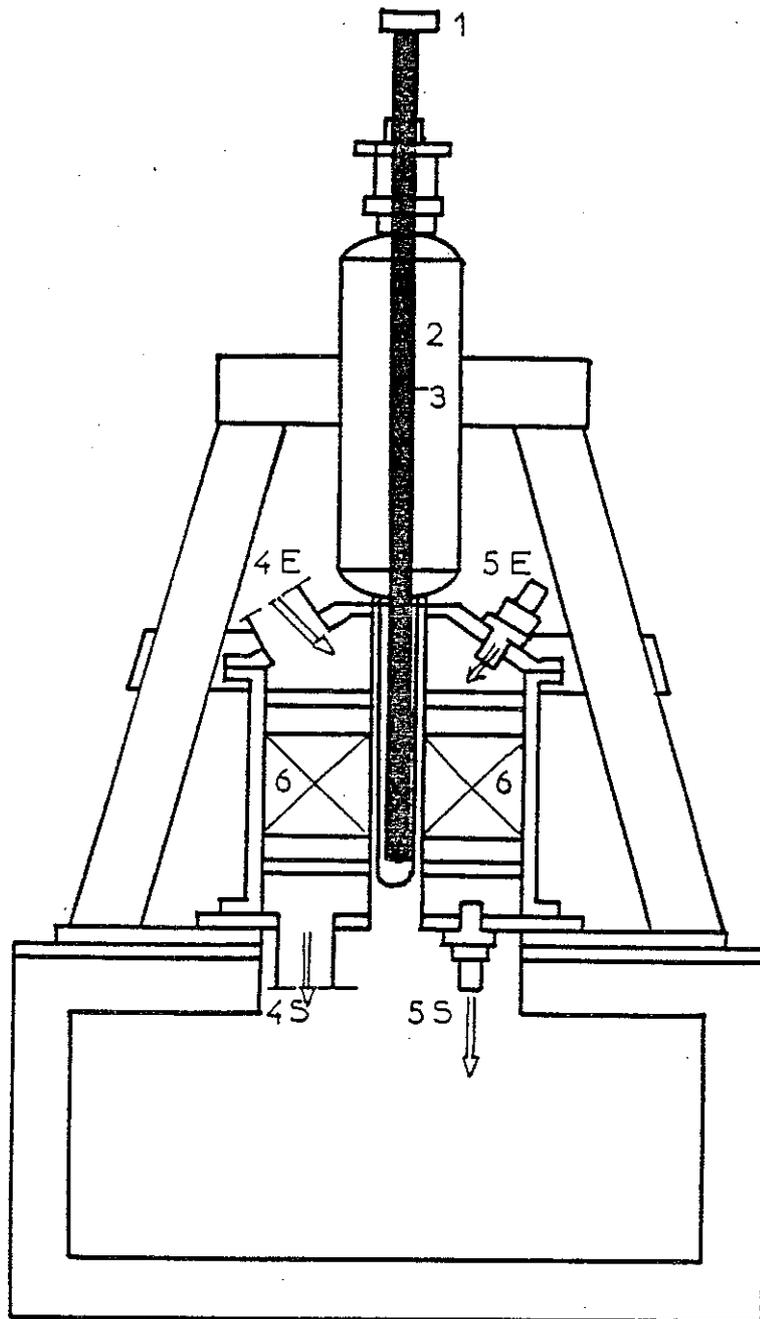
2-3-1 - Description de l'installation (figure 2-7)

La bobine

Le champ magnétique est créé par une bobine sans fer du type de Bitter qui produit un champ de 150 kOe dans un diamètre utile de 50 mm, lorsque la puissance absorbée est de 5 MW. Cette bobine est constituée par un empilement de 198 disques en cuivre. Ces disques sont percés et fendus suivant un rayon. Ils sont isolés sur une face à l'exception d'une section de 18° , qui assure le contact électrique avec la face non isolée du disque voisin. Dix huit tiges en permaglass assurent le centrage et le parfait alignement des trous, qui forment ainsi des canaux permettant la circulation de l'eau de refroidissement. Afin de réduire la résistance de contact entre disques, l'enroulement ainsi formé est serré sous une pression de 100 kg/cm^2 , entre deux plateaux en bronze.

Alimentation de la bobine et refroidissement

L'alimentation de la bobine s'effectue au moyen de deux redresseurs statiques à thyristors dont le courant est stabilisé à $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ A ; chaque redresseur a une puissance nominale de 2,5 MW et peut fournir un courant de 7500 A sous une tension de 334 v. Une telle puissance dissipée



- 1 système d'extraction
- 2 cryostat
- 3 thermostat
- 4 E entrée } circuit de refroidissement
- 4 S sortie }
- 5 E entrée } circuit électrique
- 5 S sortie }
- 6 bobine de Bitter

Figure 2-7 : Schéma de principe de l'ensemble expérimental de mesures d'aimantation en champs intenses.

nécessite un refroidissement hydraulique très performant. Il est assuré par une circulation d'eau déminéralisée dans un circuit fermé en acier inoxydable. Ce circuit a un débit de $180 \text{ m}^3/\text{heure}$ pour une différence de pression de 25 bars. 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 entre 1,5 et 300 K, on utilise un vase cryogénique de 5 litres de contenance que l'on remplit d'hélium liquide. L'échantillon dont le diamètre peut atteindre 6 mm, est en contact avec une capsule métallique, où sont logées côte à côte deux thermosondes, l'une en platine, l'autre en carbone. Entre 4,2 et 20 K, la résistivité du platine tend vers sa valeur résiduelle et la sensibilité de la sonde de platine diminue fortement. De plus, entre 4,2 et 40 K, le platine présente une magnétorésistance importante. En effet, la variation de la résistivité de la sonde de platine à 4,2 K, entre 0 et 150 kOe, correspond à une variation de température de 28 K ; cette variation ne correspond à un écart de température inférieur à 1 degré qu'au-dessus de 80 K. Pour réguler entre 4,2 et 30 K, on utilise la sonde de carbone dont les effets de magnétorésistance sont négligeables. Pour les températures comprises entre 30 et 80 K, on utilise la sonde de platine en champ nul et on contrôle la stabilité de la température avec la sonde de carbone dont la précision diminue quand la température augmente.

La tige porte-échantillon se déplace à l'intérieur d'un thermostat à double enceinte, qui comporte un enroulement chauffant bobiné en double spirale. Cet enroulement est relié à une régulation de température de type proportionnel et intégral. A l'aide d'hélium gazeux, et d'un système de vannes, on met en contact thermique l'échantillon et le bain cryogénique. Pour des températures supérieures à celle du bain, on isole l'échantillon du bain en faisant le vide dans l'enceinte extérieure du thermostat et on alimente en courant les enroulements chauffants. Afin d'obtenir des températures comprises entre 1,5 et 4,2 K, on fait varier la pression de vapeur saturante du bain d'hélium à l'aide d'un groupe de pompage. 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 de la sonde de carbone.

La mesure

La méthode de mesure est celle de l'extraction axiale entre quatre bobines de mesures connectées en série-opposition. Deux d'entre elles jouent essentiellement le rôle de bobines de détection, et les deux autres servent de bobines de compensation dont le but est de réduire les fluctuations du champ dues aux vibrations mécaniques. Ces bobines sont logées à l'intérieur du cryostat ce qui améliore considérablement le couplage bobines-échantillon, et réduit sensiblement les signaux parasites. Le diamètre utile des bobines est de 12 mm. La distance d'extraction est de 20 mm. Le signal induit dans les bobines de mesure est affiché sur un voltmètre intégrateur digital.

2-4 - MESURES DE SUSCEPTIBILITE (figure 2-8)

Les mesures de susceptibilité ont été effectuées sur une balance de translation du Laboratoire mise au point par P. Lethuillier.

Principe de l'appareillage

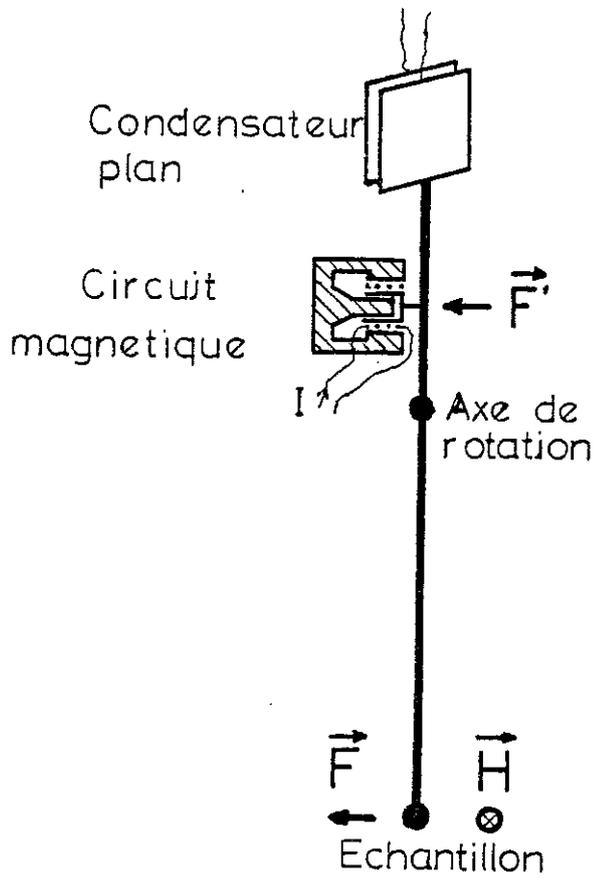
Son principe repose sur le fait qu'un élément de volume dV de matériau paramagnétique, placé dans un champ H présentant un gradient dH/dx , est soumis à une force $F = \chi(HdH/dx)dV$. Pour une carte de champ donnée, la mesure de F conduit à la détermination de χ .

Production du champ magnétique

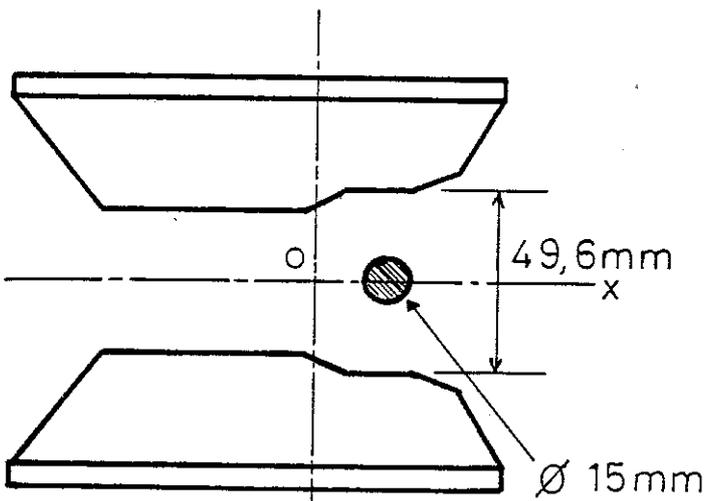
Le champ magnétique est produit par un électroaimant dont les pièces polaires ont une forme telle que le gradient de champ soit horizontal, maximum et constant dans un volume supérieur à la taille de l'échantillon. Le champ appliqué est ajusté à des valeurs comprises entre 0,3 et 7 kOe.

La mesure

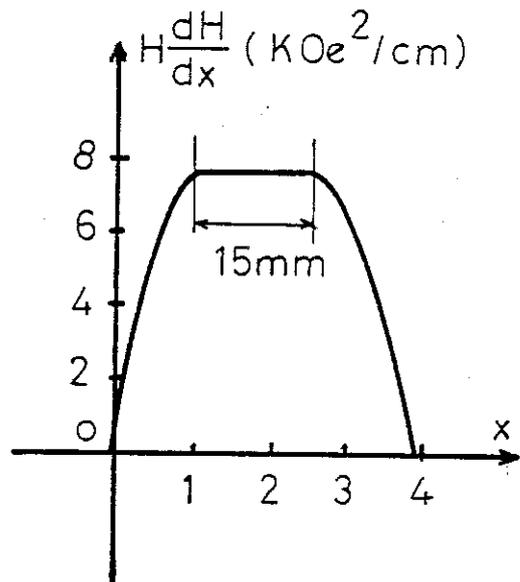
L'action qu'exerce le champ sur l'échantillon est compensée par une force créée par un aimant permanent sur une bobine solidaire de l'équipage porte-échantillon et parcourue par un courant continu ajustable. Du support même de l'échantillon, est solidaire une plaque de condensateur plan. Elle constitue la partie mobile d'un capteur de déplacement ; l'autre armature liée au bâti, mais dont la position est réglable, reste fixe au cours d'une mesure. La mesure du courant dans la bobine conduit à la détermination de la susceptibilité.



a - Schema de principe de la balance de translation



b - Faces polaires de l'électroaimant



c - Gradient de champ magnétique

Figure 2-8 : Balance de translation.

Afin d'augmenter la précision de la mesure, la partie mobile du capteur est réglée de façon qu'en l'absence de champ persiste une force sur l'échantillon (méthode dite du "faux zéro"). Une cloche en plexiglass enveloppe le capteur, le dispositif de compensation et les liaisons électriques en fils très fins, permettant à l'ensemble d'être placé sous vide ou sous atmosphère réduite et contrôlée.

La température

Un cryostat permet l'utilisation de la balance entre 2,2 et 300 K. Un thermostat à double enceinte abrite la tige porte-échantillons où sont logées deux thermosondes (sonde de carbone pour $2,2 \text{ K} \leq T \leq 18 \text{ K}$, sonde de platine pour $18 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$).

2-5 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE

Des mesures de chaleur spécifique ont été effectuées au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble sur un appareillage mis au point par M. Lagnier. Cette installation permet de déterminer la chaleur spécifique en mesure dynamique de 2 à 300 K.



CHAPITRE 3

COMPOSÉS RNi₅ AVEC LES TERRES RARES ISOTROPES :

CONTRIBUTION DES ÉLECTRONS DE CONDUCTION.

3-1 - RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS

Les études magnétiques effectuées sur un monocristal du composé YNi₅⁽¹³⁾, dans lequel l'yttrium est habituellement non magnétique, ont montré qu'à toute température, la variation de l'aimantation est linéaire avec le champ. Aucune anisotropie de l'aimantation n'est observée entre les différents axes cristallographiques. La variation thermique de sa susceptibilité représentée sur la figure 3-1, ne suit pas une loi de Curie-Weiss. La susceptibilité décroît légèrement lorsque la température croît. A 4,2 K, elle vaut $23 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de YNi₅. Dans LaNi₅ un comportement identique a été observé. A 4,2 K, sa susceptibilité vaut $20 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de LaNi₅. Ces composés sont donc des paramagnétiques de Pauli renforcés par l'échange.

Au-dessous de sa température de Curie ($T_c = 32$ K), GdNi₅⁽¹³⁾ présente un comportement ferromagnétique. L'étude d'un monocristal de ce composé a montré que l'axe \vec{a} est de facile aimantation. A 4,2 K, l'anisotropie magnétocristalline entre les axes \vec{a} et \vec{c} est très faible ($0,5 \cdot 10^5$ erg/cm³) ; par atome de gadolinium, elle est inférieure à celle du gadolinium métal⁽²⁰⁾ ($1,5 \cdot 10^6$ erg/cm³). A 4,2 K, l'aimantation spontanée, obtenue par extrapolation en champ interne nul, est de $6,20 \mu_B/\text{GdNi}_5$. En champ croissant, une faible susceptibilité superposée est observée ; sous 140 kOe, elle vaut $30 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole de GdNi₅. Sous ce champ, l'aimantation mesurée vaut $6,40 \mu_B/\text{GdNi}_5$. La variation thermique de l'aimantation spontanée est représentée sur la figure 3-2, elle est en accord avec celle calculée

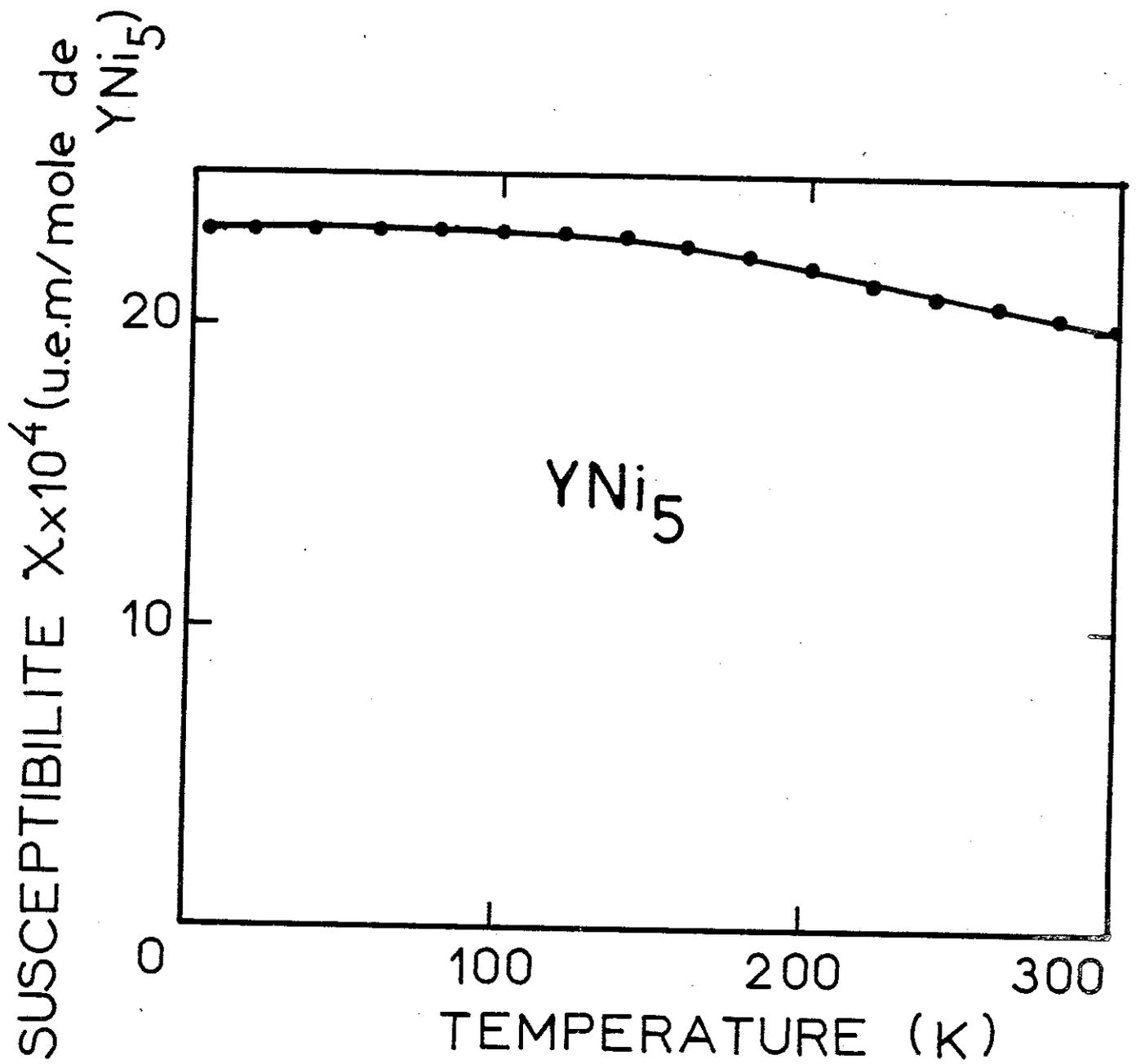


Figure 3-1 : Variation thermique de la susceptibilité du composé monocristallin de YNi₅.

à partir de la fonction de Brillouin $B_{7/2}$. Dans le domaine paramagnétique (12,13), la variation thermique de la susceptibilité (figure 3-2) suit une loi de Curie-Weiss qui définit une température de Curie paramagnétique Θ_p de 31 K. Le moment effectif déduit de la constante de Curie ($7,7 \mu_B/\text{GdNi}_5$) est en accord avec celui de l'ion libre Gd^{3+} ($7,9 \mu_B$).

La valeur de l'aimantation spontanée extrapolée à 0 K ($6,20 \mu_B$) est plus faible que celle de l'ion libre Gd^{3+} ($7 \mu_B$). Cette différence ne peut pas être attribuée à une réduction du moment par les effets dus au champ cristallin, car l'ion Gd^{3+} est dans un état S. De plus, la susceptibilité superposée dans GdNi_5 est importante et du même ordre de grandeur que la susceptibilité de YNi_5 . Ceci montre que dans GdNi_5 , il existe un fort paramagnétisme de Pauli. La réduction de l'aimantation par rapport à la valeur de l'ion libre provient d'une polarisation négative de la bande sous l'effet des interactions dues aux atomes de gadolinium. Ramenée à un atome de nickel, cette aimantation induite vaut $0,16 \pm 0,02 \mu_B/\text{Ni}$ à 4,2 K. Sa variation en fonction des interactions magnétiques a été étudiée dans les composés $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_5$ (13). Elle est portée sur la figure 3-3 en fonction de la concentration en gadolinium. Elle varie presque linéairement avec la concentration en Gd, c'est-à-dire avec le champ moléculaire agissant sur la bande qui a donc un comportement de Pauli.

Afin de préciser l'origine et la localisation du magnétisme de la bande de conduction, nous avons étudié la densité de l'aimantation induite par le champ magnétique dans YNi_5 à partir d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés sur un monocristal.

3-2 - ETUDE DE LA DENSITE D'AIMANTATION INDUITE PAR LE CHAMP DANS YNi_5 PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISES

Afin d'obtenir une carte de la densité d'aimantation induite par le champ dans YNi_5 , nous avons réalisé une expérience de diffraction de neutrons polarisés sur un échantillon monocristallin. Une telle expérience permet d'accéder à la quantité γ , rapport du facteur de structure magnétique F_M et du facteur de structure nucléaire F_N :

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

Pour calculer le facteur de structure F_M , il est donc nécessaire de connaître le facteur de structure nucléaire. Afin de déterminer la structure cristallographique exacte de l'échantillon et de déterminer les valeurs expérimentales des F_N , une expérience de diffraction de neutrons non polarisés a également été réalisée.

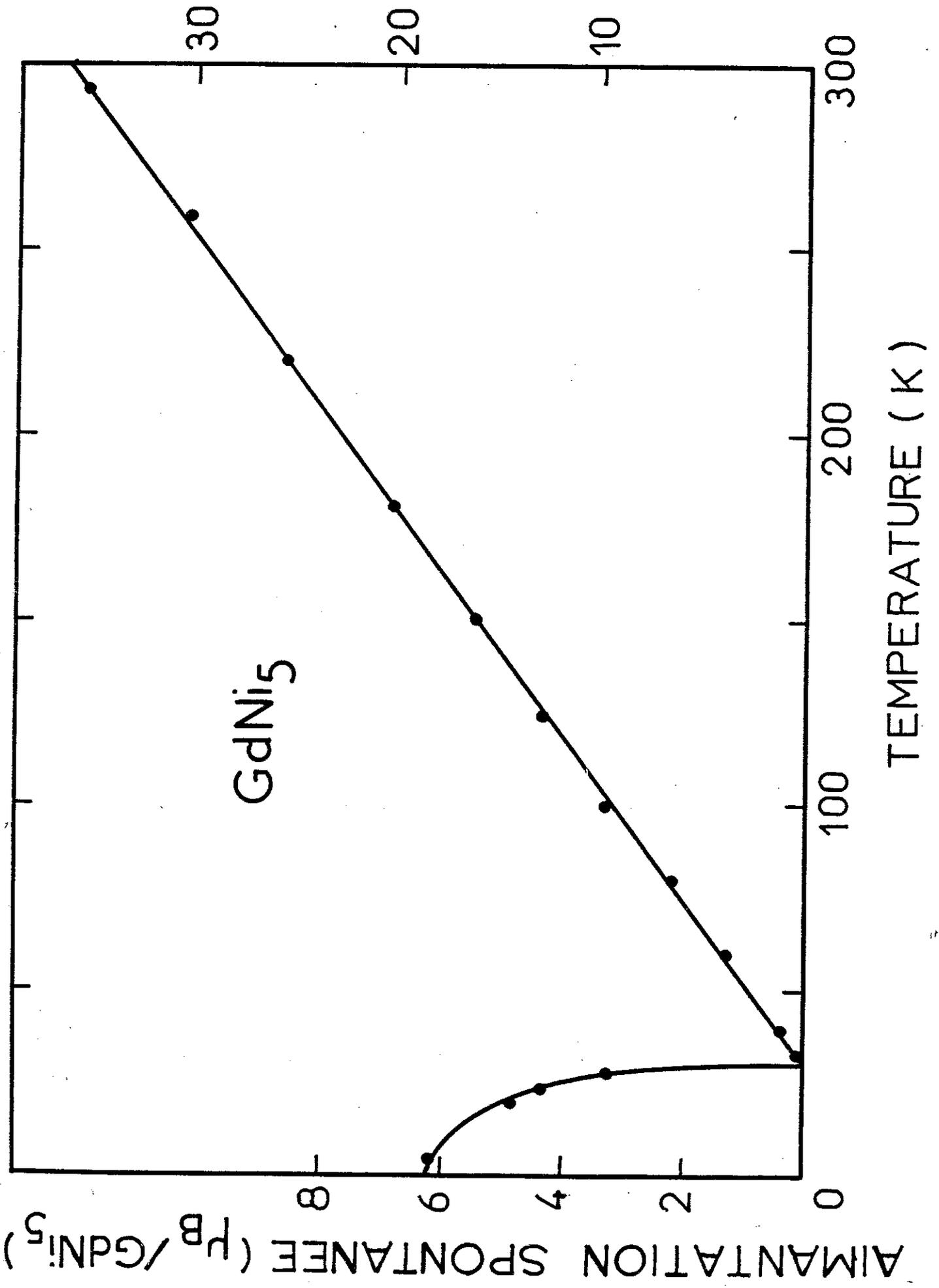


Figure 3-2: Variations thermiques de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique du composé monocristallin GdNi₅.

INVERSE DE LA SUSCEPTIBILITE (u.e.m./mole de GdNi₅)

AIMANTATION SPONTANEE (μ_B/GDNI₅)

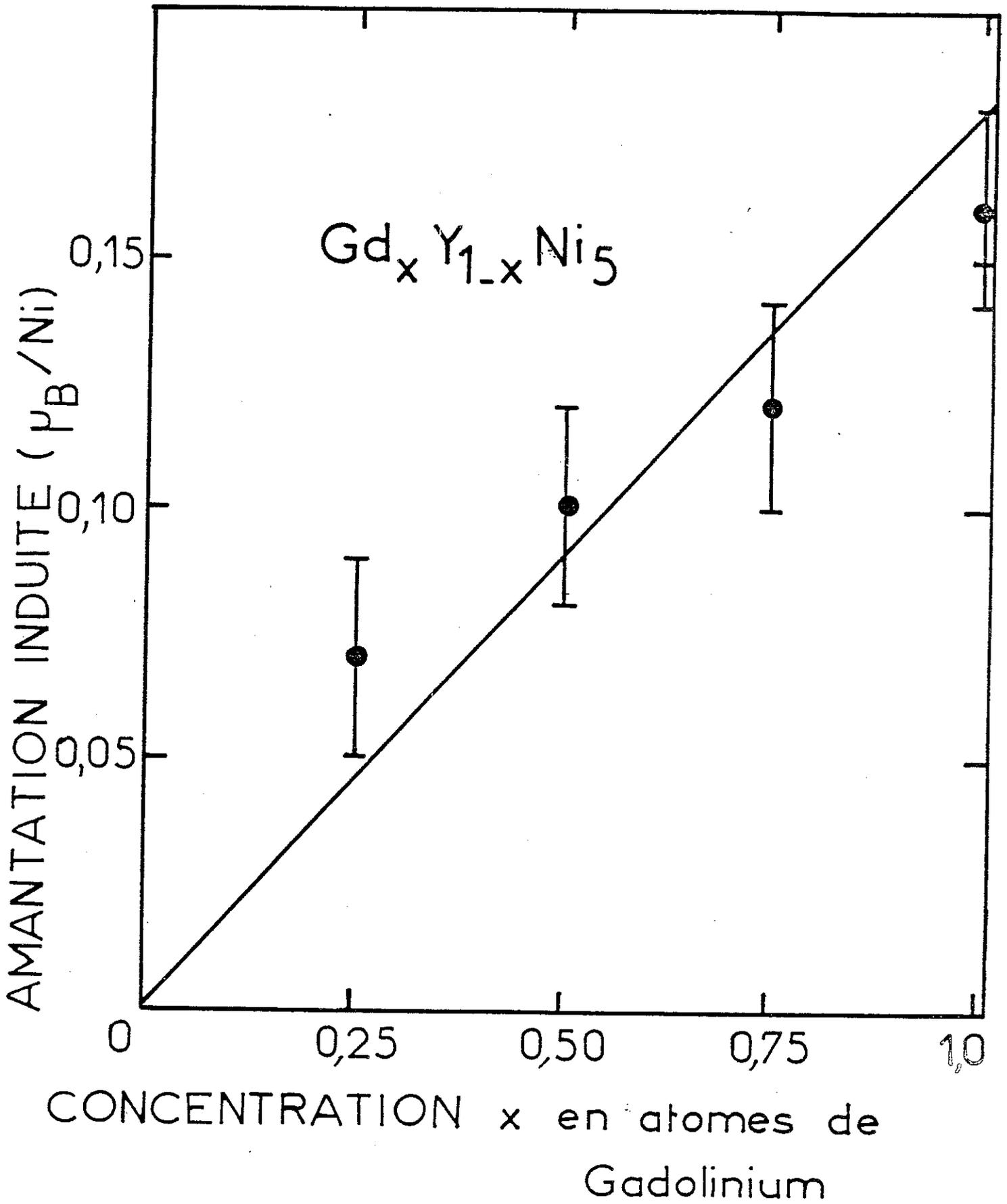


Figure 3-3 : Variation de l'aimantation induite dans les composés $\text{Gd}_x \text{Y}_{1-x} \text{Ni}_5$ en fonction de la concentration en atomes de gadolinium.

3-2-1 - Etude de la structure cristallographique

Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre 4 cercles D10 de l'Institut Laue-Langevin. La longueur d'onde était de $1,245 \text{ \AA}$. Nous avons utilisé le même échantillon que pour l'expérience de neutrons polarisés ; sa forme est celle d'un parallélépipède rectangle de dimensions $(8 \times 0,8 \times 0,8) \text{ mm}^3$, l'axe $[100]$ étant parallèle à la plus grande dimension.

Nous avons mesuré 157 réflexions, correspondant à des valeurs de $\sin\theta/\lambda$ inférieures à $0,77 \text{ \AA}^{-1}$. La correction du facteur de Lorentz est automatiquement effectuée par le programme d'intégration des raies. L'yttrium et le nickel absorbent peu les neutrons. Cependant, le nickel provoque une diffusion incohérente de nature isotopique non négligeable⁽²³⁾ qui contribue à augmenter l'absorption apparente de l'échantillon. Le coefficient linéaire d'absorption totale vaut ainsi : $\mu = 1,35 \text{ cm}^{-1}$. La correction d'absorption $I/I_{\text{mes}} = \exp(\mu \bar{T}_{hkl})$ sur les intensités intégrées mesurées I_{mes} , nous a amené à calculer pour chaque réflexion le parcours moyen, \bar{T}_{hkl} , des neutrons dans le cristal.

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

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

où $I_{h,k,l}$ est l'intensité de la raie observée, corrigée du facteur de Lorentz et de l'absorption ; $\omega_{h,k,l} = 1/\sigma_{hkl}^2$ représente le poids affecté à la raie, σ_{hkl}^2 étant sa variance,

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

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

K est un facteur d'échelle.

Un cristal réel est en général trop gros pour que la théorie cinématique de la diffraction s'applique sans précaution. On introduit alors la notion d'extinction^(24,26) basée sur un modèle de cristal mosaïque. Dans un tel modèle, le cristal est décrit comme un ensemble de petits blocs, suffisamment petits pour qu'à l'intérieur des blocs, le terme correctif à la théorie cinématique, extinction primaire, soit faible. Ces petits blocs sont légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Lorsque deux blocs diffractent en même temps, le deuxième reçoit le faisceau incident diminué de ce qui a été diffracté par le premier bloc, ce qui

correspond à l'extinction secondaire. Les petits blocs provoquent de plus un élargissement du faisceau diffracté, ce qui donne une contribution à l'extinction secondaire liée à la taille des blocs. Le cristal mosaïque est donc décrit à l'aide de deux paramètres, t , la taille des blocs, et g , relié à la mosaïque η du cristal par $g = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\eta}$. Ces deux paramètres permettent d'exprimer l'extinction secondaire. L'extinction primaire est décrite à l'aide du seul paramètre t . L'extinction donne lieu à une diminution de l'intensité mesurée, qui peut se traduire à l'aide du facteur $Y_{h,k,l}$ inférieur ou égal à 1. Pour le cristal de YNi_5 utilisé, l'extinction est faible, et un développement au premier ordre est suffisant. Il conduit aux relations suivantes :

$$Y = 1 - x_p - x_s$$

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

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

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

λ : longueur d'onde en Å,

v : volume de la maille en Å³,

F_{hkl} : facteur de structure en 10^{-12} cm, g : relié à la mosaïque $g = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\eta}$, η en radians

t : taille des blocs en μ ,

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

θ : angle de Bragg.

Nous ne sommes pas parvenus à obtenir un affinement satisfaisant en utilisant la structure idéale de type $CaCu_5$ décrite au chapitre 1. Le défaut habituel rencontré dans les composés isotypes du cobalt^(27,28) qui consiste à remplacer certains atomes d'yttrium par une paire d'atomes de nickel n'a pas rendu compte des intensités observées. Par contre, le facteur de confiance est amélioré lorsque la densité en nickel diminue dans le plan $z = 0$ mais augmente dans le plan $z = 1$. Cette propriété nous a conduit à affiner la structure en introduisant des substitutions désordonnées d'atomes analogues à celles qui permettent de relier la structure AB_5 de YNi_5 à celle des composés moins riches en nickel tels : A_5B_{19} , A_2B_7 , AB_3 et AB_2 ⁽²⁹⁾. Un atome de nickel du plan $z = 0$ est remplacé par un atome d'yttrium. Cependant, pour des raisons stériques, une autre substitution du même type est toujours associée. Compte-tenu

dés déformations et des déplacements d'atomes provoqués par ces deux substitutions, trois atomes supplémentaires de nickel sont introduits dans le plan $z = 1/2$ afin de conserver la symétrie axiale de la paire d'atomes d'yttrium en substitution. Une zone de substitution est représentée sur la figure 3-4. La bipyramide à base hexagonale schématise le défaut. Les déplacements le long de l'axe sénaire sont en évidence sur cette figure. La position des différents atomes est portée sur le tableau 3-1. La figure 3-4a représente les atomes dans la structure idéale ; la figure 3-4b schématise les atomes de la zone perturbée. Ce type de défaut conduit à un composé sous stoechiométrique en yttrium.

Le meilleur accord a été obtenu en considérant que 2 % des atomes de nickel Ni_I sont substitués. La composition du cristal étudié est donc $YNi_{4,82}$. Les longueurs de Fermi de l'yttrium et du nickel valent respectivement $0,76 \cdot 10^{-12}$ cm et $1,03 \cdot 10^{-12}$ cm, valeurs en bon accord avec celles données par Bacon⁽²³⁾ et Bonnet⁽³⁰⁾. Les facteurs de température considérés comme isotropes valent $B_T = 1,0 \pm 0,1$ Å. Enfin les paramètres d'extinction sont $t = 0,5 \pm 0,2$ μ et $g = 300 \pm 50$. La valeur de g trouvée correspond à une mosaïque $\eta = \frac{1}{2\sqrt{t}g} = 3,2 \pm 0,5$ minute d'arc. Suivant la classification proposée par Zachariassen⁽²⁴⁾. Ces valeurs obtenues pour t et g montrent que l'extinction est faible, secondaire de type II, c'est-à-dire résultant principalement de la taille des blocs.

3-2-2 - Expérience de neutrons polarisés

3-2-2-1 - Méthodes expérimentales

a - Appareillage

L'expérience de diffraction de neutrons polarisés a été réalisée à l'aide du diffractomètre D5 de l'Institut Laue-Langevin. Ce diffractomètre trois axes est installé près de la source chaude et permet de travailler à des longueurs d'onde comprises entre 0,4 et 1 Å. Le schéma de principe de l'appareillage utilisé dans le mode deux axes est représenté sur la figure 3-5. Le faisceau de neutrons non polarisés est diffracté par un monochromateur, qui a le double rôle d'extraire un faisceau de neutrons monocinétique et de le polariser. Dans notre cas, ce monochromateur était un cristal de Cu_2MnAl (alliage d'Heussler), dont on utilise la réflexion de Bragg [111] pour laquelle le rapport $\gamma = F_M/F_N$ est égal à -1. Un champ magnétique "polariseur" vertical rend le cristal polariseur monodomaine, ainsi celui-ci ne réfléchit plus que les neutrons d'un des deux états de spin. La polarisation est maintenue sur tout le trajet du faisceau incident par un champ "guide" d'une

- Yttrium
- Nickel

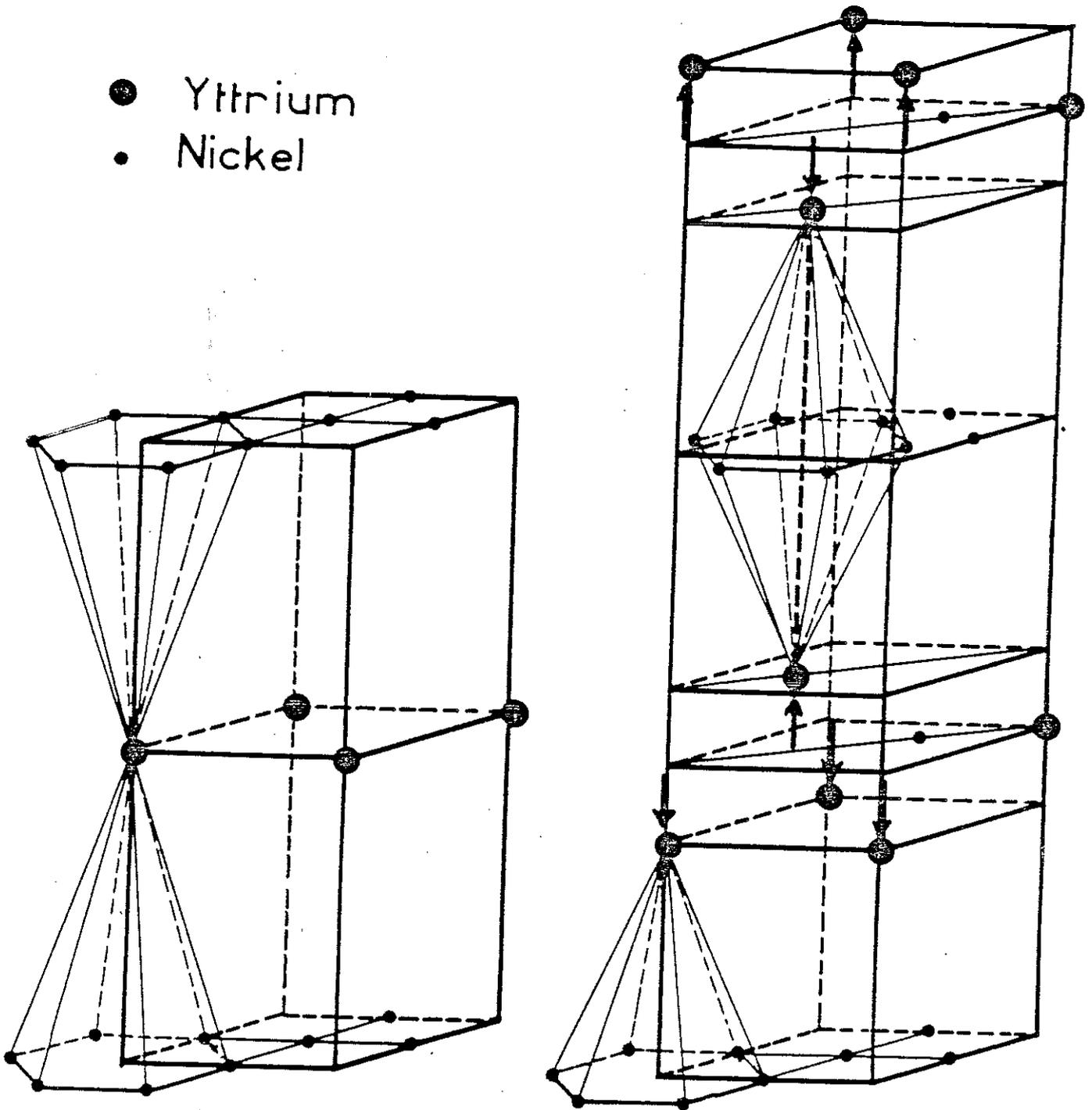


Figure 3-4 : a - Structure hexagonale AB₅ idéale..
b - Zone perturbée par la substitution dans YNi₅.

Atomes	Occupation	Sites	Position
Y	1 - 6s	1a : (0, 0, 0)	
Ni	1 - s	2c : $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$	
	1 - 2s	3g : $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	
Y	3s	2e : $\pm(0, 0, z)$	z = 0,125
Y	s/2	4h : $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$; $\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$	z = 0,125
Ni	s/2	12q : $\pm(x, y, \frac{1}{2})$; $\pm(y, y-x, \frac{1}{2})$; $\pm(x-y, x, \frac{1}{2})$ $\pm(y, x, \frac{1}{2})$; $\pm(x, x-y, \frac{1}{2})$; $\pm(y-x, y, \frac{1}{2})$	x = 0,24 y = 0,39
Ni	s/2	12q "	x = 0,02 y = 0,40

Tableau 3-1 : Positions des atomes dans YNi_5 (groupe d'espace $P6_m$).

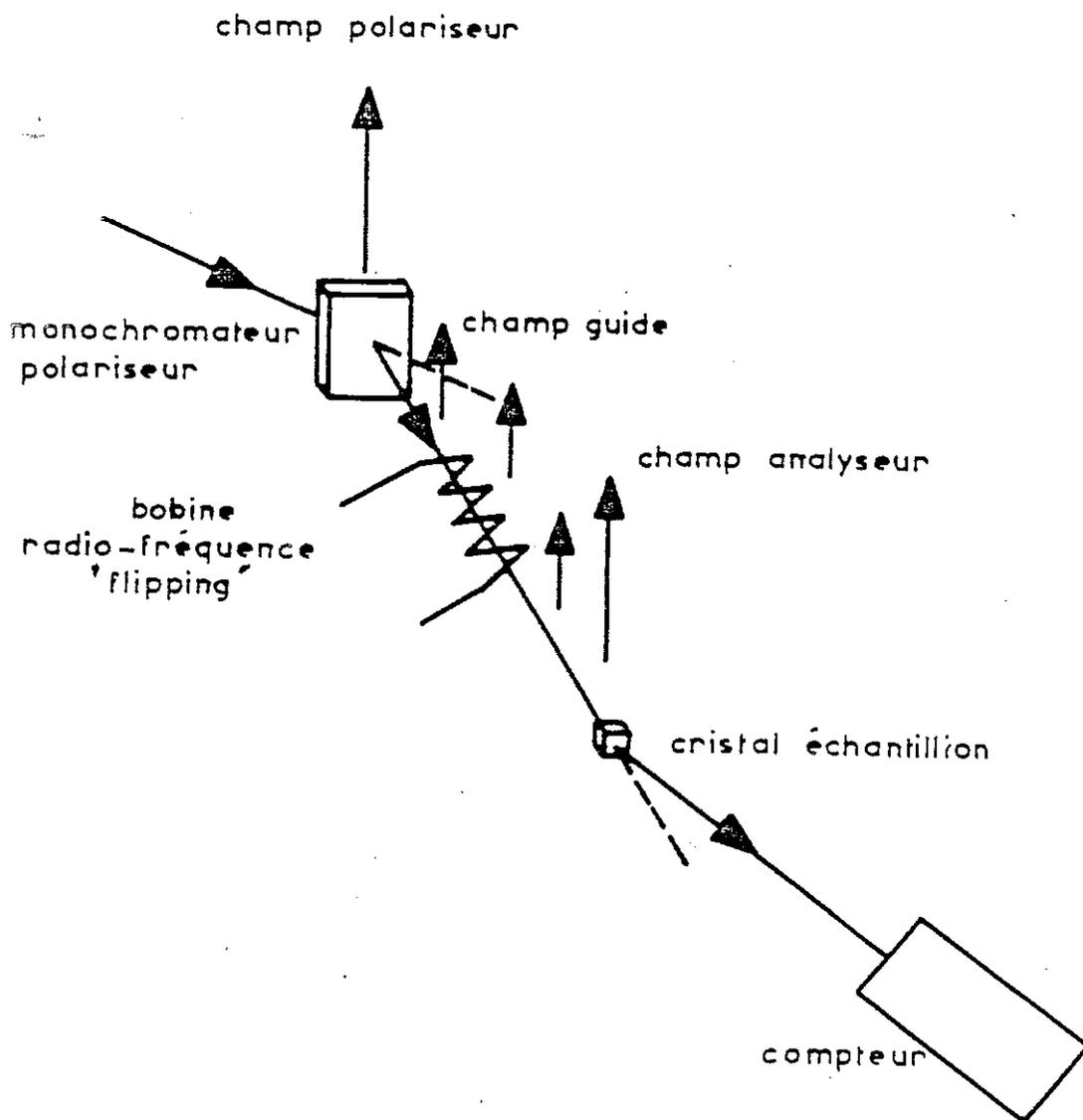


Figure 3-5 : Principe de l'appareillage de diffraction des neutrons polarisés.

centaine d'Oersted. Le renversement du sens de la polarisation par rapport à l'aimantation de l'échantillon (flipping) est obtenu par l'action résonnante d'un champ radiofréquence longitudinal.

b - Principe

Le principe de la mesure est de comparer les intensités diffractées dans les deux états de polarisation initiale du faisceau. Le rapport de ces deux quantités est le rapport de polarisation qui dans le cas d'un cristal d'Heussler monochromateur s'écrit :

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

où F_N est le facteur de structure cristallographique,

F_M le facteur de structure magnétique,

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

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

Si la structure est centrosymétrique, F_N et F_M sont réels. On définit alors la quantité :

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

et le rapport de polarisation s'écrit :

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

La connaissance des F_N , déterminés par l'étude de la structure cristallographique, et celle des γ , déterminés par la mesure des rapports de polarisation, permet de calculer les facteurs de structures magnétiques F_M , $F_M = \gamma F_N$. L'utilisation de neutrons polarisés est beaucoup plus sensible pour la mesure de faibles moments magnétiques que celle de neutrons non polarisés. En effet, lorsque les neutrons ne sont pas polarisés, l'intensité diffractée vaut :

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

Lorsque les neutrons sont polarisés, elle vaut :

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

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

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

en neutrons polarisés :

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

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

c - Conditions expérimentales

Le cristal utilisé est celui qui a servi à l'affinement de la structure cristallographique. Il a été placé avec la direction de l'aiguille, c'est-à-dire l'axe \vec{a} de la maille hexagonale, verticale et parallèle au champ magnétique appliqué. Cette expérience a été réalisée à 100 K de façon à s'affranchir de l'influence à basse température d'éventuelles impuretés paramagnétiques. De manière à induire une aimantation suffisamment élevée, l'échantillon était soumis à un champ de 48 kOe produit par une bobine supraconductrice. La longueur d'onde utilisée était de 0,84 Å. Nous avons mesuré les rapports de polarisation des raies de Bragg de type (0kl) jusqu'à $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0,52 \text{ \AA}^{-1}$. Les raies de ce type ont été choisies afin d'obtenir une projection de la densité d'aimantation parallèlement à l'axe \vec{a} . C'est en effet cette projection qui permet d'avoir le moins d'atomes superposés, et donc de mieux définir l'aimantation de chaque site.

d - Corrections

Les intensités mesurées pour les deux directions de polarisation doivent être corrigées de plusieurs imperfections, qui sont de deux types. D'une part les imperfections dues à l'expérience : polarisation incomplète du faisceau de neutrons incidents dans les deux directions de polarisation et contamination en $\lambda/2$. D'autre part les imperfections provenant de l'échantillon : la dépolarisation par le cristal échantillon du faisceau de neutrons, et l'extinction. La correction d'absorption, dont

nous avons tenu compte lors de l'affinement de la structure cristallo-graphique, n'intervient pas ici, car l'absorption affecte de manière identique les intensités pour les deux sens de polarisation de neutrons. Le rapport de ces intensités est donc indépendant de l'absorption.

Polarisation du faisceau incident

La polarisation du faisceau est caractérisée par le rapport $P = \frac{N^+ - N^-}{N^+ + N^-}$, où N^+ et N^- sont les nombres de neutrons de moment magnétique parallèle ou opposé à l'aimantation de l'échantillon. En pratique P diffère légèrement des valeurs ± 1 qu'il prendrait dans le cas idéal d'un faisceau parfaitement polarisé, c'est-à-dire où l'une des populations N^+ ou N^- serait nulle. Soit P_0 la polarisation du faisceau incident ; lorsque le "flipping" fonctionne, la polarisation devient $-P_0 P_f$. Dans notre cas, P_0 et l'efficacité de "flipping" P_f valent respectivement -0,990 et 0,991.

Dépolarisation par l'échantillon

Une mesure de la polarisation du faisceau avant l'échantillon et une mesure après permettent de définir la polarisation dans l'échantillon en considérant que les faces d'entrée et de sortie interviennent chacune pour moitié dans la dépolarisation. Dans le cas de YNi_5 , où les moments magnétiques sont très faibles, la dépolarisation par l'échantillon est négligeable.

Contamination en $\lambda/2$

L'intensité mesurée doit être corrigée de la contribution de la longueur d'onde $\lambda/2$, dont la présence dans le faisceau dépend de la longueur d'onde utilisée, et du flux de neutrons. Afin de réduire cette contamination, on place un filtre d'erbium sur le trajet du faisceau incident.

En raison de la faiblesse de la contribution magnétique dans YNi_5 , la plupart des corrections sont très faibles. Parmi toutes ces corrections que nous avons effectuées, la plus importante est la correction en $\lambda/2$.

Les rapports de polarisation R ont été mesurés pour plusieurs positions angulaires sur le pic de Bragg car sa position varie légèrement d'un état de spin à l'autre. Dans le cas où la mesure de I^+ et I^-

se fait pour une seule position du compteur. Un tel effet peut conduire à une erreur généralement négligeable mais qui est d'autant plus importante que le rapport de polarisation est voisin de l'unité, ce qui est notre cas⁽³¹⁾.

3-2-2-2 - Résultats expérimentaux et analyse

Les valeurs de F_N , γ et F_M , obtenues après avoir effectué les diverses corrections sur le rapport de polarisation R , pour les raies de type (0kl) jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0,52 \text{ \AA}$ sont portées dans le tableau 3-2. On remarque que les valeurs de γ et par suite de F_M sont très faibles comme on pourrait s'y attendre en raison de la faiblesse de l'aimantation résultante. Bien que les temps de comptage aient été très élevés, les erreurs restent importantes. Cependant, les facteurs de structures magnétiques obtenus sont suffisamment significatifs pour préciser la localisation de l'aimantation induite dans YNi_5 .

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

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

où V est le volume de la maille.

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

$$\rho(y, z) = \int_0^1 \rho(x, y, z) \text{ adx} = \frac{1}{S} \sum_k \sum_l F_M(0kl) \exp \left[-2i\pi(ky + lz) \right]$$

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

Les $F_M(0kl)$ mesurés nous permettent donc de calculer cette projection. Théoriquement, la transformation de Fourier requiert la sommation d'un nombre infini de termes. Le nombre de facteurs de structures magnétiques mesurés étant limité, il apparaît des erreurs de terminaisons de série, qui peuvent se traduire par des oscillations spatiales de la densité, principalement dans les zones de faible densité magnétique. Pour atténuer ces oscillations, qui n'ont pas de sens physique, nous avons calculé la densité moyenne autour des points considérés, en prenant comme surface d'intégration un carré de côté 2δ ⁽³²⁾, où δ est une longueur arbitraire.

Nous avons utilisé pour le calcul de la projection de la densité d'aimantation des programmes mis au point par P.J. Brown (Cambridge, Crystallography Subroutine Library). La projection de la densité d'aimantation avec $\delta = 0,375 \text{ \AA}$, ainsi que la projection schématique de la structure cristallographique, sont représentées sur la figure 3-6. Le

h k l	$\sin\theta/\lambda$	$F_N(10^{-12}\text{cm})$	$\gamma \cdot 10^3$	$F_M(10^{-12}\text{cm}) \cdot 10^3$
0 1 0	0,118	-1,20 (5)	1,27 (11)	-1,52 (20)
0 0 1	0,126	0,35 (3)	4,54 (25)	-1,59 (21)
0 1 1	0,173	0,77 (4)	0,62 (30)	0,48 (25)
0 2 0	0,237	2,77 (15)	0,57 (10)	1,58 (36)
0 0 2	0,252	5,80 (20)	0,70 (5)	4,06 (43)
0 2 1	0,268	-3,20 (15)	0,72 (7)	2,32 (33)
0 1 2	0,278	-1,34 (7)	0,77 (20)	1,03 (32)
0 2 2	0,346	2,62 (15)	0,50 (10)	1,31 (34)
0 3 0	0,355	1,77 (6)	0,07 (3)	0,13 (5)
0 3 1	0,377	3,76 (18)	0,30 (6)	1,13 (28)
0 0 3	0,378	-0,53 (10)	1,88 (26)	-1,00 (32)
0 1 3	0,396	0,57 (10)	0,21 (18)	0,12 (11)
0 3 2	0,435	1,62 (10)	0,06 (3)	0,09 (5)
0 2 3	0,446	-3,35 (16)	0,26 (10)	-0,86 (38)
0 3 3	0,518	3,54 (20)	0,20 (10)	0,71 (40)

Tableau 3-2 : Facteur de structure nucléaire, γ et facteur de structure magnétique.

Les chiffres entres parenthèses désignent l'incertitude sur les derniers chiffres des F_M .

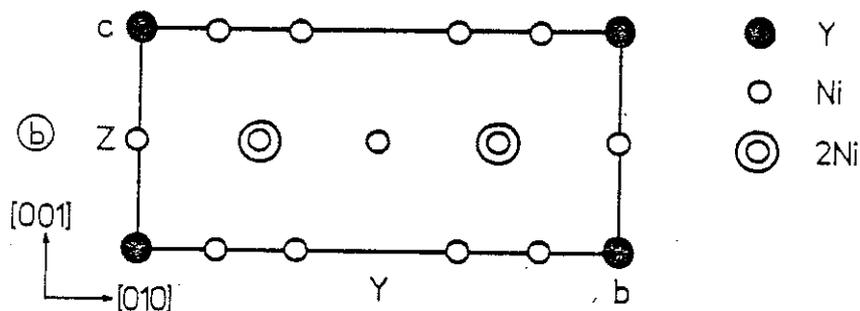
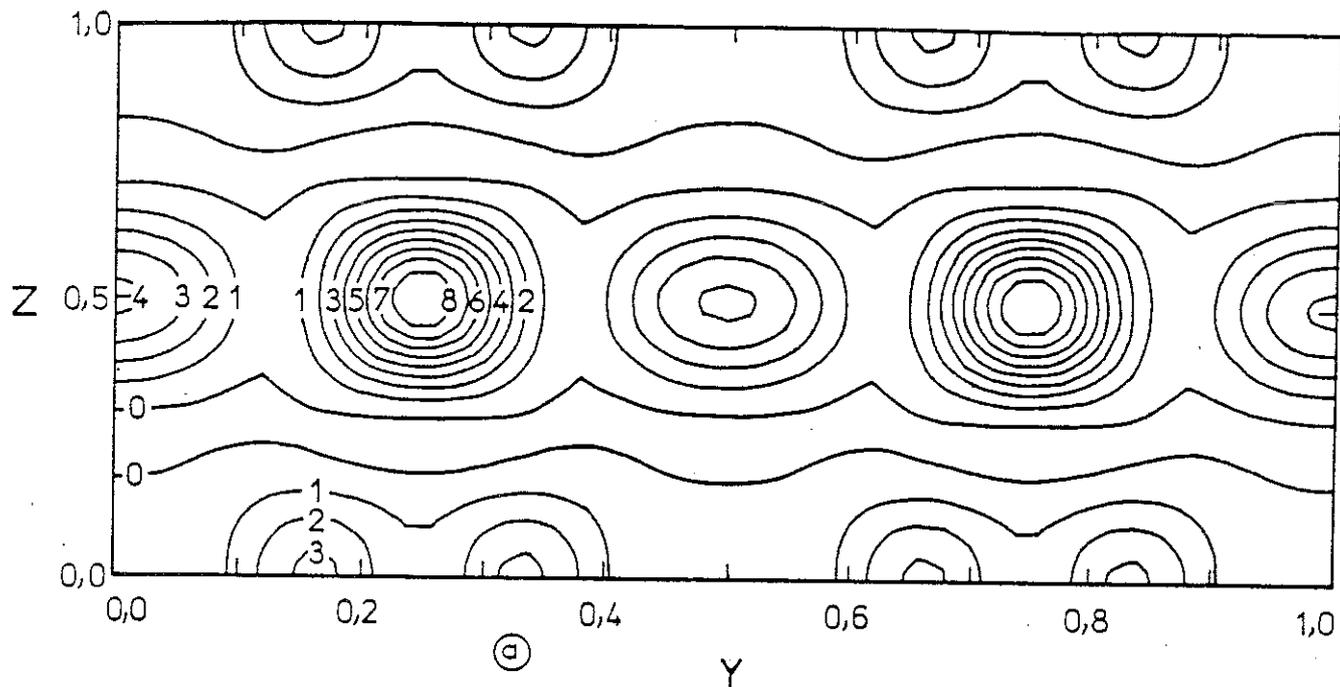


Figure 3-6 : YNi_5 - Projection de la densité magnétique à 100 K sur un plan perpendiculaire à l'axe a de la maille hexagonale.
 a - carte de la densité moyennée sur un carré de côté 2δ , avec $\delta = 0,375 \text{ \AA}$. Les contours sont donnés en $10^{-3} \mu_B/\text{\AA}^2$.
 b - schéma de la projection des atomes.

facteur de structure magnétique de la raie (000) correspond à l'aimantation mesurée à 100 K sous 48 kOe soit : $19,3 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{YNi}_5$.

Dans la limite de la précision expérimentale aucune densité magnétique localisée sur les atomes d'yttrium n'est mise en évidence. Une importante densité positive est localisée sur les sites de nickel. Cependant, on remarque que la densité magnétique des atomes de Ni du site 3g est plus élevée que celle des atomes de Ni du site 2c. L'intégration de la densité magnétique sur chacun des deux sites de nickel conduit à un moment magnétique dans 48 kOe de $2,4 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$ et $4,1 \pm 0,8 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Ni}$ respectivement sur les sites 2c et 3g. La susceptibilité déduite de ces valeurs est $\chi = 20 \pm 3 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole, valeur proche de celle obtenue à partir des mesures magnétiques (23 ± 1 u.e.m./mole). La différence entre les valeurs de ces susceptibilités étant dans les limites de la précision expérimentale, il n'est pas possible de lui attribuer une signification physique. Sur la figure 3-7 nous avons reporté le facteur de forme du nickel obtenu à partir des moments magnétiques déduits de la projection de Fourier. Compte tenu de l'importance des marges d'erreur, les points expérimentaux sont en bon accord avec la courbe en trait plein qui correspond à la localisation des électrons 3d dans le nickel métallique⁽³³⁾.

3-3 - DISCUSSION

L'expérience de diffraction de neutrons polarisés a montré que la susceptibilité de YNi_5 provenait de la bande 3d du nickel. La différence entre les moments magnétiques induits sur les atomes Ni_I et Ni_{II} des sites 2c et 3g montre l'importance des effets dus à l'environnement local de ces atomes. Enfin la localisation des électrons 3d est analogue à celle du nickel métallique.

Ces caractéristiques que nous avons mises en évidence peuvent être comprises à la lumière de la structure de la bande de l'alliage. Ce dernier est formé par l'association d'une bande 3d étroite et d'une bande 4d plus large (figure 3-8a). La différence d'électronégativité des constituants, c'est-à-dire de leur niveau de Fermi, donne lieu à un transfert des électrons 4d vers la bande 3d qui n'est pas complètement remplie et qui se trouve plus basse en énergie. L'écrantage des potentiels nucléaires qui en résulte conduit à un rapprochement des deux bandes et par suite à une hybridation des états 3d et 4d d'énergie voisine. La densité d'états dans cette région présente alors une forte courbure positive (figure 3-8b). Ces différentes caractéristiques ont

été évaluées à partir d'un calcul de bande dans le composé YNi_2 par M. Cyrot et M. Lavagna⁽³⁴⁾. L'évolution des propriétés magnétiques des différents composés Y-Ni^(35,38) s'explique à l'aide de ces caractéristiques de la structure de bande et de la position du niveau de Fermi par rapport à la zone d'hybridation.

La localisation du magnétisme dans YNi_5 est analogue à celle observée dans le composé YNi_3 présentant un très faible ferromagnétisme itinérant. Cette localisation peut être déduite de la structure de bande locale. Sur les sites de nickel, la bande est presque remplie et les états ont un caractère antiliant. Un magnétisme avec une localisation analogue à celle du nickel métallique doit être alors observée sur les sites de nickel. Au contraire, sur les sites d'yttrium, la bande est presque vide et les états ont un caractère liant. La densité d'états locale au niveau de Fermi est très faible. La contribution magnétique des électrons de cette bande locale est donc très faible et fortement délocalisée. Un magnétisme localisé sur les atomes d'yttrium n'est donc pas réaliste.

Le moment et, en conséquence la susceptibilité du nickel du site 3g est supérieur à celui du site 2c. La susceptibilité du nickel s'écrit $\chi_{Ni} = R\chi_{Ni}^0$, où χ_{Ni}^0 est la susceptibilité en l'absence d'échange fonction de la densité d'états au niveau de Fermi et $R = 1/(1 - n_{NiNi} \chi_{Ni}^0)$ le facteur de renforcement où n_{NiNi} représente les interactions entre atomes de nickel. Les atomes Ni_{II} du site 3g possèdent 8 atomes de nickel premiers voisins à 2,44 Å alors que les atomes Ni_I du site 2c possèdent 6 atomes de nickel premiers voisins à cette même distance. Par contre, l'environnement en yttrium des deux types d'atomes est peu différent. La plus forte susceptibilité des atomes Ni_{II} doit donc provenir d'une plus grande valeur du facteur R liée à des interactions nickel-nickel plus élevées.

FACTEUR DE FORME DU NICKEL

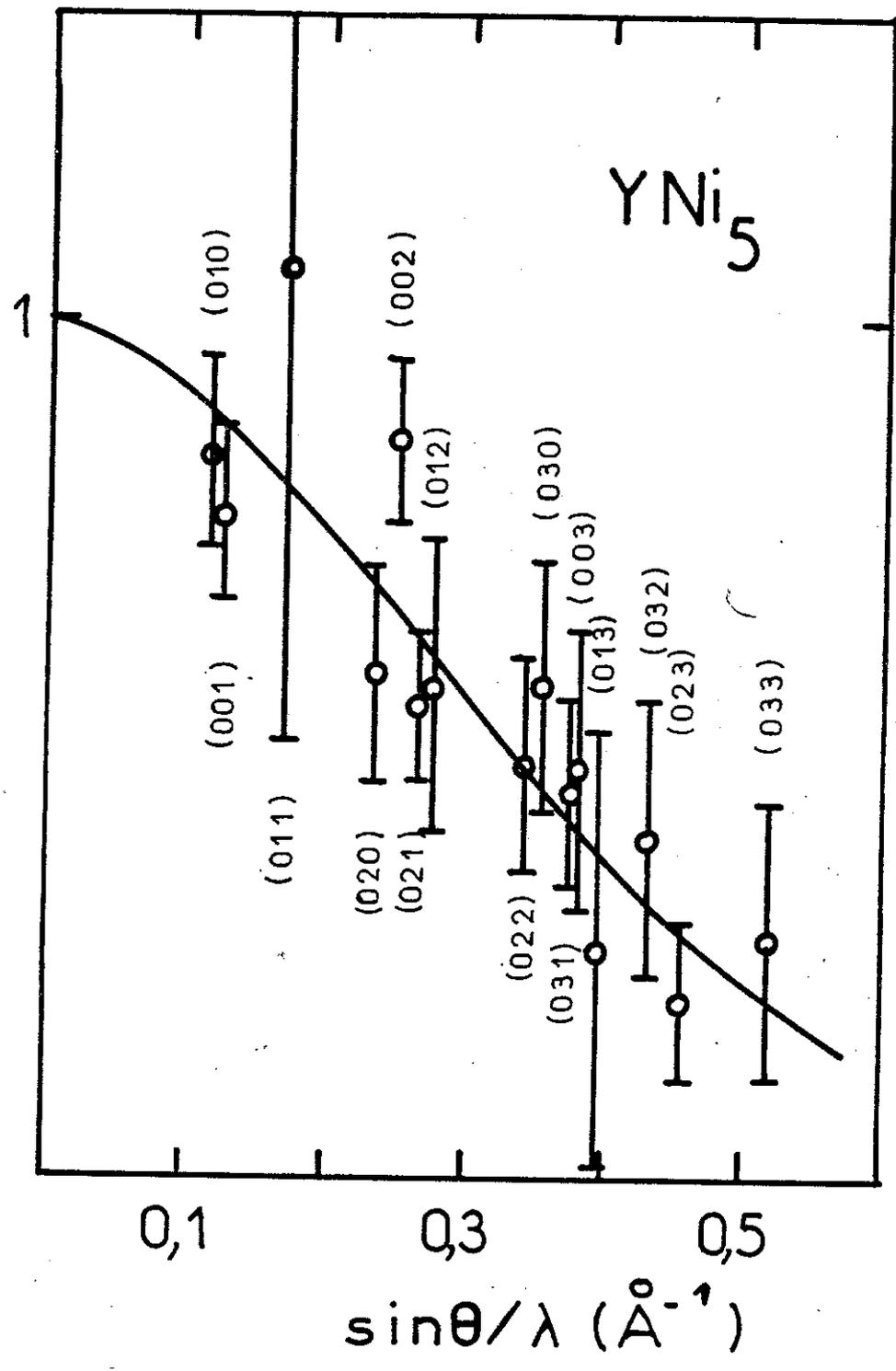


Figure 3-7 : Facteur de forme du nickel dans YNi₅.

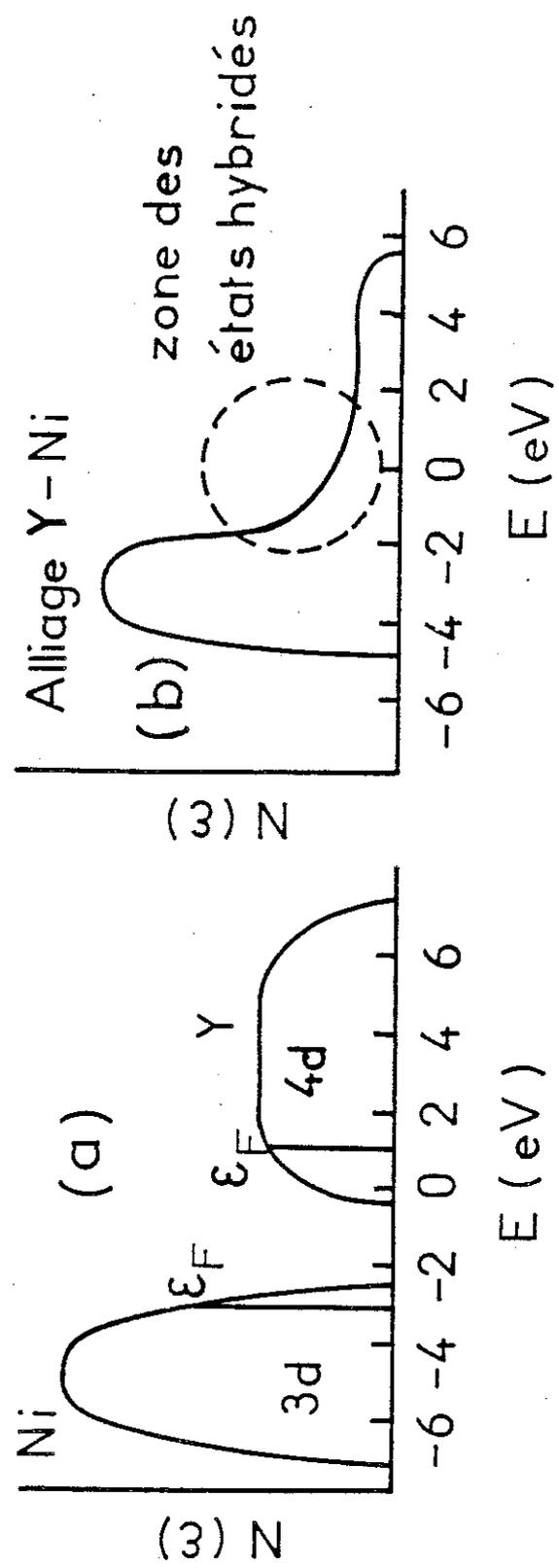


Figure 3-8 : Schéma de la modification de la structure de bande à la formation de l'alliage 3d-4d.

CHAPITRE 4

INFLUENCE DU CHAMP CRISTALLIN SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

DES COMPOSÉS DE TERRES RARES À STRUCTURE UNIAXE

4-1 - L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN

Dans un cristal, un ion est soumis au potentiel électrostatique dû à son environnement. A la différence des éléments de transition 3d, pour les ions terres rares 4f, cette interaction est toujours plus faible que le couplage spin-orbite ou couplage Russell-Saunders. Ce couplage donne lieu à des multiplets définis par les nombres quantiques L, S et J. L'écart entre le multiplet fondamental et le premier excité est toujours supérieur à 2000 K pour tous les ions terres rares excepté le samarium et l'euporium où il est respectivement de l'ordre de 1550 K et 600 K. La décomposition de chaque multiplet par le champ cristallin, généralement de l'ordre de 300 K se traite alors comme une perturbation. Cette perturbation lève la dégénérescence d'ordre $2J+1$ de chacun des multiplets.

4-1-1 - Décomposition du multiplet fondamental par le champ cristallin ⁽³⁹⁾

Chaque multiplet caractérisé par le nombre quantique J est associé à la représentation D_J du groupe de rotation. Soit G le groupe de symétrie ponctuel du site de l'ion considéré. Le potentiel électrique perturbateur est invariant dans les opérations de symétrie du groupe G. La représentation D_J peut alors se décomposer selon les représentations irréductibles Γ_i du groupe G :

$$D_J = \sum_i n_i \Gamma_i \quad (4-1)$$

La dégénérescence du multiplet est alors levée ; à chaque représentation Γ_i est associé un niveau d'énergie dont la dégénérescence est égale à

l'ordre de Γ_1 . La théorie des groupes permet donc de prévoir la décomposition de chaque multiplet par le champ cristallin ; cependant elle ne permet pas la détermination des niveaux d'énergie de cette décomposition. Sur le tableau 4-1, nous avons reporté la décomposition des D_J des ions terres rares étudiés selon les représentations du groupe de symétrie hexagonale ($\frac{6}{m}$ mm) caractéristique de leur environnement dans les composés RNi_5 .

Tableau 4-1

ions	D_J	décomposition
Pr^{3+}	D_4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
Nd^{3+}	$D_{9/2}$	$\Gamma_7 + 2\Gamma_8 + 2\Gamma_9$
Tb^{3+}, Tm^{3+}	D_6	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
Dy^{3+}, Er^{3+}	$D_{15/2}$	$3\Gamma_7 + 2\Gamma_8 + 3\Gamma_9$
Ho^{3+}	D_8	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5 + 3\Gamma_6$

Les représentations $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ et Γ_4 étant d'ordre un, les niveaux d'énergie qui leur sont associés sont des singulets. Les autres représentations étant d'ordre deux, les niveaux d'énergie qui leur sont associés sont des doublets.

4-1-2 - Formalisme (40)

Soit $V(\vec{r}_i)$ le potentiel agissant sur l'électron i de l'ion magnétique étudié. L'Hamiltonien perturbateur de champ cristallin peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_c = \sum_i q_i V(\vec{r}_i) = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (4-2)$$

où \vec{r}_i est un opérateur qui désigne la position de l'électron et $q_i = -e$ sa charge.

Nous ne prenons en considération dans la somme \sum_i que les électrons de la couche incomplète 4f, car le champ cristallin n'affecte les couches pleines qu'à un ordre supérieur.

Il est plus aisé de traiter mathématiquement cet Hamiltonien lorsqu'il est exprimé en fonction des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)$. Il devient :

$$\mathcal{H}_c = -e \sum_i \sum_l r_i^l \sum_{m=-l}^l A_l^m Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (4-3)$$

où les A_l^m sont des coefficients qui dépendent de l'environnement. Le nombre de termes intervenant dans le développement est limité par la symétrie du groupe ponctuel du site qui laisse l'Hamiltonien invariant. Le nombre de termes est d'autant plus grand que la symétrie est basse. Pour un ion dans un site de symétrie hexagonale, l'Hamiltonien de champ cristallin s'écrit :

$$\mathcal{H}_c = -e \sum_i \left[A_2^0 r_i^2 Y_2^0 + A_4^0 r_i^4 Y_4^0 + A_6^0 r_i^6 Y_6^0 + A_6^6 r_i^6 Y_6^6 + \dots \right] \quad (4-4)$$

Nous verrons par la suite que seuls les quatre premiers termes de ce développement n'interviennent dans la diagonalisation de l'Hamiltonien. Le modèle le plus simple est le modèle des charges ponctuelles dû à Van Vleck⁽⁴¹⁾ et Polder⁽⁴²⁾. On considère que le potentiel électrostatique de l'environnement provient des charges électriques situées au centre des atomes du cristal. Au point \vec{r} , le potentiel électrostatique peut être écrit :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - \vec{r}|} \quad (4-5)$$

où q_j est la charge de l'ion j et R_j sa position.

Ce potentiel peut être calculé exactement. Généralement, il donne le signe correct des coefficients A_l^m mais il s'avère quantitativement inexact dans la plupart des cas. En effet, il néglige la distribution spatiale des charges des ions, le recouvrement des fonctions d'onde de l'ion magnétique avec celles des ions voisins et l'écrantage de la couche magnétique par les couches électroniques externes ; bien que pour ce dernier effet, on introduit un coefficient d'écrantage. Par ailleurs, dans les composés à caractère métallique, la répartition des électrons de conduction n'est ni uniforme (cas des électrons libres) ni sphériques mais anisotropes (caractère p, d ou f), et donne lieu à une forte contribution à l'Hamiltonien de champ cristallin.

Dans la base $|J, M_J\rangle$ du multiplet considéré, les éléments de la matrice qui doit être diagonalisée sont du type :

$$\langle J, M_J | \mathcal{H}_c | J, M_J' \rangle = \langle J, M_J | -e \sum_i V(\vec{r}_i) | J, M_J' \rangle \quad (4-6)$$

les fonctions $|J, M_J\rangle$ sont construites à partir de fonctions d'onde à un électron :

$$\Phi_i = \Psi_i(\vec{r}_i) \chi_i(\vec{s}_i) \quad (4-7)$$

où Ψ_i représente l'état orbital et χ_i l'état de spin sur lesquels les termes correspondants $V(\vec{r}_i)$ de \mathcal{H}_c agissent. L'élément de matrice se réduit donc à une somme de termes du type :

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}_i) r_i^{-1} Y_{1,1}^m(\theta_i, \varphi_i) \Psi_i(\vec{r}_i) d^3r_i \quad (4-8)$$

puisque $\Psi_i(\vec{r}_i) = R_{nl}(r_i) Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$, cette intégrale est le produit de deux parties :

une partie radiale :

$$\langle r^{-1} \rangle = \int [R_{nl}(r_i)]^2 r_i^{-1} r_i^2 dr_i \quad (4-9)$$

et une partie angulaire :

$$\int Y_{1,m'}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{1,m}(\theta_i, \varphi_i) Y_{1,m''}(\theta_i, \varphi_i) \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i \quad (4-10)$$

Pour les ions terres rares les quantités $\langle r^{-1} \rangle$ sont tabulées. En appliquant le théorème des 3 représentations à l'intégrale (4-10), on établit des règles de sélection qui limitent le nombre d'éléments de matrice différents de zéro. En particulier, dans le développement de $V(\vec{r}_i)$, on ne retient que les termes avec l pair et inférieur ou égal à 6.

Stevens⁽⁴³⁾ a proposé une méthode élégante pour l'évaluation des éléments de matrice de \mathcal{H}_c (équation 4-6). Elle élimine la nécessité de faire intervenir des fonctions d'onde à un électron par l'utilisation d'un opérateur équivalent à \mathcal{H}_c qui ne contient que des opérateurs de moments angulaires qui agissent sur la partie angulaire de la fonction d'onde. Pour obtenir cet opérateur équivalent, on remplace dans l'Hamiltonien de champ cristallin \mathcal{H}_c , x , y et z par J_x , J_y et J_z respectivement en respectant les règles de commutation dans J_x , J_y et J_z . A titre d'exemple :

$$\sum_i r_i^2 Y_2^0(\theta_i, \psi_i) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \sum_i [3z_i^2 - r_i^2] + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \quad (4-11)$$

Ainsi on écrira :

$$\langle J, M_J | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | J, M_J \rangle \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle \langle J, M_J | 3J_z^2 - J(J+1) | J, M_J \rangle \quad (4-12)$$

Les opérateurs O_1^m sont les opérateurs équivalents de Stevens, les coefficients Θ_J ($\Theta_2 = \alpha_J$, $\Theta_4 = \beta_J$, $\Theta_6 = \gamma_J$) sont tabulés par Stevens. Ils caractérisent la non sphéricité de la couche 4f de l'ion considéré. A titre d'exemple, l'Hamiltonien perturbateur en symétrie hexagonale s'écrira :

$$\mathcal{H}_c = A_2^0 \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 + A_4^0 \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0 + A_6^0 \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0 + A_6^6 \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^6 \quad (4-13)$$

ou encore :

$$\mathcal{H}_c = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (4-14)$$

Ions Kramers

Suivant que le nombre d'électrons de la couche 4f est pair ou impair, la dégénérescence du multiplet fondamental de l'ion libre est respectivement impair (ion non Kramers) ou pair (ion Kramers). D'après le théorème de Kramers, dans le cas d'un ion Kramers en l'absence de champ magnétique, tous les niveaux sont au moins des doublets. Pour un ion non Kramers au contraire, la dégénérescence peut être totalement levée. En particulier, le niveau fondamental peut être un singulet.

4-2 - MANIFESTATIONS EXPERIMENTALES DU CHAMP CRISTALLIN DANS LES COMPOSES

A SYMETRIE HEXAGONALE

En levant la dégénérescence du multiplet fondamental, le champ cristallin, dans les composés de terres rares où le couplage spin-orbite est très élevé, conduit à une forte anisotropie de l'énergie et à une forte anisotropie de l'aimantation. La forte anisotropie de l'énergie est responsable, dans le domaine ordonné magnétiquement, de la direction des moments.

Lorsque le niveau fondamental ne correspond plus à la valeur maximum de J_z , le moment est réduit dans la direction de facile aimantation et ce d'autant plus que les interactions d'échange sont faibles. En particulier dans le cas d'un singulet, le moment est uniquement induit par les interactions d'échange et par le champ magnétique appliqué. A basse température, les propriétés magnétiques dépendent essentiellement de la fonction d'onde du fondamental. A plus haute température, elles reflètent le peuplement des niveaux excités thermiquement. L'étude des variations thermiques des principales propriétés magnétiques (susceptibilité, aimantation, anisotropie, chaleur spécifique, diffusion inélastique de neutrons) permet de préciser la décomposition du multiplet fondamental par le champ cristallin.

4-2-1 - Mesures d'aimantation en champ intense dans le domaine ordonné

Les courbes d'aimantation mesurées sur un échantillon monocristallin suivant les principales directions cristallographiques dépendent essentiellement des effets dus au champ cristallin et des interactions d'échange que l'on traite habituellement dans l'approximation du champ moléculaire. Dans les composés RNi_5 étudiés, ces mesures ont été effectuées selon les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille orthohexagonale. Sur la figure 4-1, nous avons schématisé deux types de courbes d'aimantation généralement observées dans le domaine ordonné pour les composés à structure hexagonale. La plupart du temps, le terme d'ordre deux est prépondérant et impose aux moments magnétiques d'être parallèles ou perpendiculaires à l'axe \vec{c} . Cependant, une compétition du terme d'ordre deux avec les termes d'ordre supérieur peut conduire à une direction des moments intermédiaire entre l'axe \vec{c} et le plan de base.

Dans le cas illustré figure 4-1-a, le terme B_2^0 est négatif et l'aimantation est parallèle à l'axe \vec{c} . Le point A_f correspond à l'aimantation spontanée. Lorsque cette valeur est inférieure à $g_J \mu_B J$, un terme d'aimantation supplémentaire dépendant du champ s'ajoute à cette aimantation spontanée (courbe $A_f f$) ; il correspond à la purification des niveaux par effet Zeeman. Les axes \vec{a} et \vec{b} étant perpendiculaires à l'axe \vec{c} , aucune aimantation spontanée n'est observée selon les directions du plan de base. Selon ces directions, la variation de l'aimantation avec le champ correspond à l'effet conjugué de la rotation des moments et de la variation de leurs modules. La différence entre les directions \vec{a} et \vec{b} correspond à l'anisotropie du plan de base qui est généralement faible.

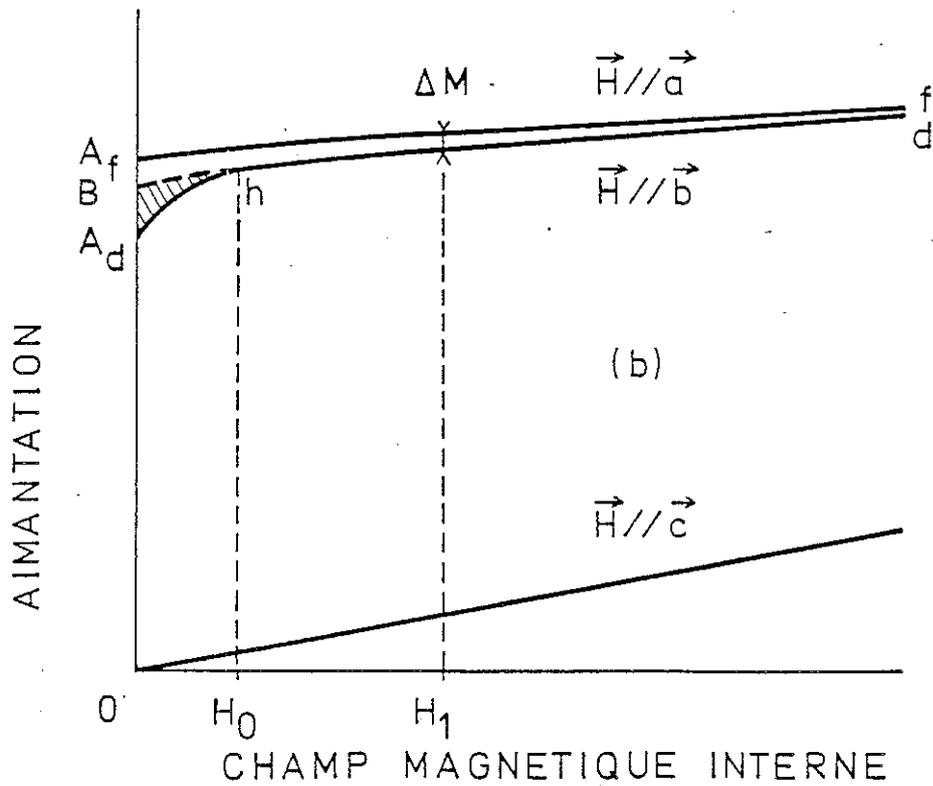
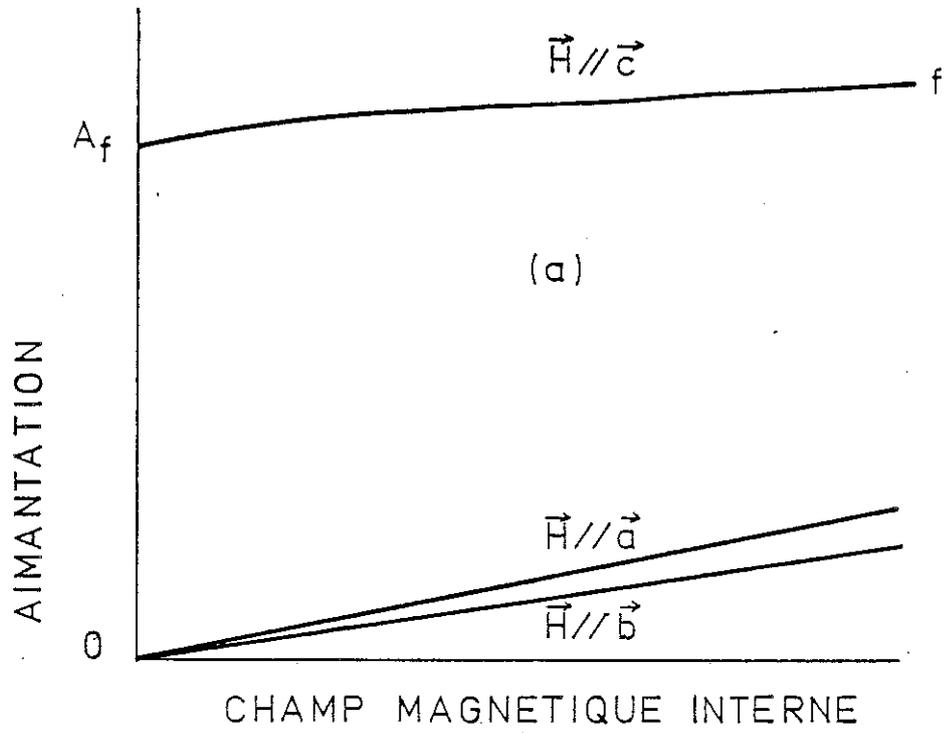


Figure 4-1 : Exemples de courbes d'aimantation observées dans le domaine ordonné sur les composés RNi_5 lorsque le champ est appliqué suivant les 3 axes de symétrie de la structure hexagonale.

Dans le cas illustré sur la figure 4-1-b, le terme B_2^0 est positif et l'aimantation spontanée est parallèle à une des directions du plan de base. Comme pour le cas précédent ($B_2^0 < 0$), si le coefficient B_6^0 négatif, l'axe \vec{a} est de plus facile aimantation que l'axe \vec{b} (cas illustrés sur les figures 4-1-a et b) ; si B_6^0 est positif, \vec{b} est plus facile que \vec{a} . D'après la règle des phases, le rapport des aimantations OA_d/OA_f doit être égal au cosinus de l'angle formé par les directions \vec{a} et \vec{b} (30°). Le point h correspond à la valeur H_0 du champ interne pour laquelle l'aimantation est devenue parallèle à la direction de difficile aimantation du plan de base. La ligne en pointillé Bh représente la variation qu'aurait l'aimantation si elle restait parallèle à la direction \vec{b} . L'aire hachurée $A_d h B$ représente l'anisotropie de l'énergie dans le champ moléculaire, c'est-à-dire la différence d'énergie libre entre l'état A d'aimantation M_f parallèle à la direction de facile aimantation, et l'état B, d'aimantation M_d parallèle à la direction de difficile aimantation du plan de base. L'anisotropie de l'aimantation est donnée par l'écart ΔM entre les deux courbes $A_f f$ et $B h d$: elle est fonction du champ appliqué. Lorsque les interactions d'échange sont faibles par rapport aux effets du champ cristallin, le champ appliqué n'est plus négligeable devant le champ moléculaire. Dans ce cas, le champ ne provoque pas seulement la rotation des moments magnétiques, mais également une variation de leur valeur et la cassure au point h n'est plus observable sur les courbes d'aimantation. Il n'est alors pas possible de préciser expérimentalement la valeur du champ pour laquelle l'aimantation lui est devenue parallèle.

Remarque au sujet du terme d'ordre deux B_2^0 de champ cristallin

La différence entre les structures cubiques et hexagonales provient essentiellement du terme d'ordre deux B_2^0 de champ cristallin. Nous allons discuter sommairement quelques effets dus à ce seul terme. L'opérateur O_2^0 associé à B_2^0 est très simple ($3J_z^2 - J(J+1)$) et conduit à une échelle d'énergie dont les états sont associés à des valeurs de $|M_J|$ différentes qui croissent ou décroissent d'une unité en passant d'un niveau au suivant. Si B_2^0 est négatif, le niveau fondamental est le doublet $\pm |J\rangle$. L'axe \vec{c} est de facile aimantation. Selon cet axe, en champ très faible, l'aimantation maximum $g_J \mu_B J$ sera mesurée. Si B_2^0 est positif il faut distinguer deux cas :

- Ion Kramers

Le schéma de la décomposition est illustré ci-après ($J = 9/2$). Tous les niveaux sont des doublets $\pm |M_J\rangle$. Le niveau fondamental est l'état $\pm |1/2\rangle$. L'axe \vec{c} est de difficile aimantation car l'énergie du

_____ |±9/2> niveau fondamental devient plus basse lorsque le
 champ perturbateur est perpendiculaire à l'axe \vec{c} que
 lorsqu'il est parallèle à \vec{c} . Selon une direction du
 _____ |±7/2> plan de base perpendiculaire à \vec{c} , en champ très
 faible, une aimantation égale à
 _____ |±5/2> $\frac{g_J \mu_B}{2} \cdot \sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}}$
 _____ |±3/2> sera mesurée ; en champ croissant l'aimantation
 _____ |±1/2> augmentera jusqu'à atteindre la valeur maximum $g_J \mu_B J$.

- Ion non Kramers

_____ |±4> Le schéma de la décomposition est illustré
 ci-contre ($J = 4$). Le niveau associé à l'état
 |0> est un singulet ; tous les autres sont des
 doublets $\pm |M_J\rangle$. Le niveau fondamental est le
 _____ |±3> singulet non magnétique |0>. L'axe \vec{c} est de
 difficile aimantation. Lorsque le champ est appli-
 qué selon une direction du plan de base l'aiman-
 _____ |±2> tation est induite par mélange avec les états
 excités. En champ très faible aucune aimantation
 _____ |±1> ne sera observée ; la variation de l'aimantation
 _____ |0> avec le champ dépendra de l'écart entre le singu-
 let fondamental et le premier doublet excité.

4-2-2 - Mesure de susceptibilité

La susceptibilité d'une assemblée d'ions sans interaction sou-
 mise à un potentiel électrostatique cristallin a été établie par Van Vleck⁽⁴⁴⁾ ;
 selon une direction α elle s'écrit :

$$\chi_\alpha = g_J^2 \mu_B^2 \sum_{i,k} p_i \left[-2 \sum_{\substack{j \neq i \\ 1}} \frac{|\langle ik | J_\alpha | j1 \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |\langle ik | J_\alpha | ik \rangle|^2 \right] \quad (4-15)$$

où E_i et $|ik\rangle$ représentent respectivement l'énergie et les fonctions
 d'onde au niveau i ,

$$p_i = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) / \left(\sum_{i,k} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)\right) \quad (4-16)$$

est la probabilité d'occupation du niveau i dans la statistique de
 Boltzman.

a - Effets dus au champ cristallin seul

Afin d'étudier la susceptibilité à des températures suffisamment élevées, cette loi a été développée par P. Boutron^(45,46) en puissances croissantes de $1/T$. La susceptibilité s'écrit alors :

$$\chi_{\alpha} = \frac{C}{T} \left\{ 1 - \frac{1}{k_B T} \frac{\text{Tr} [\mathcal{H}_c O_{2\alpha}^0(J)]}{J(J+1)(2J+1)} \right\} + o\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (4-17)$$

où $C = \frac{Ng_J^2 J(J+1)}{3k_B}$, est la constante de Curie et $O_2^0(J) = 3J^2 - J(J+1)$.

On montre que $\text{Tr} \begin{bmatrix} O_1^m & O_1^{m'} \\ 1 & 1' \end{bmatrix} = 0$ si $l \neq l'$ et $m \neq m'$. On ne retient donc dans le second terme de χ_{α} que : $B_2^0 \text{Tr} [(O_2^0)^2]$.

Dans le cas d'un composé hexagonal, nous avons vu que l'Hamiltonien de champ cristallin s'écrit :

$$\mathcal{H}_c = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (4-18)$$

lorsque l'axe de quantification est parallèle à l'axe sénnaire. Dans ce cas :

$$\text{Tr} \begin{bmatrix} \mathcal{H}_c & O_2^0 \\ c & 2 \end{bmatrix} = B_2^0 \text{Tr} [(O_2^0)^2] = \frac{B_2^0}{5} J(J+1)(2J+1)(2J-1)(2J+3) \quad (4-19)$$

la susceptibilité selon l'axe c devient :

$$\chi_{//} = \frac{C}{T} \left\{ 1 - \frac{AB_2^0}{T} \right\} + o\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (4-20)$$

$$\text{avec } A = \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k_B} \quad (4-21)$$

Si l'axe de quantification est pris parallèlement à l'axe \vec{a} ou \vec{b} , \mathcal{H}_c devient :

$$\mathcal{H}_c = -\frac{B_2^0}{2} O_2^0 + \dots \quad (4-22)$$

On remarque que le coefficient de O_2^0 n'est plus B_2^0 mais $-B_2^0/2$. Dans ce cas, la susceptibilité s'écrit :

$$\chi_{\perp} = \frac{C}{T} \left\{ 1 + \frac{AB_2^0}{2T} \right\} + o\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (4-23)$$

Les inverses des susceptibilités deviennent alors :

$$\frac{1}{\chi_{//}} = \frac{T}{C} + \frac{AB_2^0}{C} + o\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4-24)$$

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{T}{C} - \frac{AB_2^0}{2C} + o\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4-25)$$

b - Effets dus aux interactions d'échange (47)

Si les ions sont couplés par des interactions d'échange isotropes, dans le domaine paramagnétique, l'aimantation en champ faible s'écrit :

$$M = \chi_0 (H + nM)$$

où χ_0 est la susceptibilité sans interaction telle qu'elle vient d'être décrite ci-dessus et n le coefficient de champ moléculaire. On en déduit :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - n \quad (4-26)$$

où χ est la susceptibilité mesurée.

En résumé, les inverses des susceptibilités respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe sénaire et à des températures suffisamment élevées par rapport à la décomposition totale due au champ cristallin s'écrivent :

$$\frac{1}{\chi_{//}} = \frac{T}{C} - n + \frac{AB_2^0}{C} + o\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4-27)$$

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{T}{C} - n - \frac{AB_2^0}{2C} + o\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4-28)$$

Le comportement expérimental auquel on s'attend est illustré sur la figure 4-2. Les différentes droites tracées correspondent aux asymptotes des variations de $1/\chi$.

A haute température, dans tous les cas, l'inverse de la susceptibilité est linéaire avec une pente égale à la constante de Curie. La courbe (1) correspond à des ions terres rares sans interaction d'échange dans un environnement dont la symétrie ne fait pas intervenir le terme d'ordre 2 (cas d'un environnement cubique par exemple). La courbe (2) correspond au même environnement mais pour des ions en présence d'interactions d'échange. L'ordonnée à l'origine de la droite en traits interrompus est une mesure du coefficient de champ moléculaire n . Enfin les courbes (3) et (4) correspondent à un environnement uniaxial ; c'est le cas des composés hexagonaux. La différence d'abscisses à l'origine des asymptotes est une mesure directe du terme d'ordre deux B_2^0 .

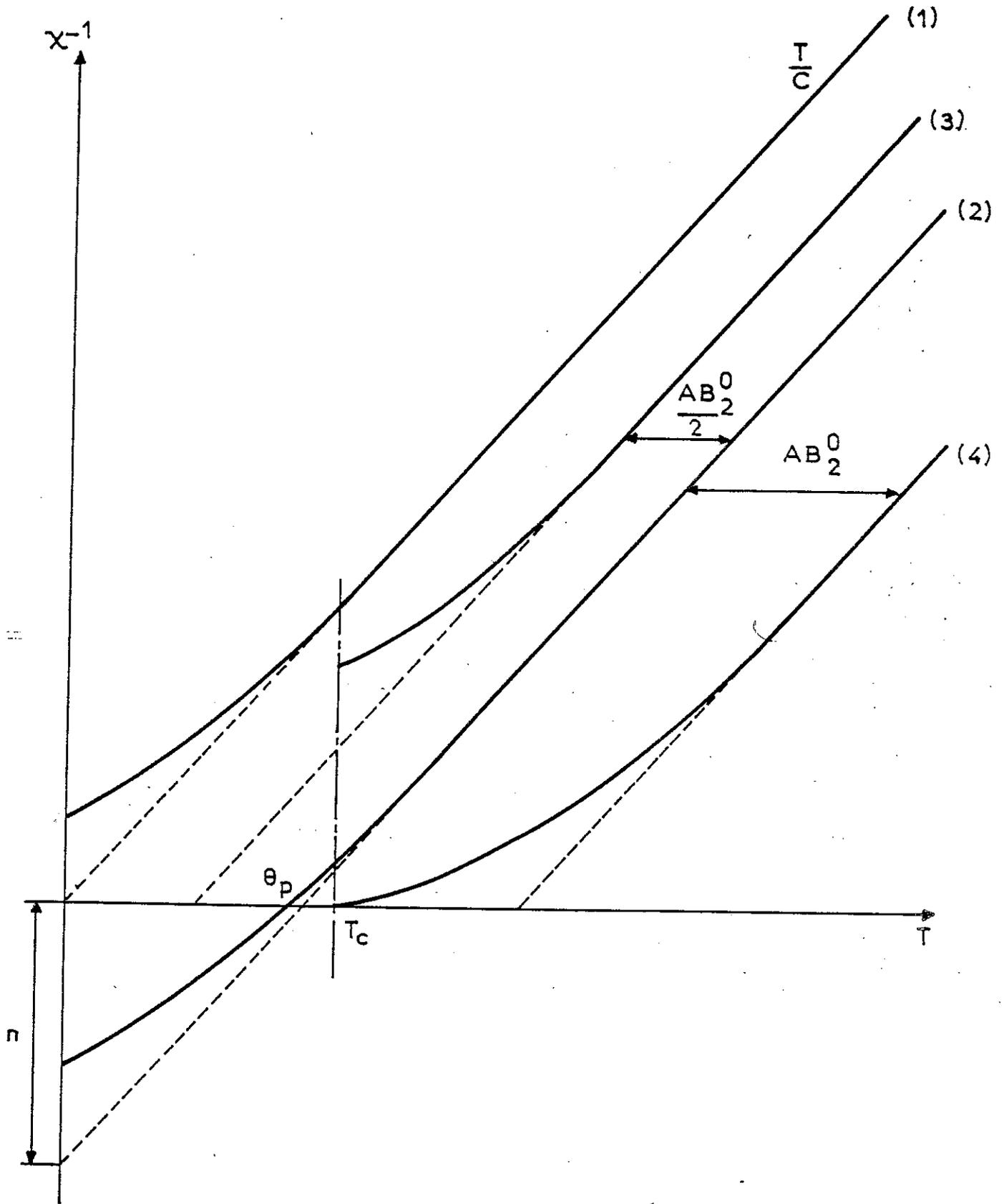


Figure 4-2 : Variation schématique des inverses des susceptibilités paramagnétiques en fonction de la température :

- (1) terres rares ($L \neq 0$) sans interaction d'échange dans un environnement cubique
- (2) terres rares ($L \neq 0$) dans un environnement cubique et en présence d'interaction d'échange
- (3) et (4) terres rares ($L \neq 0$) dans un environnement uniaxial en présence d'interaction d'échange.

Les écarts observés aux températures plus basses sont caractéristiques des effets de champ cristallin. Leur analyse permet la détermination quantitative des autres paramètres de champ cristallin.

Remarques

A la température de Curie, seule la susceptibilité mesurée parallèlement à l'axe de facile aimantation diverge. Selon l'axe de difficile aimantation, elle garde une valeur finie.

En raison des effets de champ cristallin, la température de Curie T_c peut être différente de celle Θ_p donnée par les seules interactions d'échange ; cette température (Θ_p) correspond à l'abscisse à l'origine de la courbe (2).

Les variations linéaires des courbes (3) et (4) dont la différence d'abscisse est une mesure directe du coefficient B_2^0 ne sont en fait jamais exactement vérifiées aux températures auxquelles les expériences ont été effectuées. En effet, entre 200 et 300 K, les variations de $1/\chi$ sont pratiquement linéaires mais dépendent encore des termes de champ cristallin d'ordre quatre et six. C'est pourquoi expérimentalement, la valeur de B_2^0 déterminée par l'écart entre les courbes (3) et (4) n'est pas toujours égal à la valeur affinée pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

4-2-3 - Chaleur spécifique

La chaleur spécifique totale d'un composé métallique à base de terres rares est la somme de trois contributions : une contribution du réseau, une contribution électronique, et une contribution magnétique. Le terme magnétique s'exprime sous la forme :

$$C_M = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (4-29)$$

avec :

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} + \ln Z \quad (4-30)$$

$$\text{où : } Z = \sum_{i,k} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (4-31)$$

est la fonction de partition, et :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i,k} E_i \exp(-E_i/k_B T)}{Z} \quad (4-32)$$

où E_i représente l'énergie des différents niveaux en présence d'échange et de champ cristallin. Cette contribution magnétique est à l'origine des anomalies λ à la température d'ordre et des anomalies Schottky ; elle peut être déduite par soustraction des contributions électronique et du réseau à la chaleur spécifique.

4-2-4 - Spectroscopie neutronique

La spectroscopie neutronique est la méthode expérimentale la plus directe pour la détermination du schéma de champ cristallin. Elle est généralement effectuée dans le domaine paramagnétique afin de ne pas être perturbé par l'échange. On induit des transitions entre les différents niveaux de champ cristallin grâce à l'interaction entre le spin des neutrons et le moment de la couche 4f et on mesure les pertes ou les gains d'énergie des neutrons. La section efficace de diffusion inélastique magnétique des neutrons s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(h\nu)} = \left(\frac{\gamma e^2 g_J}{2m_e c^2} f(\vec{q}) \right)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{m,n} f_m |\langle m | \vec{J}_\perp | n \rangle|^2 \delta(h\nu - E_m + E_n)$$

$\gamma = -1.91$ est le rapport gyromagnétique du neutron, k_i et k_f les vecteurs d'onde du neutron incident et émergent, \hbar le transfert d'énergie, $f(\vec{q})$ le facteur de forme de la terre rare ; $\vec{J}_\perp = \hat{q} \wedge (\vec{J} \wedge \hat{q})$ est la composante du moment angulaire total perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. La probabilité de transition est donc proportionnelle au carré des éléments de matrice de \vec{J}_\perp entre les deux niveaux de champ cristallin considérés m et n , séparés de l'énergie $E_m - E_n$.

L'ensemble des transferts observés est caractéristique du schéma des niveaux de champ cristallin. Cependant cette technique se heurte à plusieurs limitations. Des limitations d'ordre expérimental liées aux faibles sections efficaces de diffusion inélastique et à la forte absorption par certaines terres rares. Des limitations dans l'interprétation dues à l'ambiguïté possible de l'indexation des niveaux entre lesquels ont lieu les transitions car la décomposition dépend de quatre paramètres et qu'en raison de la symétrie, le nombre des niveaux (singulet ou doublet) est élevé. En conséquence, on utilise plutôt cette technique pour vérifier ou affiner les paramètres de champ cristallin obtenus par d'autres méthodes.

CHAPITRE 5

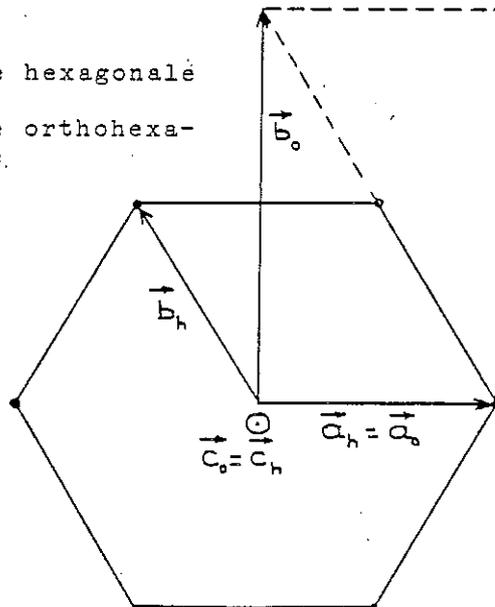
ÉTUDE DES COMPOSÉS RNi₅ AVEC LES TERRES RARES ANISOTROPES :

EFFETS DU CHAMP CRISTALLIN

5-1 - INTRODUCTION

Afin d'étudier de façon précise le magnétisme dans les composés RNi₅ (R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm), nous avons effectué un certain nombre de mesures expérimentales. Sur tous les échantillons monocristallins taillés sous forme de sphère, nous avons effectué des mesures d'aimantation en champs intenses et des mesures de susceptibilité dans le domaine paramagnétique selon les trois axes principaux de symétrie \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille orthohexagonale (cf. schéma).

$\vec{a}_h, \vec{b}_h, \vec{c}_h$: maille hexagonale
 $\vec{a}_o, \vec{b}_o, \vec{c}_o$: maille orthohexagonale.



Schéma

Sur les composés $TbNi_5$ et $TmNi_5$ qui n'avaient pas fait jusqu'à présent l'objet d'études de chaleur spécifique, nous avons effectué ces mesures. Des expériences de diffusion inélastique de neutrons par temps de vol, avaient été réalisées avant mon arrivée à Grenoble sur des échantillons polycristallins, à l'Institut Laue-Langevin. En raison de l'importance de l'incertitude expérimentale, seuls les diagrammes obtenus sur le composé de $TmNi_5$ ont pu être exploités.

Pour analyser les résultats observés, nous avons considéré que l'aimantation macroscopique \vec{M}_T des composés RNi_5 pouvait s'écrire sous la forme de deux contributions :

$$\vec{M}_T = \vec{M}_R + \vec{M}_{Ni} \quad (5-1)$$

où M_R représente l'aimantation des atomes de terre rare et \vec{M}_{Ni} la contribution des électrons de conduction qui a été mise précédemment en évidence sur les composés YNi_5 et $GdNi_5$. Les expériences de neutrons polarisés sur YNi_5 ont montré que cette contribution provenait essentiellement des électrons 3d des atomes de nickel.

Alors que l'aimantation de la terre rare est décrite dans un modèle localisé, celle due aux électrons de conduction doit être décrite dans un modèle itinérant. A toute température, on peut écrire :

$$\vec{M}_{Ni} = \chi_{Ni}^0 (\vec{H}_0 + n_{NiNi} \vec{M}_{Ni} + n_{RNi} \vec{M}_R) \quad (5-2)$$

où χ_{Ni}^0 est la susceptibilité sans échange, n_{NiNi} et n_{RNi} , les coefficients de champ moléculaire dû aux interactions respectivement dans le sous-réseau nickel et entre les sous-réseaux nickel et terre rare, et

H_0 le champ interne égal au champ appliqué diminué du champ démagnétisant.

La relation précédente peut encore s'écrire :

$$\vec{M}_{Ni} = \frac{\chi_{Ni}^0}{1 - n_{NiNi} \chi_{Ni}^0} (\vec{H}_0 + n_{RNi} \vec{M}_R) = \chi_{Ni} (\vec{H}_0 + n_{RNi} \vec{M}_R) \quad (5-3)$$

$$\text{où} \quad \chi_{Ni} = \frac{\chi_{Ni}^0}{1 - n_{NiNi} \chi_{Ni}^0} \quad (5-4)$$

représente la susceptibilité de la bande de conduction renforcée par l'échange.

Dans le domaine paramagnétique, l'aimantation de la terre rare peut s'écrire :

$$\vec{M}_R = \chi_R^0 (\vec{H}_0 + n_{RR} \vec{M}_R + n_{NiR} \vec{M}_{Ni}) \quad (5-5)$$

où χ_R^0 représente la susceptibilité sans échange du type Van Vleck du sous-réseau terre rare. Cette susceptibilité dépend comme nous l'avons vu précédemment des paramètres de champ cristallin.

Des relations (5-3) et (5-5), il est possible d'extraire la susceptibilité totale du composé dans l'état paramagnétique :

$$\chi_T = \chi_{Ni} + \frac{\chi_R^0 (1 + \alpha)^2}{1 - n \chi_R^0} \quad (5-6)$$

$$\text{avec } n = n_{RR} + \alpha n_{RNi} \quad (5-7)$$

$$\text{et } \alpha = n_{RNi} \chi_{Ni} \quad (5-8)$$

Comme nous le verrons par la suite, le coefficient α est très petit de même que n_{RNi} . Le coefficient n est pratiquement égal au coefficient de champ moléculaire n_{RR} . Il traduit donc presque exclusivement les interactions terre rare-terre rare. On utilise souvent, à la place du coefficient de champ moléculaire n , une température Θ_p , telle que :

$$n = \frac{3\Theta_p}{0,067 g_J^2 J(J+1)} \quad (5-9)$$

lorsque la susceptibilité χ est exprimée en $\frac{\mu_B/k_B}{\text{K}}$. Cette température Θ_p représente la température d'ordre qu'aurait le composé s'il n'y avait pas d'effet de champ cristallin.

Dans le domaine ordonné, à une température T , l'aimantation de la terre rare est obtenue en diagonalisant de manière autocohérente l'Hamiltonien perturbateur :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c - g_J \mu_B \vec{H} \vec{J} \quad (5-10)$$

où \vec{J} est l'opérateur moment cinétique et :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + n_{RR} \langle \vec{M}_R \rangle + n_{RNi} \langle \vec{M}_{Ni} \rangle = \vec{H}_0 (1 + \alpha) + n \langle \vec{M}_R \rangle \quad (5-11)$$

où $\langle \vec{M}_R \rangle = n g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle$ est l'aimantation du réseau terre rare à la température considérée.

Après la diagonalisation de l'Hamiltonien total, l'aimantation du sous-réseau terre rare selon les différents axes cristallographiques est calculée en décrivant la population des différents niveaux d'énergie sous l'effet de la température à l'aide de la statistique de Boltzman :

$$\langle J_u \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | J_u | i \rangle \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (5-12)$$

où $u = x, y$ ou z et les $|i\rangle$ sont les états propres associés aux valeurs propres E_i . Le calcul se poursuit de façon autocohérente jusqu'à ce que les valeurs calculées pour $\langle J_x \rangle$, $\langle J_y \rangle$ et $\langle J_z \rangle$ soient égales à celles utilisées dans l'expression de \vec{H} (5-10). L'aimantation totale est alors donnée par :

$$\langle \vec{M}_T \rangle = \langle \vec{M}_R \rangle (1 + \alpha) + \chi_{Ni} \vec{H}_0 \quad (5-13)$$

On voit donc que la susceptibilité et l'aimantation dépendent des sept paramètres suivants :

$$B_2^0, B_4^0, B_6^0, B_6^6, \chi_{Ni}, n_{RNi} \text{ et } n_{RR}.$$

Nous avons ajusté l'ensemble de ces paramètres à l'aide des variations expérimentales de l'aimantation dans l'état ordonné et de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique. Suivant les composés, les informations expérimentales supplémentaires (chaleur spécifique et diffusion inélastique de neutrons) ont été comparées avec les grandeurs équivalentes calculées.

5-2 - ETUDE SYSTEMATIQUE DES DIFFERENTS COMPOSES

5-2-1 - PrNi₅

Les premières mesures magnétiques effectuées par Craig et al⁽¹⁵⁾ sur un échantillon polycristallin ont mis en évidence que la susceptibilité de PrNi₅ passe par un maximum aux environs de 16 K. Ces premiers indices en faveur d'un ordre antiferromagnétique en dessous de cette température ont été écartés par ces mêmes auteurs, lorsque les expériences de chaleur spécifique n'ont fait apparaître aucune anomalie λ au voisinage de 16 K. Ils ont conclu que ce maximum provenait des effets de champ cristallin et que PrNi₅ est un paramagnétique de Van Vleck jusqu'aux très basses températures. Des mesures de chaleur spécifique effectuées jusqu'à 1,3 mK pour étudier les interactions hyperfines ont montré qu'il n'était toujours pas ordonné à cette température⁽²¹⁾.

Sur la figure 5-1, nous avons porté la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité initiale mesurée selon les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} entre 1,5 et 300 K. Sur la figure 5-2, nous avons également représenté les variations de la susceptibilité mesurée entre 1,5 et 60 K.

Comme dans tous les composés RNi_5 , la susceptibilité mesurée perpendiculairement à l'axe \vec{c} est isotrope. A basse température, perpendiculairement à l'axe \vec{c} , on retrouve que la susceptibilité passe par un large maximum vers 16 K. A haute température, les variations des inverses des susceptibilités ne sont pas linéaires et présentent une courbure négative. De plus, les moments effectifs tirés des pentes de ces variations à 300 K sont bien supérieurs à la valeur théorique de l'ion libre Pr^{3+} .

Les courbes d'aimantation mesurées sous champs intenses (150 kOe) à 1,5 K sont portées sur la figure 5-3. A cette température, le composé est toujours paramagnétique. Comme le montrent les mesures de susceptibilité, la direction \vec{c} est de plus difficile aimantation. L'aimantation mesurée en champ fort montre que la direction \vec{b} est de plus facile aimantation que la direction \vec{a} .

Nous avons affiné les différents paramètres de manière à rendre compte simultanément des variations de l'aimantation avec le champ et des variations thermiques de la susceptibilité. Les paramètres avec lesquels nous avons obtenu le meilleur accord sont portés sur le tableau 5-1. Les courbes calculées avec ces paramètres sont représentées sur les figures 5-1, 5-2 et 5-3. Elles sont en excellent accord avec les courbes expérimentales.

La décomposition du multiplet fondamental du praséodyme par le champ cristallin est représentée sur la figure 5-4. Le niveau fondamental est un singulet associé à la représentation Γ_4 du groupe de symétrie ponctuelle hexagonale D_6 (cf. tableau 4-1).

Les paramètres de champ cristallin que nous avons obtenus sont à comparer à ceux déterminés par Andres et al⁽¹⁸⁾ à partir de la variation thermique de χ mesurée en dessous de 54 K sur un monocristal et à partir de la variation thermique de la chaleur spécifique au-dessous de 60 K. Les paramètres publiés par ces auteurs sont également reportés sur le tableau 5-1. L'écart entre les deux jeux de paramètres est faible à l'exception de B_6^0 . Il faut cependant noter que Andres et al⁽¹⁸⁾

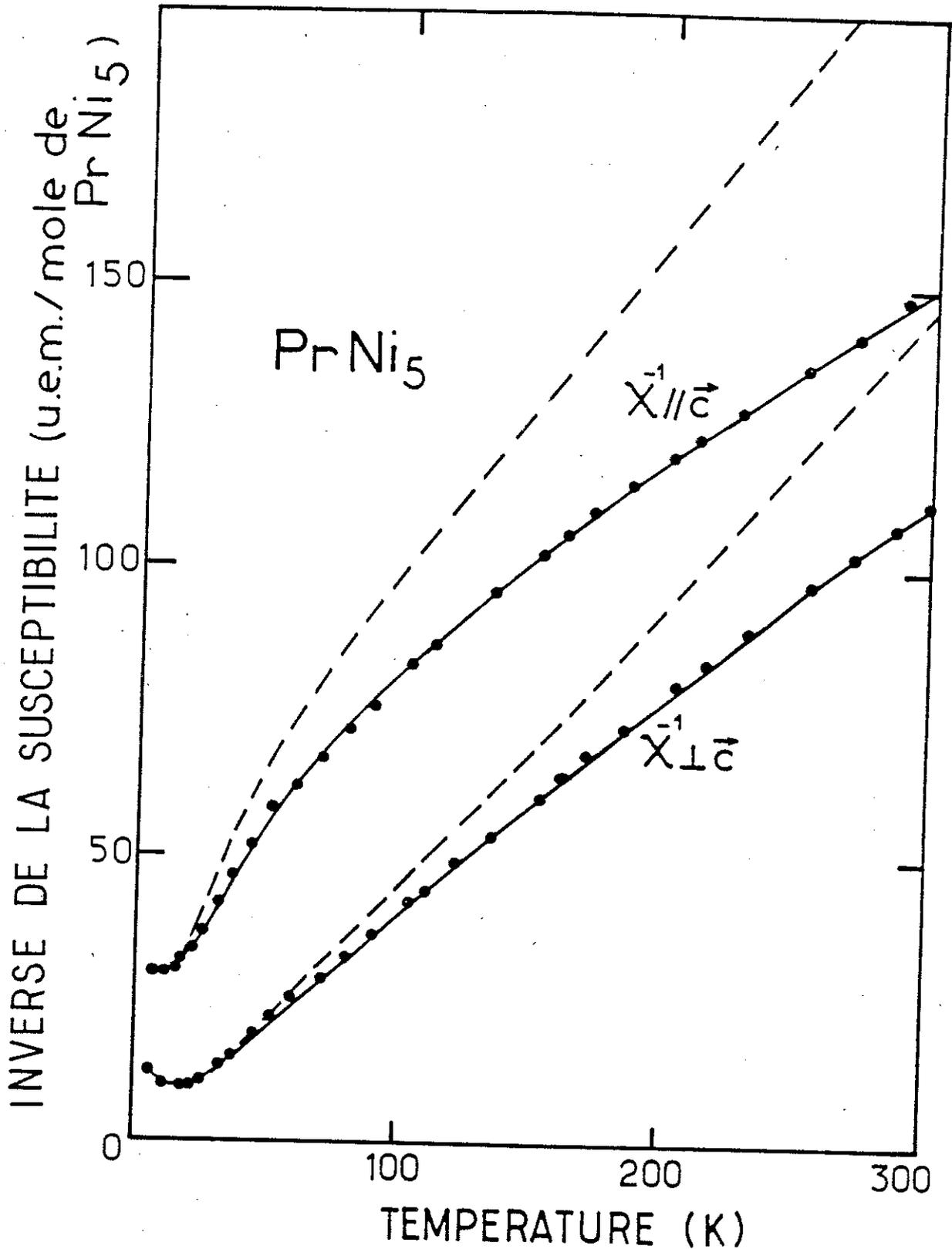


Figure 5-1 : PrNi₅ - Variation thermique des inverses des susceptibilités parallèles et perpendiculaires à l'axe \vec{c}
— variations calculées, ● valeurs expérimentales
--- caractérisation de l'influence du nickel (la susceptibilité du nickel a été retranchée à la susceptibilité totale mesurée)

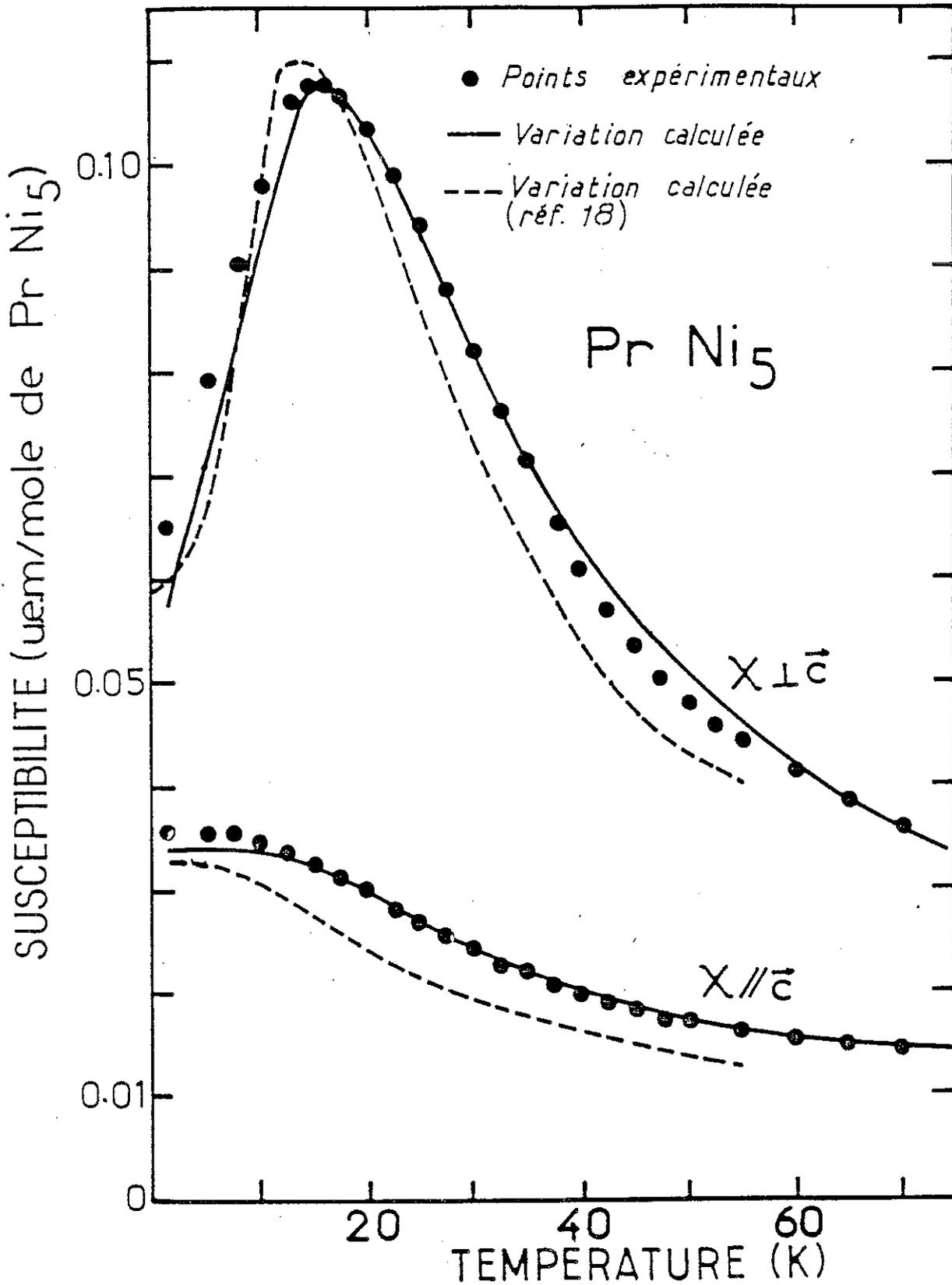


Figure 5-2 : PrNi₅ - Comparaison des variations thermiques des susceptibilités parallèles et perpendiculaires à l'axe \vec{c} entre 0 et 60 K :
● valeurs expérimentales, — variations calculées,
- - - variation calculée par Andres et al.⁽¹⁸⁾.

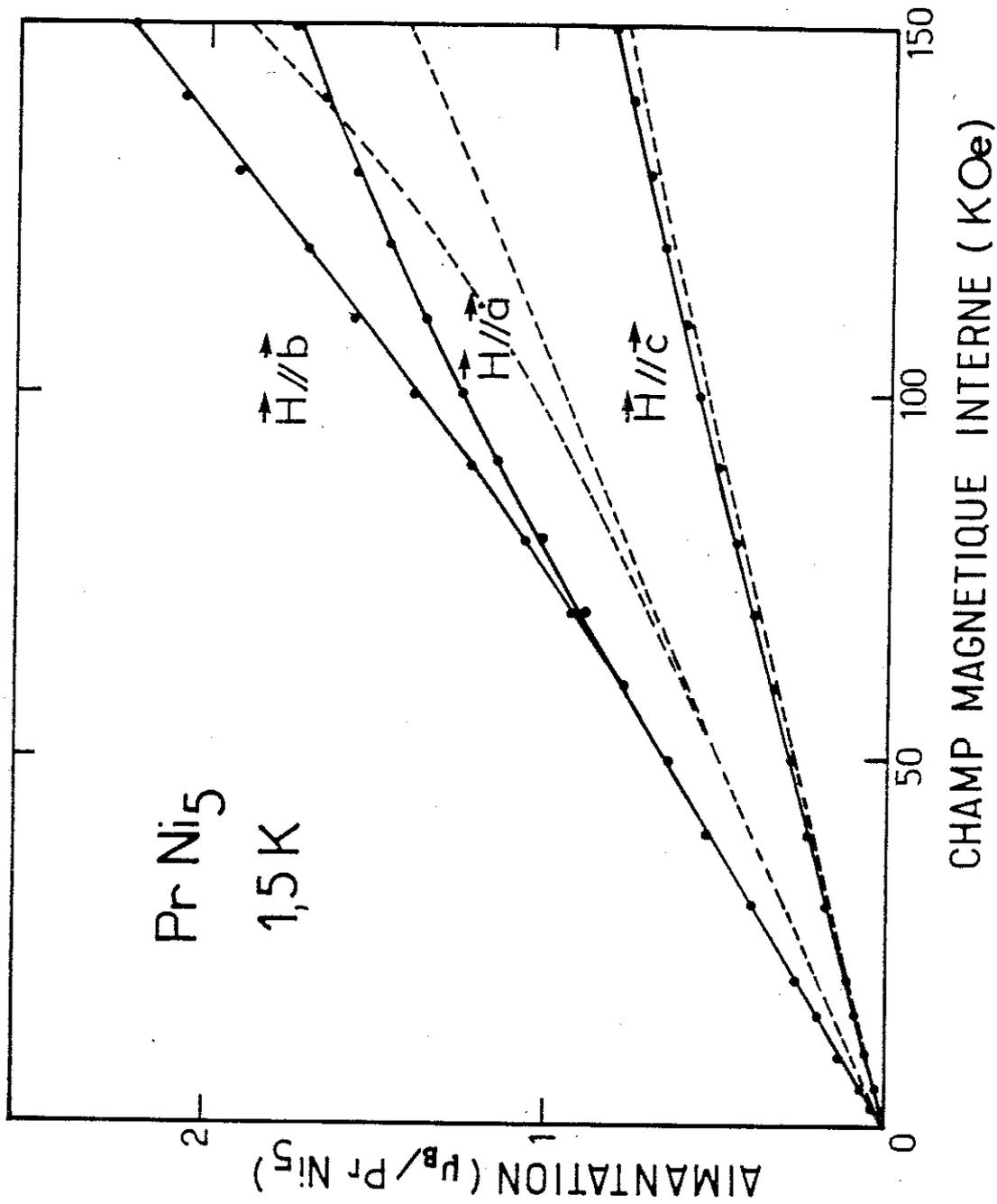


Figure 5-3 : PrNi_5 - Variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées suivant les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c}
● valeurs expérimentales, — variations calculées,
--- variations calculées à l'aide des paramètres publiés par Andrès et al (18)

Pr³⁺ multiplet ³H₄

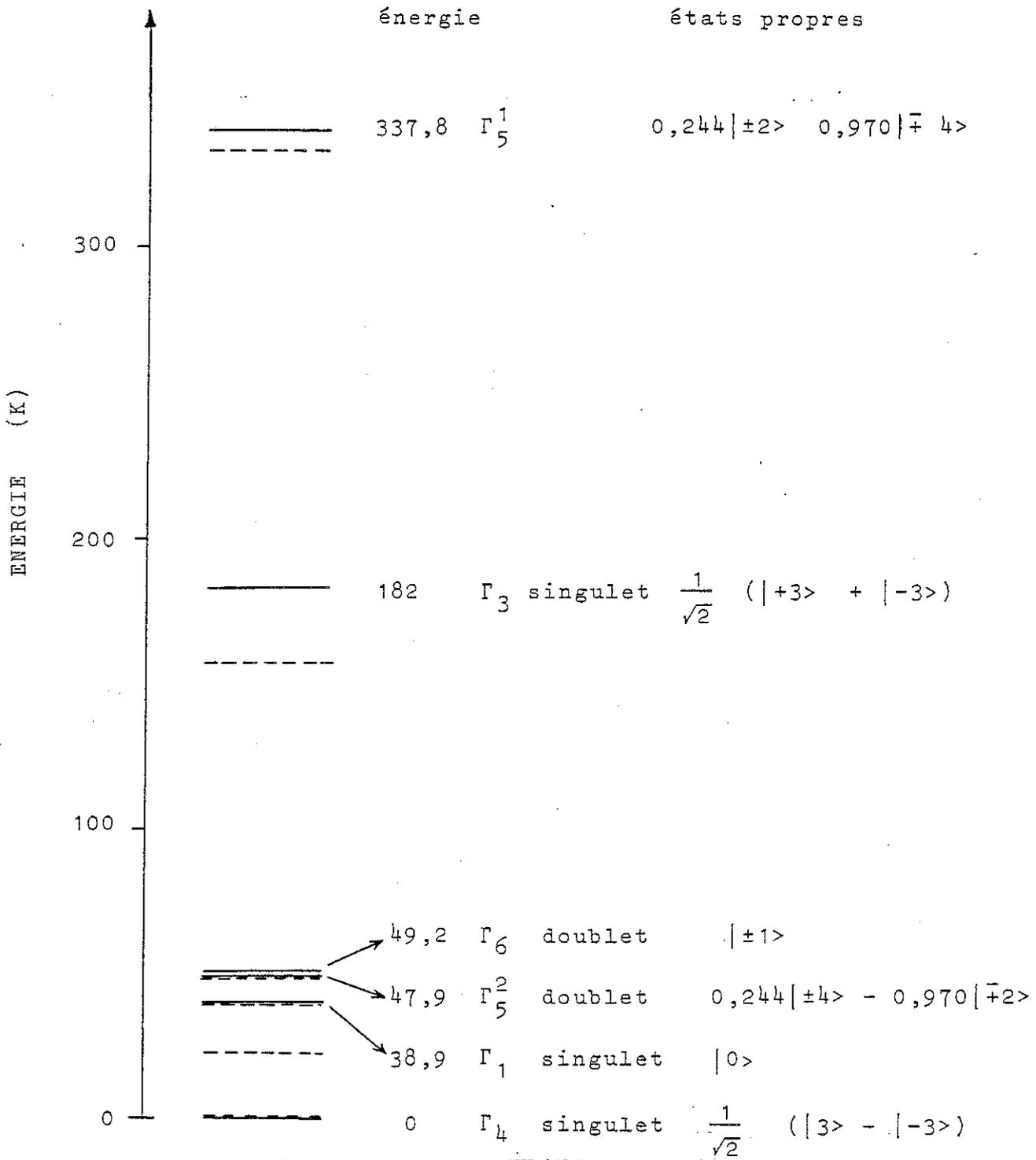


Figure 5-4 : PrNi₅ - Schéma de la décomposition du multiplet fondamental de l'ion Pr³⁺ par le champ cristallin (traits pleins). Les traits interrompus correspondent à la décomposition avec les paramètres publiés par Andrès et al.⁽¹⁸⁾.

ont considéré que la susceptibilité mesurée ne provenait que des atomes de praséodyme. Il en résulte que la variation thermique de la susceptibilité calculée (figure 5-3) rend mal compte des variations expérimentales. L'accord est encore moins satisfaisant en ce qui concerne les courbes d'aimantation à 1,5 K comme le montre la figure 5-2 sur laquelle nous avons reporté en traits interrompus les variations calculées avec ces paramètres. La décomposition du multiplet fondamental de l'ion Pr^{3+} publiée par ces auteurs est représentée en traits interrompus sur la figure 5-4.

Tableau 5-1

paramètres	présente étude	Andres et al ⁽¹⁸⁾
B_2^0 (K)	5,68	5,82
B_4^0 (K)	$4,43 \cdot 10^{-2}$	$4,94 \cdot 10^{-2}$
B_6^0 (K)	$6,51 \cdot 10^{-4}$	$8,77 \cdot 10^{-4}$
B_6^6 (K)	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$
THP (K) ①	9,2	8
α	$6,22 \cdot 10^{-2}$	
χ_{Ni} (u.e.m./mole)	$20,1 \cdot 10^{-4}$	

Les courbures observées à haute température dans les variations thermiques de χ^{-1} proviennent de la susceptibilité du nickel dont l'effet est d'autant plus important que la susceptibilité de la terre rare est faible. Nous avons porté sur la figure 5-1 en traits interrompus les variations des inverses des susceptibilités obtenues en retranchant χ_{Ni} de la susceptibilité totale mesurée. A haute température, ces variations sont sensiblement linéaires ; les moments effectifs déduits des constantes de Curie sont proches de la valeur théorique ($3,52 \mu_B$). On voit donc l'effet prépondérant de cette susceptibilité du nickel pourtant faible. A basse température, les variations particulières de la susceptibilité, en particulier le maximum observé vers 16 K, proviennent des effets du champ cristallin.

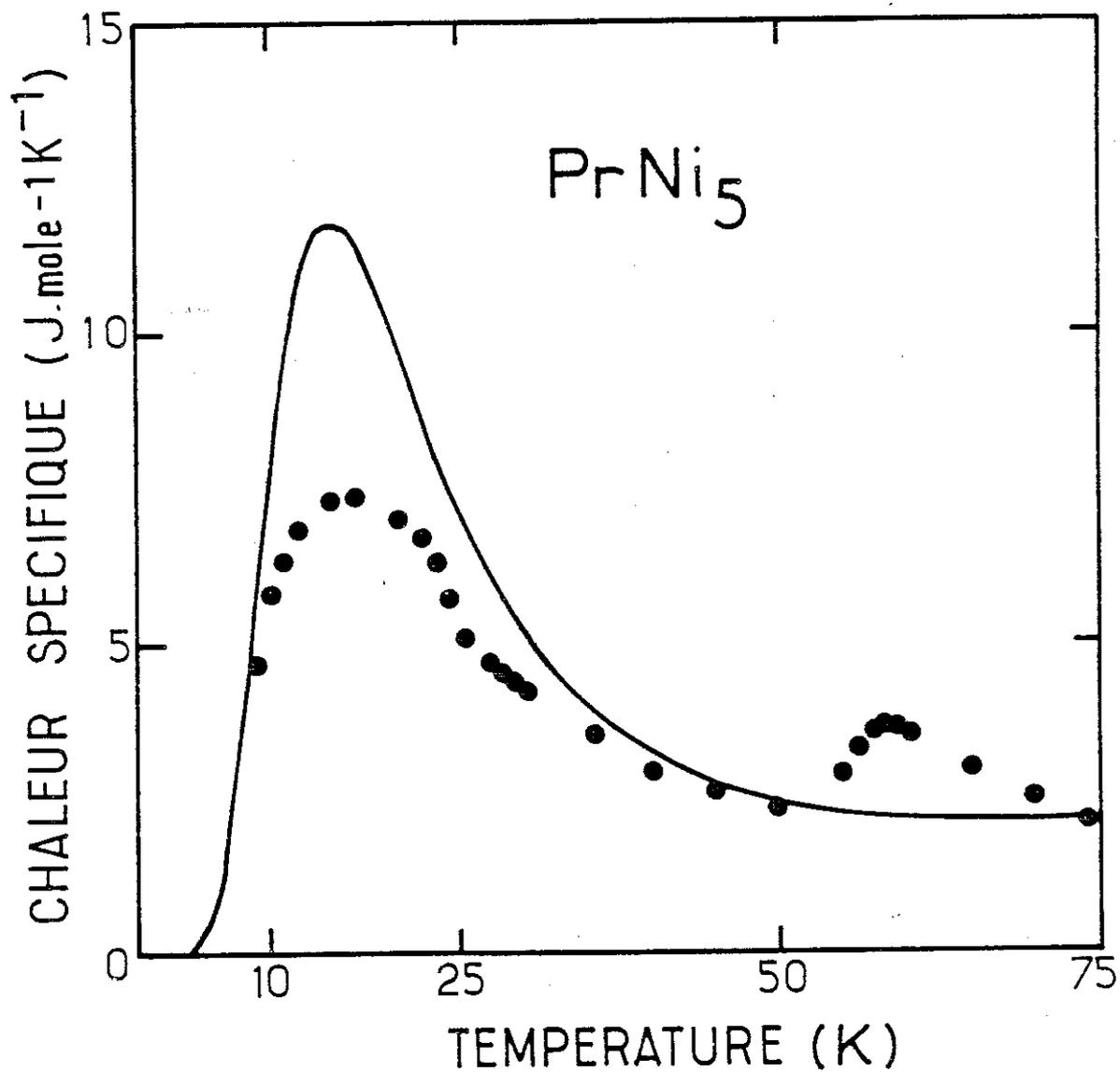


Figure 5-5 : PrNi₅ - Comparaison de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée (courbe en trait plein) avec celle mesurée par Graig et al⁽¹⁵⁾ (ronds pleins).

Sur la figure 5-5, nous avons comparé la variation de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée avec celle mesurée. Compte-tenu de la grande incertitude des mesures expérimentales, l'accord est satisfaisant. En particulier, les paramètres de champ cristallin obtenus rendent bien compte de l'anomalie Shottky observée à basse température (15 K). Cette anomalie correspond au peuplement des trois premiers niveaux excités entre 39 et 49 K.

L'existence d'un singulet fondamental est à l'origine du fait que malgré une valeur de $\Theta_p = 9,2$ K, le composé reste paramagnétique de Van Vleck jusqu'aux très basses températures.

5-2-2 - NdNi₅

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe sénnaire sont portées sur la figure 5-6. La susceptibilité, toujours supérieure dans le plan de base, diverge à 8 K, température de Curie du composé. Au-dessous de cette température, une aimantation spontanée apparaît dans le plan de base : le composé est ferromagnétique.

Les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique interne, mesurées à 1,5 K selon les trois axes de symétrie sont portées sur la figure 5-7. La direction de facile aimantation est l'axe \vec{a} alors que l'axe \vec{c} est de plus difficile aimantation. L'aimantation spontanée mesurée suivant l'axe \vec{a} vaut $2,14 \mu_B$, valeur inférieure à celle ($3,27 \mu_B$) de l'ion libre Nd^{3+} . L'aimantation en champ interne nul mesurée selon la direction \vec{b} ($1,85 \mu_B/NdNi_5$) correspond, en accord avec la règle des phases, à la projection de l'aimantation spontanée sur la direction \vec{b} ($1,85 = 2,14 \times \cos 30^\circ$). Alors que la différence des aimantations mesurées selon les directions \vec{a} et \vec{b} passe par un minimum de $0,06 \mu_B/NdNi_5$ vers 11 kOe, elle augmente pour des champs supérieurs et atteint $0,37 \mu_B/NdNi_5$ sous 150 kOe. Selon l'axe \vec{c} de difficile aimantation, une forte concavité négative est observée, l'aimantation mesurée sous 150 kOe vaut $1,3 \mu_B/NdNi_5$.

Comme pour le praséodyme, nous avons ajusté les différents paramètres de manière à rendre compte simultanément des variations expérimentales de la susceptibilité et de l'aimantation. L'accord le plus satisfaisant est obtenu avec les paramètres suivants :

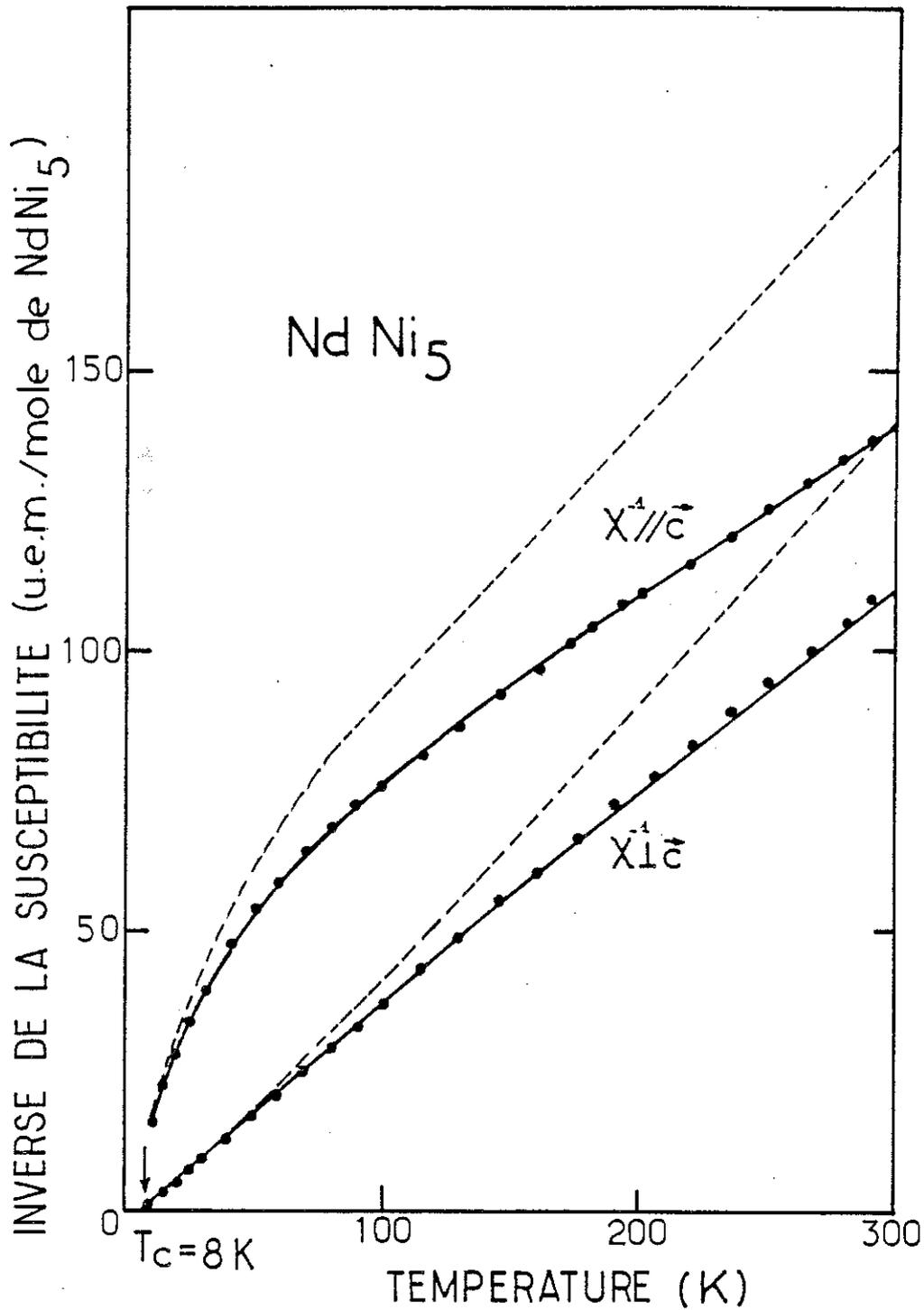


Figure 5-6 : NdNi₅ - Variations thermiques des inverses des susceptibilités parallèles et perpendiculaires à l'axe \vec{c} .
● valeurs expérimentales, — variations calculées,
--- caractérisation de l'influence du nickel
(la susceptibilité du nickel a été retranchée à la susceptibilité totale mesurée).

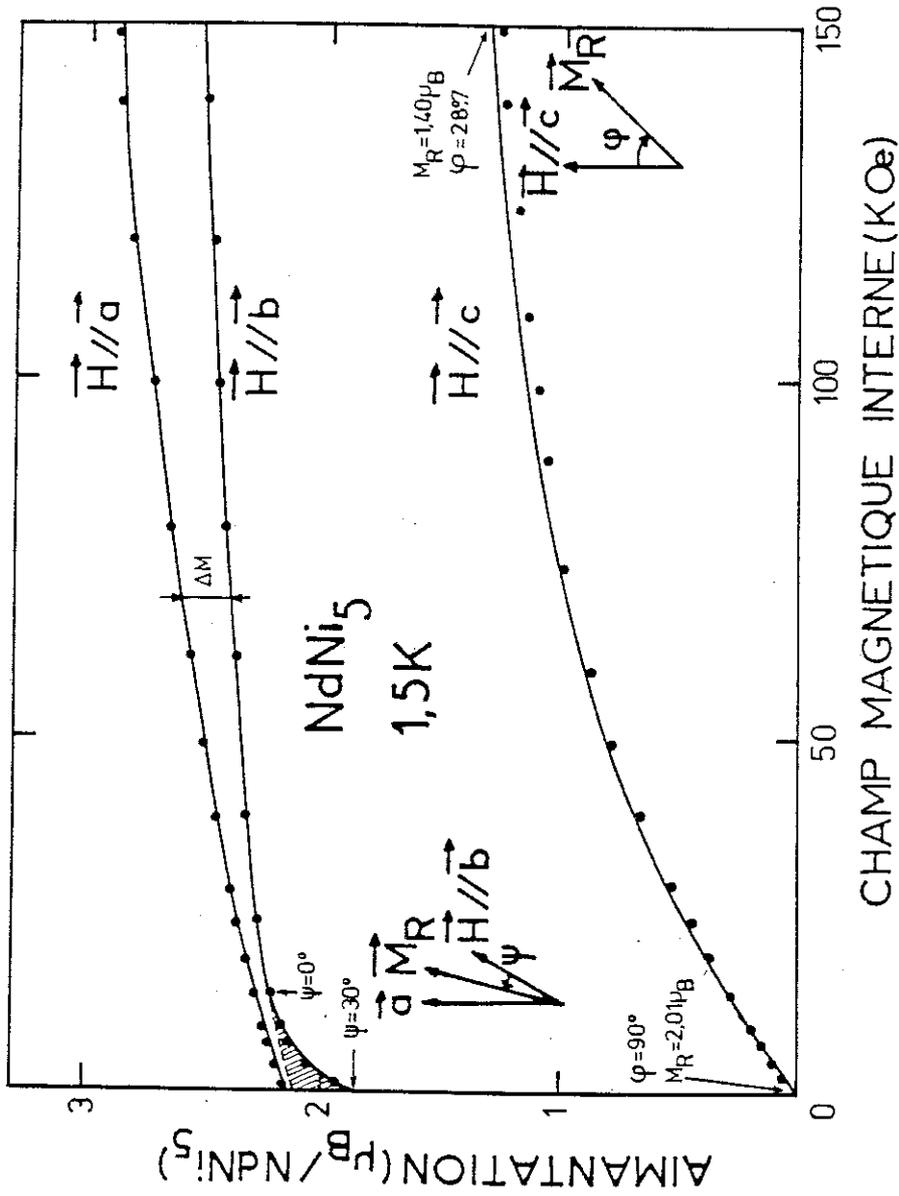


Figure 5-7 : NdNi_5 - Variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) suivant les 3 principaux axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Le trait interrompu correspond à la variation qu'aurait l'aimantation si elle restait parallèle à l'axe \vec{b} .

$$B_2^0 = 3,35 \text{ K} \quad B_4^0 = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ K} \quad B_6^0 = -3,5 \cdot 10^{-4} \text{ K} \quad B_6^6 = -1,35 \cdot 10^{-2} \text{ K}$$

$$\theta_p = 11,5 \text{ K} \quad \chi_{Ni} = 22,3 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./mole} \quad \alpha = 5 \cdot 10^{-2}$$

Les variations de $M(H)$ à 1,5 K et de $\chi(T)$ calculées avec ces paramètres sont reportées en traits continus sur les figures 5-6 et 5-7. L'accord est très satisfaisant. Comme pour le praséodyme, l'écart à la loi de Curie-Weiss observé à haute température dans la variation thermique de $\chi^{-1}(T)$ provient de la contribution du nickel à la susceptibilité du composé. Afin d'illustrer l'importance de cette contribution, nous avons porté en traits interrompus sur la figure 5-6 les inverses des susceptibilités obtenus en retranchant la susceptibilité du nickel à la susceptibilité mesurée.

Les variations $M(H)$ calculées nous permettent de comprendre le processus d'aimantation. Le fort effet de champ observé selon la direction \vec{a} de facile aimantation provient de la purification progressive du niveau fondamental par le champ appliqué ; le niveau fondamental en présence du seul champ cristallin étant fortement réduit par rapport à la valeur de l'ion libre.

Dans le plan de base l'anisotropie de l'énergie représentée par l'aire hachurée sur la figure 5-7, est faible ($1,4 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ à 1,5 K). Un champ de 11 kOe appliqué selon l'axe \vec{b} est suffisant pour aligner les moments parallèlement au champ. Au-dessus de ce champ, l'écart entre les aimantations mesurées selon les directions \vec{a} et \vec{b} provient d'une très forte anisotropie de l'aimantation qui croît fortement avec le champ et atteint 12 % sous 150 kOe. La variation de l'aimantation avec le champ selon la direction \vec{b} correspond alors à une purification différente du niveau fondamental de celle associée à la direction \vec{a} .

La variation de l'aimantation mesurée selon l'axe \vec{c} à 1,5 K correspond à la rotation progressive du moment magnétique des atomes de néodyme associée à une diminution progressive de sa valeur : alors qu'en champ nul l'aimantation du néodyme M_R est perpendiculaire à l'axe \vec{c} et vaut $2,01 \mu_B$, sous 150 kOe cette aimantation fait encore un angle de $28^\circ,7$ avec l'axe \vec{c} et vaut $1,40 \mu_B$.

Nd^{3+} multiplet $^4J_{9/2}$

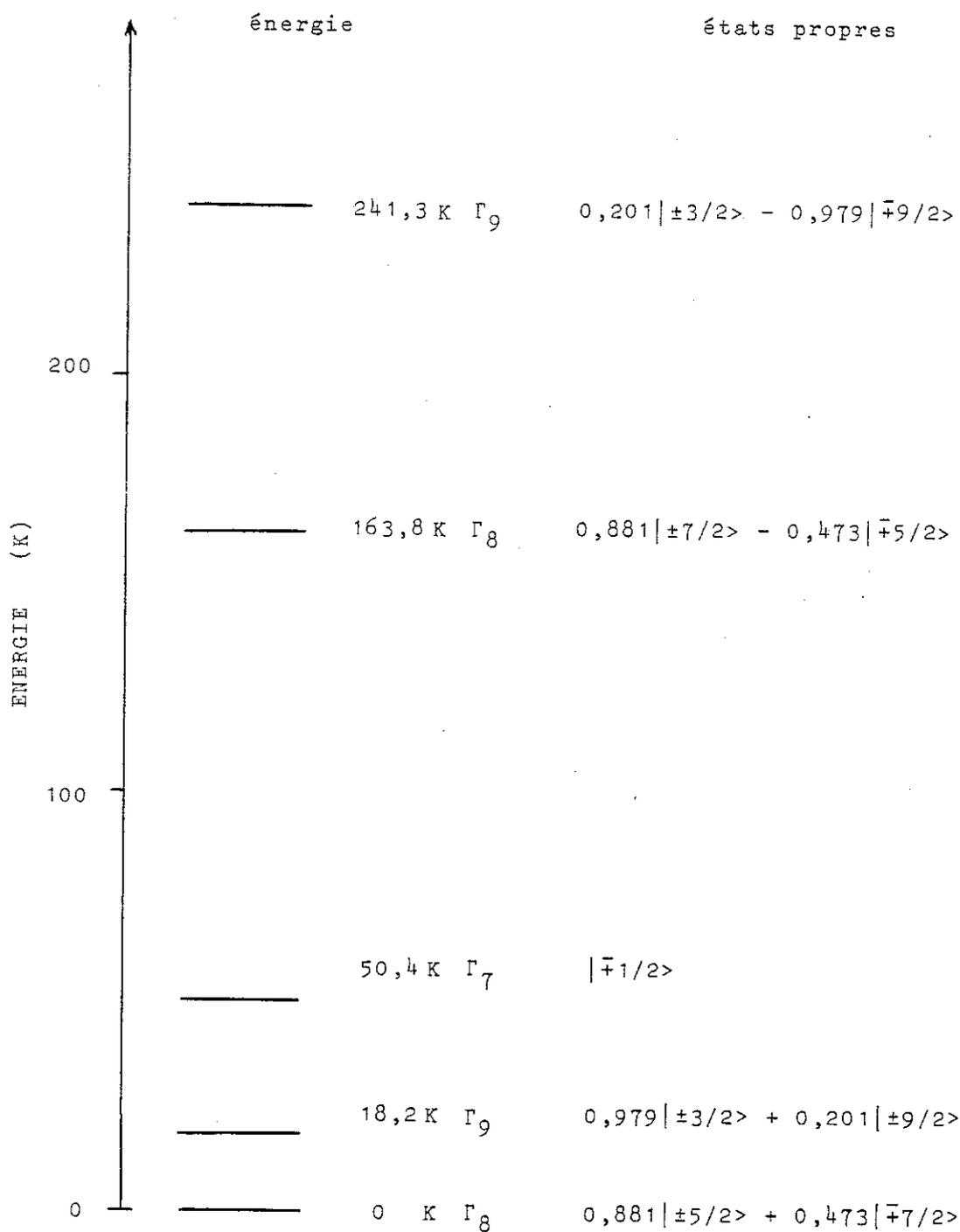


Figure 5-8 : NdNi_5 - Schéma de la décomposition du multiplet fondamental de l'ion Nd^{3+} par le champ cristallin.

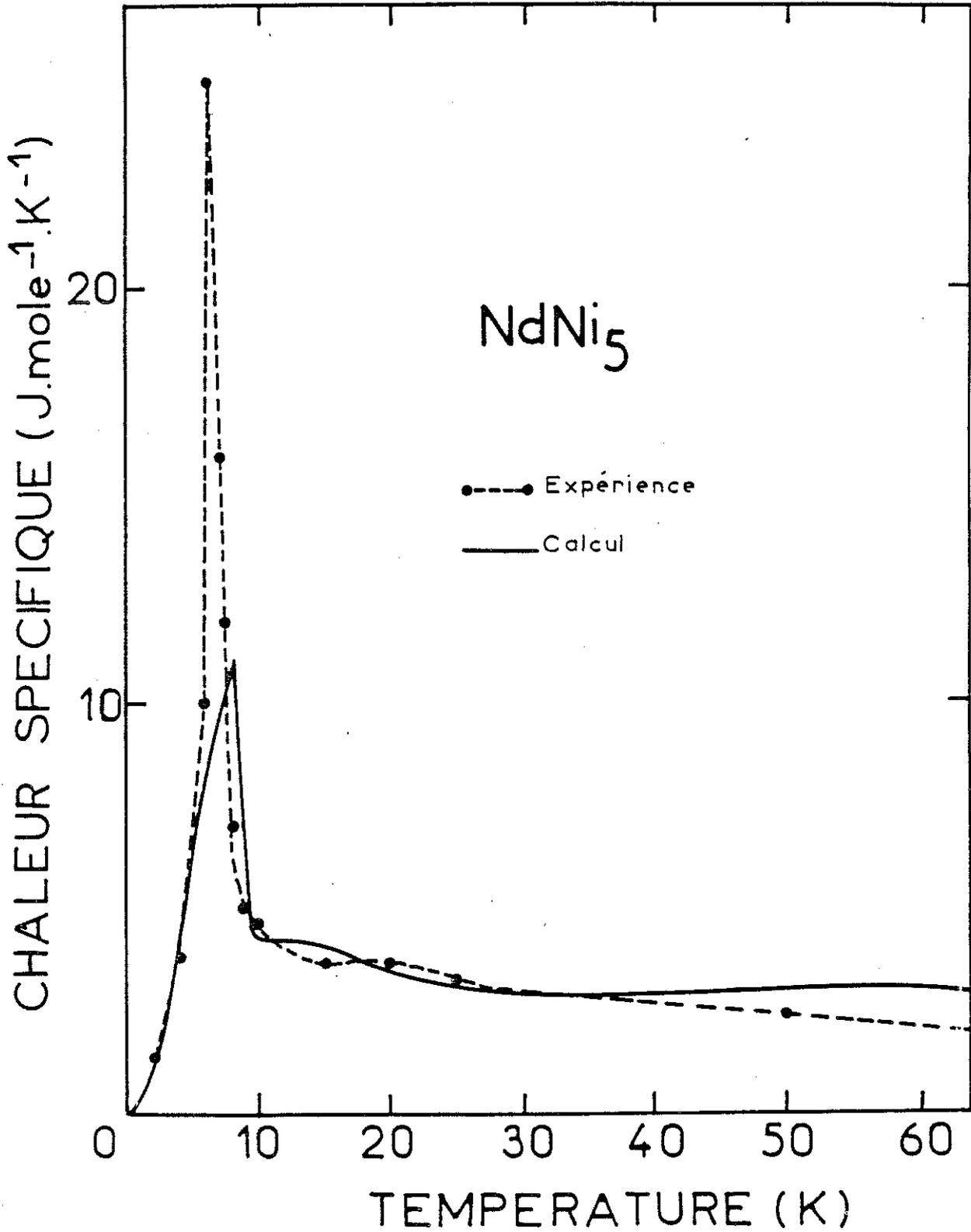


Figure 5-9 : NdNi₅ - Comparaison de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée à celle mesurée par Marzouk et al⁽¹⁶⁾.

La décomposition du multiplet fondamental $^4J_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} par le champ cristallin est reportée sur la figure 5-8.

Sur la figure 5-9, nous avons comparé la variation thermique de la chaleur spécifique magnétique calculée avec celle mesurée par Marzouk et al⁽¹⁶⁾. L'anomalie Shottky observée et également calculée entre 15 et 20 K est plus faible que celle observée dans le praséodyme car le nombre de niveaux excités peuplés dans cette zone de température est inférieur. Cette anomalie correspond essentiellement au peuplement du premier doublet excité Γ_9 .

5-2-3 - TbNi₅

a - Mesures d'aimantation et de susceptibilité

Sur la figure 5-10, nous avons reporté les variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées dans l'état paramagnétique perpendiculairement et parallèlement à l'axe \vec{c} . A $T_c = 23$ K, la susceptibilité dans le plan de base devient infinie : une aimantation spontanée apparaît.

Les variations de l'aimantation mesurées à 4,2 K selon les 3 axes de symétrie sont portées sur la figure 5-11. L'axe \vec{a} est de facile aimantation. En champ interne nul, l'aimantation spontanée vaut $7,60 \mu_B/TbNi_5$. Au-dessus de ce champ, l'aimantation croît presque linéairement avec le champ et atteint $8,35 \mu_B/TbNi_5$ sous 150 kOe. En champ interne nul, l'aimantation mesurée selon l'axe \vec{b} vérifie la règle des phases et vaut $6,58 \mu_B/TbNi_5$. En champ faible, l'aimantation croît fortement avec le champ pour atteindre sous 3 kOe une valeur de $0,05 \mu_B$ inférieure à celle mesurée selon l'axe \vec{a} . A partir de ce champ, l'écart entre les aimantations mesurées selon les axes \vec{a} et \vec{b} croît très faiblement et atteint $0,10 \mu_B$ sous 150 kOe. L'aimantation mesurée suivant l'axe \vec{c} de difficile aimantation est toujours très faible et présente une variation linéaire avec le champ. Sous 150 kOe, l'aimantation mesurée n'atteint que $1,50 \mu_B/TbNi_5$.

Les grandes différences entre les susceptibilités et les aimantations mesurées perpendiculairement et parallèlement à l'axe \vec{c} montrent que l'anisotropie uniaxiale est très élevée. Elle doit provenir de la grande valeur du coefficient de Stevens α_J du terme d'ordre deux de champ cristallin qui traduit l'asymétrie du quadrupole de la couche 4f.

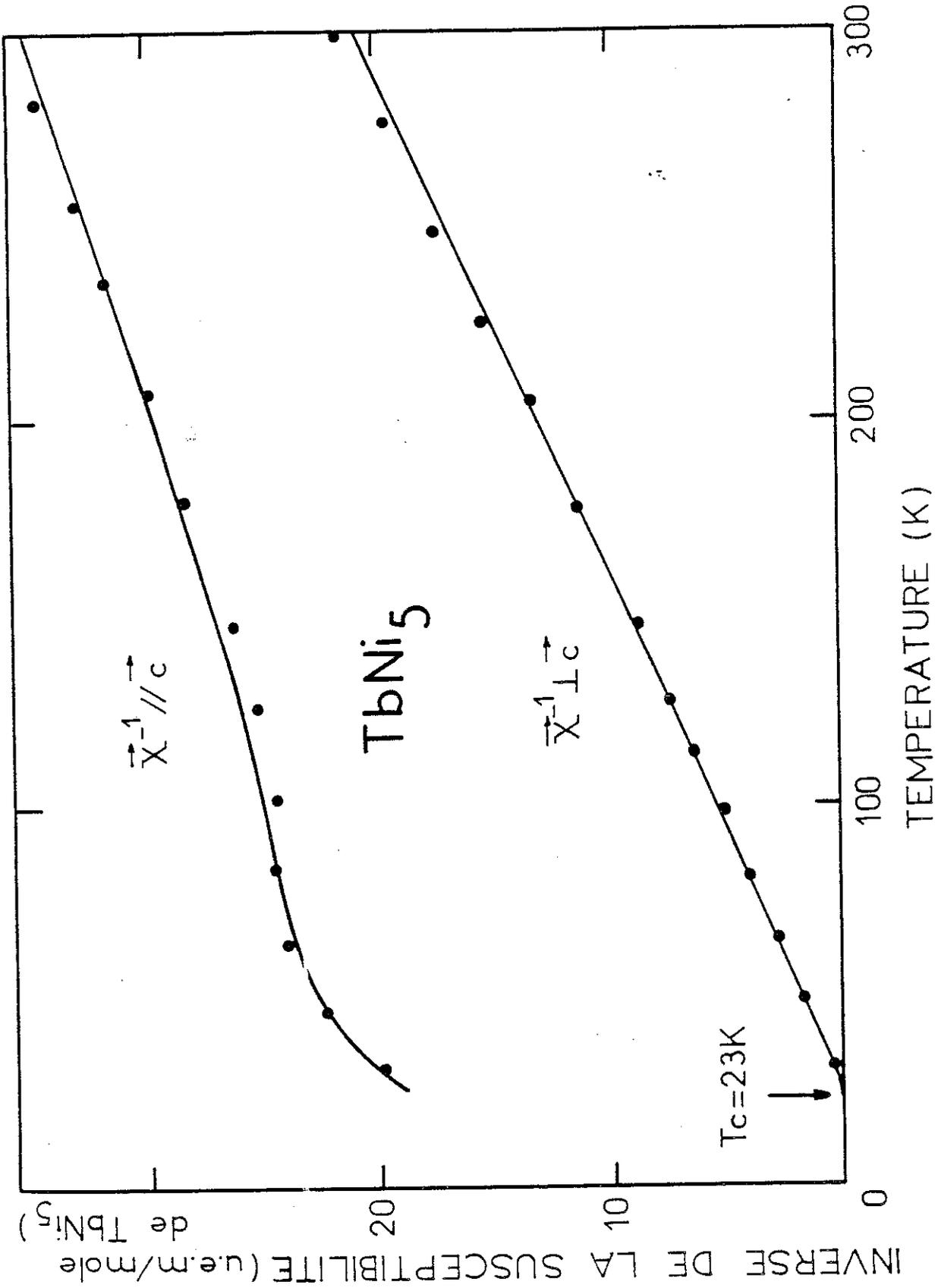


Figure 5-10 : TbNi₅ - Variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} .

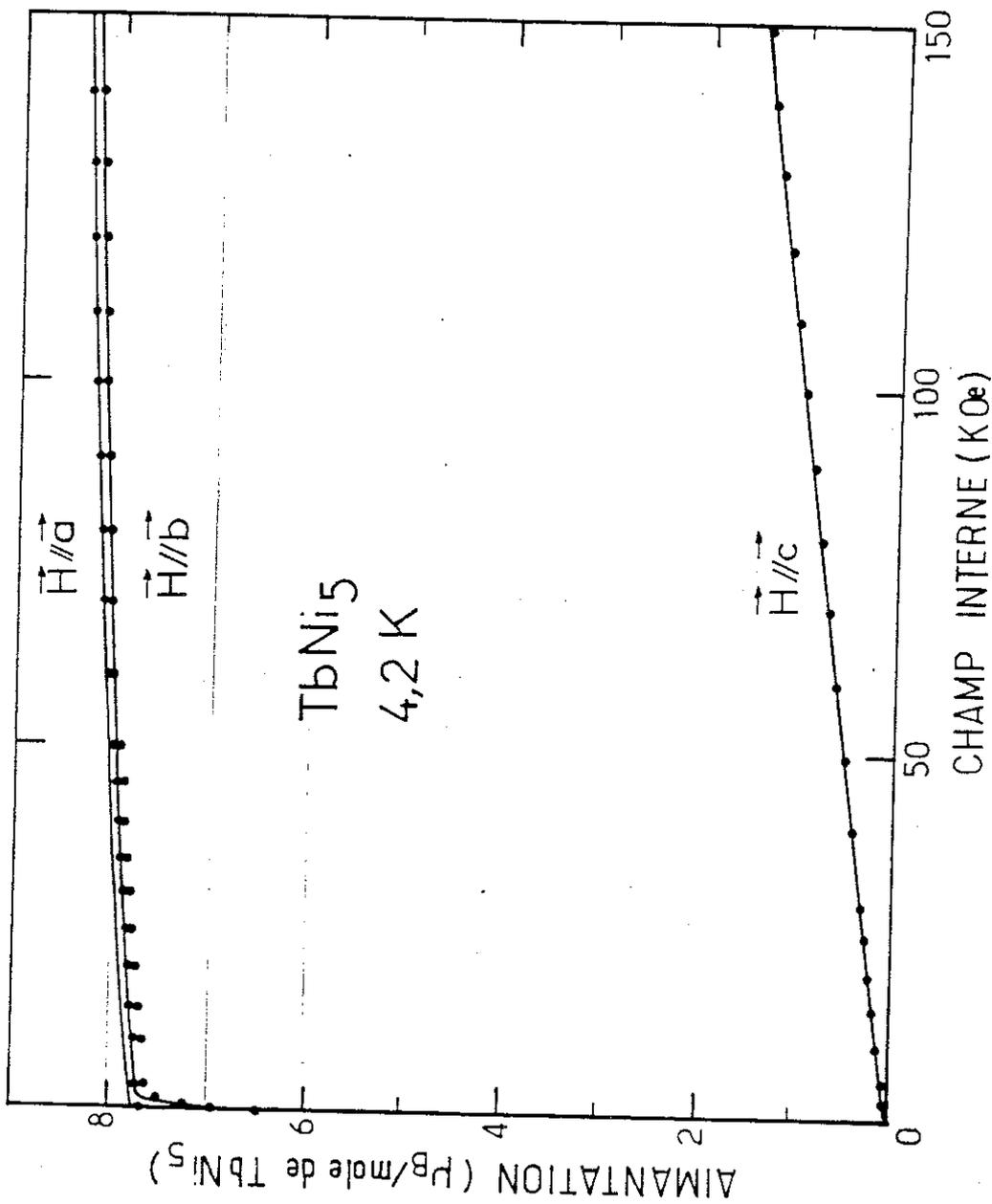


Figure 5-11 : TbNi₅ - Variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) suivant les 3 principaux axes de symétrie \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Sur les figures 5-10 et 5-11, nous avons reporté en traits continus les variations de $\chi^{-1}(T)$ et $M(H)$ à 4,2 K calculées avec les paramètres qui nous ont donné le meilleur accord :

$$B_2^0 = 3,84 \text{ K} \quad B_4^0 = -0,00039 \text{ K} \quad B_6^0 = -0,00004 \text{ K} \quad B_6^6 = 0,00040 \text{ K}$$

$$\Theta_p = 17,0 \text{ K} \quad \alpha = -0,06 \quad \chi_{Ni} = 50,2 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./mole}$$

L'accord est très satisfaisant aussi bien pour les inverses des susceptibilités que pour les aimantations. Avec une valeur de $\Theta_p = 17 \text{ K}$, la susceptibilité calculée perpendiculairement à la direction \vec{c} devient infinie à 23 K, température de Curie du composé.

Comme pour NdNi_5 , à 4,2 K l'anisotropie de l'énergie entre les directions \vec{a} et \vec{b} est très faible ($0,5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$) ; un champ de 3 kOe est suffisant pour rendre l'aimantation parallèle à la direction \vec{b} . Au-dessus de ce champ l'écart observé entre les aimantations mesurées selon les axes \vec{a} et \vec{b} traduit une faible anisotropie de l'aimantation. Selon l'axe \vec{c} , en raison de la très forte anisotropie uniaxiale, l'aimantation des atomes de terbium tourne très lentement avec le champ lorsque le champ appliqué croît ; l'angle φ entre l'axe \vec{c} et le moment des atomes de terbium varie linéairement avec le champ ; sous 150 kOe, il est encore de $79^\circ,5$. Contrairement aux cas des composés PrNi_5 et NdNi_5 , le paramètre α est négatif : la polarisation induite sur les atomes de nickel par le terbium est opposée au moment magnétique de la terre rare. Dans ces trois composés, cette aimantation induite correspond à une interaction négative entre le spin de la terre rare et la bande de conduction.

Sur la figure 5-12, nous avons reporté la décomposition du multiplet fondamental de l'ion Tb^{3+} par le seul champ cristallin. Le schéma de cette décomposition est proche ce celui reporté en traits interrompus sur la figure 5-12 et qui correspond au seul effet du terme d'ordre deux B_2^0 . Le niveau fondamental ($|0\rangle$) est un singulet non magnétique et le premier excité un doublet ($|\pm 1\rangle$) situé à quelques Kelvins. En raison des interactions d'échange, une aimantation spontanée existe ; elle est perpendiculaire à l'axe \vec{c} . En effet, au premier ordre un champ appliqué selon l'axe \vec{z} ne modifie pas l'énergie du niveau fondamental alors qu'un champ appliqué dans le plan de base selon les axes \vec{x} ou \vec{y} , en mélangeant les états associés aux deux premiers niveaux, abaisse l'énergie du niveau fondamental auquel est associée une valeur de $\langle J_x \rangle$ élevée. Cette

Tb³⁺ multiplet ⁷F₆

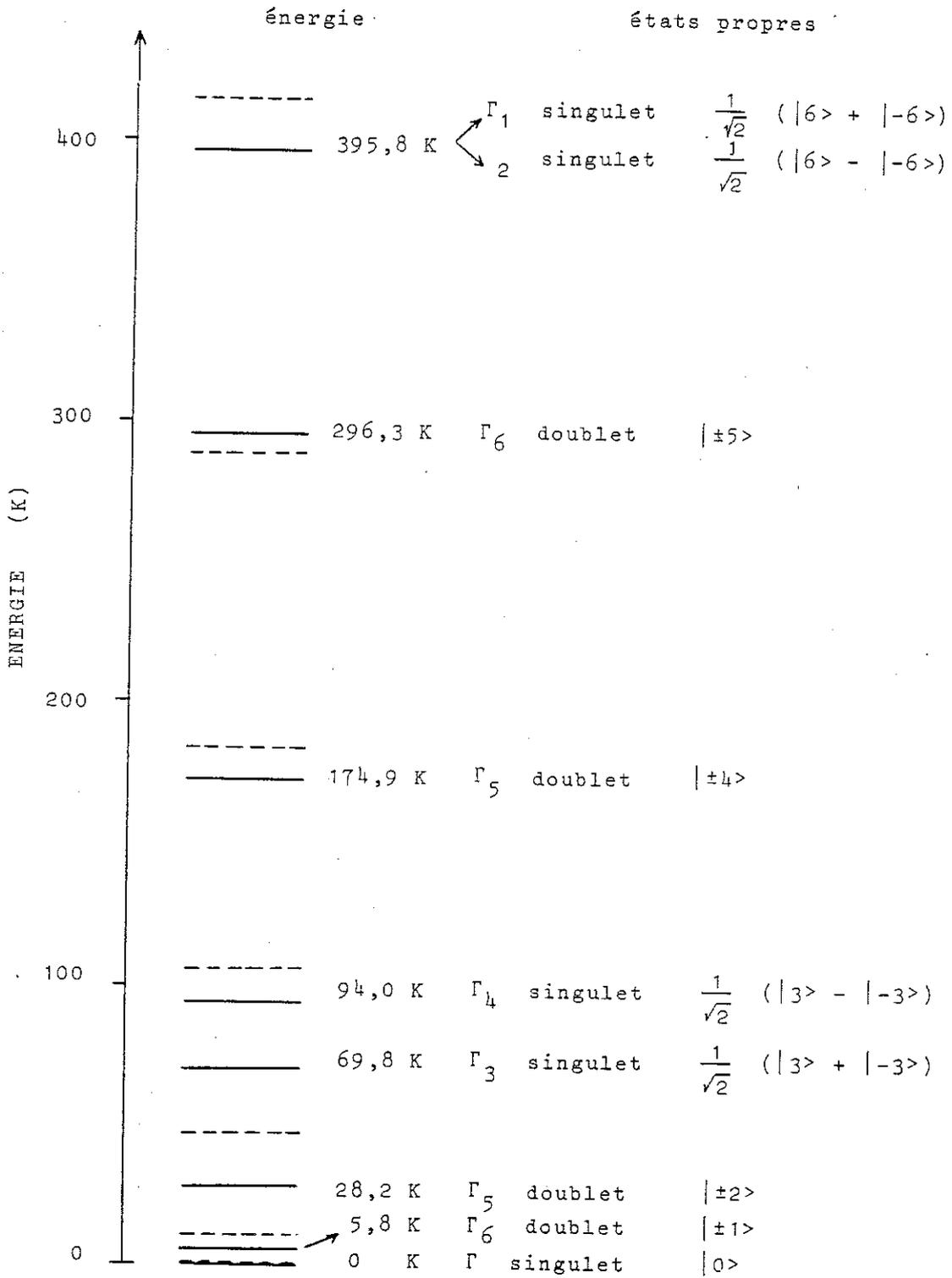


Figure 5-12 : TbNi₅ - Schéma de la décomposition du multiplet fondamental de l'ion Tb³⁺ par le champ cristallin (traits pleins). Les traits interrompus correspondent à la décomposition due au seul terme d'ordre deux B₂₀.

situation est différente de celle rencontrée dans le cas du praséodyme qui est comme le terbium un ion non Kramers mais dans lequel le singulet fondamental ne provient pas de B_2^0 mais de B_6^6 . Dans PrNi_5 , une aimantation ne peut apparaître que si le champ moléculaire est suffisamment élevé pour mélanger le niveau fondamental avec le doublet Γ_5^2 situé à 49,5 K.

b - Mesures de chaleur spécifiques

Nous avons mesuré la chaleur spécifique d'un échantillon polycristallin de TbNi_5 entre 1,5 et 300 K. Afin d'évaluer la contribution magnétique à la chaleur spécifique dans ce composé, nous avons également mesuré un échantillon du composé non magnétique LaNi_5 . La variation thermique expérimentale de sa chaleur spécifique $C_p(T)$ est reportée sur la figure 5-13.

La chaleur spécifique est mesurée à pression constante. Mais aux erreurs d'expérience près on peut la considérer égale à celle mesurée à volume constant. Cette dernière est la somme de trois contributions :

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

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

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

C_m enfin est la contribution magnétique.

La variation de la chaleur spécifique de LaNi_5 s'interprète à l'aide des seules contributions électronique et de réseau. Aux très basses températures, elle s'écrit :

$$C_v = \gamma T + \beta T^3.$$

Les valeurs des coefficients électronique γ et de β sont obtenues à partir des mesures à basse température. On obtient :

$$\gamma = 33 \text{ mJ} \times \text{mole}^{-1} \times \text{K}^{-2}$$

et

$$\beta = 0,31 \text{ mJ} \times \text{mole}^{-1} \times \text{K}^{-4}.$$

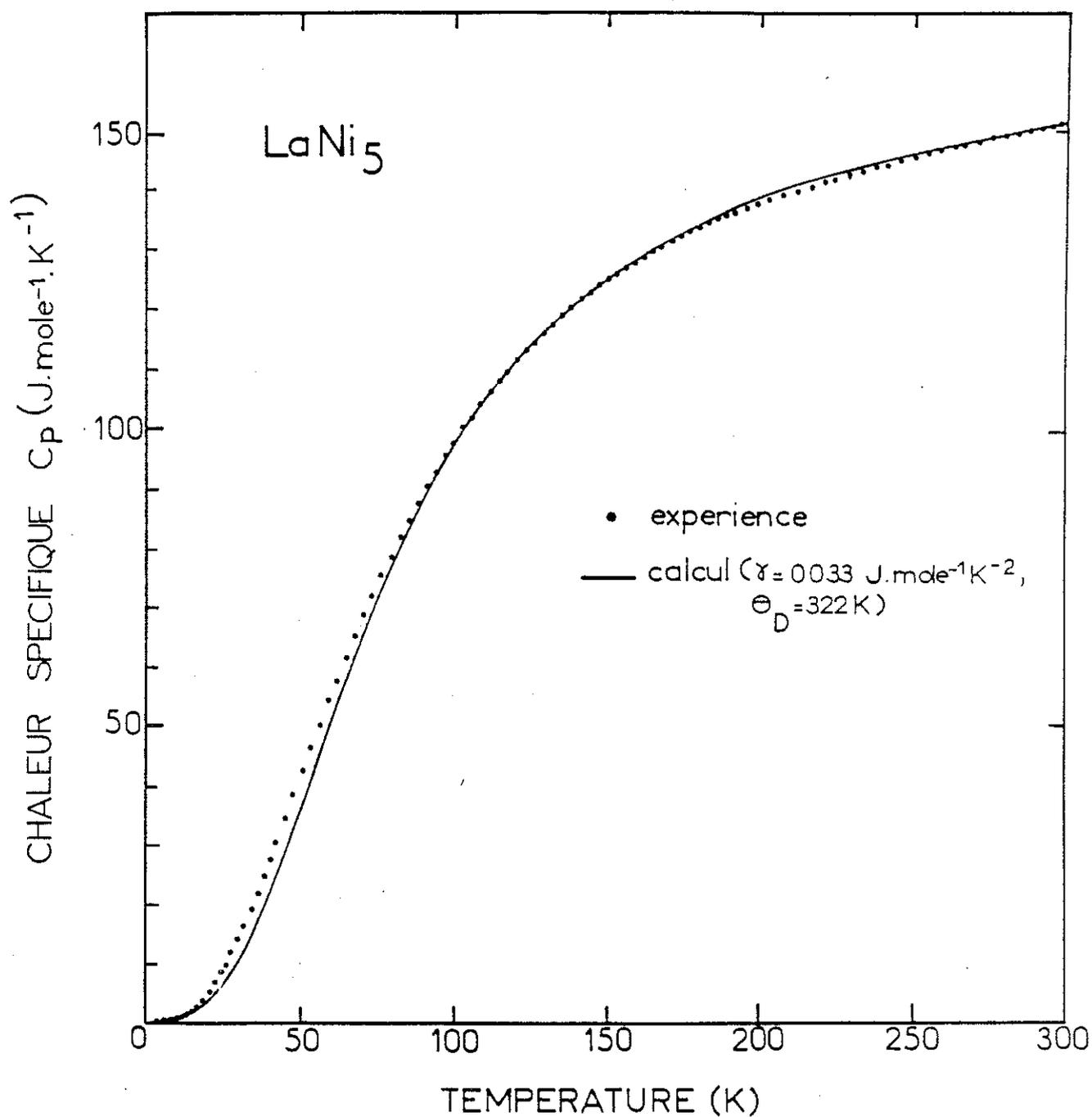


Figure 5-13 : LaNi₅ : Variation thermique de la chaleur spécifique

- points expérimentaux
- courbes calculées avec $\gamma = 33 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$ et $\Theta_D = 322 \text{ K}$.

La valeur de la température de Debye Θ_D déterminée à partir de β est de 335 K. Ces valeurs de γ et de Θ_D sont très proches de celles déterminées par Nasu et al.⁽¹⁴⁾ ($\gamma = 34 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-2}$, $\beta = 0,30 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-4}$ et $\Theta_D = 341 \text{ K}$). Cependant, le meilleur accord pour la gamme de températures comprise entre 1,5 et 300 K est obtenu à l'aide d'une fonction de Debye dans laquelle $\Theta_D = 322 \text{ K}$; la variation alors calculée est représentée en trait continu sur la figure 5-13. L'accord est très satisfaisant.

La variation thermique de la chaleur spécifique de TbNi_5 est représentée sur la figure 5-14; elle présente une forte anomalie λ à 23 K, température de Curie du composé. Au-dessus de cette température, la différence entre les chaleurs spécifiques de TbNi_5 et de LaNi_5 montre que la contribution magnétique à la chaleur spécifique est encore importante au-dessus de T_C . Ceci est confirmé par le fait qu'à la température d'ordre, l'entropie magnétique déterminée expérimentalement ne vaut que $11,3 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ alors que les niveaux du multiplet $J = 6$ ($S = R \ln(2J+1)$ vaut $21,34 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La détermination de la contribution magnétique au-dessus de 30 K est délicate, d'autant plus qu'à 300 K, cette contribution calculée avec les paramètres de champ cristallin déterminés précédemment vaut encore : $1,3 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cependant, afin d'avoir une idée sur l'importance de cette contribution magnétique C_m , nous avons évalué les contributions électronique et de réseau ($C'_V = C_{el} + C_r$). A 150 K, nous avons attribué à C'_V la valeur de la chaleur spécifique mesurée diminuée de C_m calculée. La variation thermique de C'_V sur toute la gamme de température est obtenue en prenant la même contribution électronique que dans LaNi_5 et une contribution de réseau déduite de celle de LaNi_5 de manière à retrouver pour C'_V la valeur estimée à 150 K. La variation de C'_V ainsi obtenue est reportée en trait discontinu sur la figure 5-14. En trait continu, nous avons reporté la variation obtenue en retranchant la contribution magnétique calculée aux valeurs expérimentales. Le fait que les courbes en traits continus et interrompus soient presque confondues montre que la contribution magnétique calculée est en bon accord avec celle déterminée expérimentalement.

En raison de l'étalement des niveaux, au-dessus de T_C , on n'observe pas une forte anomalie Shottky mais une contribution magnétique répartie assez uniformément sur le domaine de température étudié. Sur la figure 5-15, nous avons comparé la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée à celle mesurée jusqu'à 60 K; domaine de

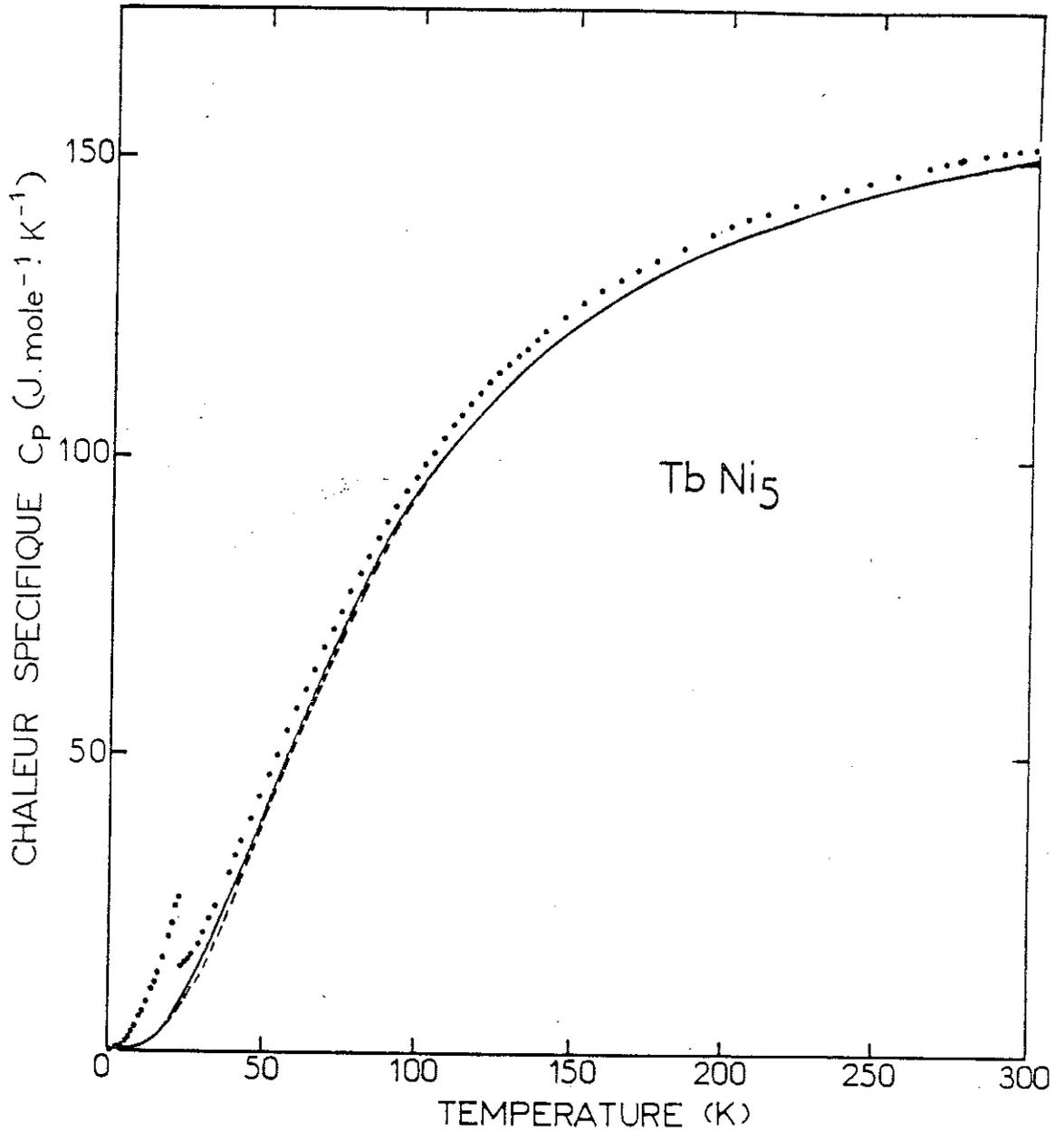


Figure 5-14 : TbNi_5 - Variation thermique de la chaleur spécifique
● valeurs expérimentales ;
— variation de la chaleur spécifique obtenue après avoir retranché la contribution magnétique calculée à la chaleur spécifique expérimentale ;
--- variation thermique de la somme des contributions électronique et de réseau déduites de LaNi_5 .

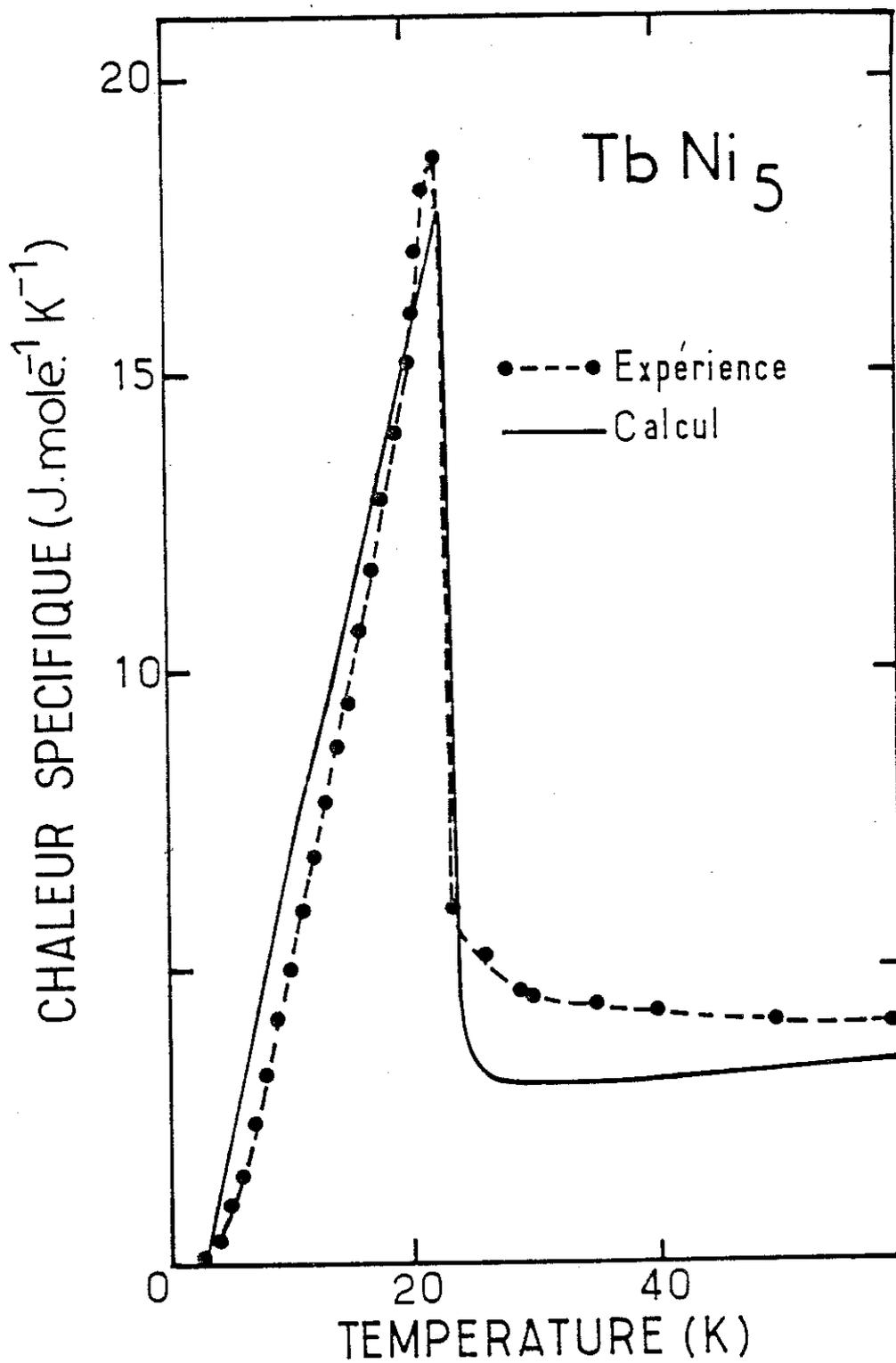


Figure 5-15 : TbNi₅ - Comparaison de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée à celle mesurée entre 1,5 et 60 K.

température où l'estimation expérimentale de cette contribution est relativement précise. L'entropie calculée à T_c vaut $13,1 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$, valeur légèrement supérieure à celle déterminée expérimentalement ($11,3 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

5-2-4 - DyNi₅

Nous avons porté sur la figure 5-16 les variations thermiques des inverses des susceptibilités dans l'état paramagnétique, mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} . La susceptibilité mesurée dans le plan de base diverge à $11,6 \text{ K}$, température de Curie du composé. Au-dessous de cette température, une aimantation spontanée apparaît.

Nous avons également porté sur la figure 5-17 les variations de l'aimantation en fonction du champ, mesurées à $4,2 \text{ K}$ selon les trois axes de symétrie. La direction de facile aimantation est l'axe \vec{b} , tandis que l'axe \vec{c} est de plus difficile aimantation. L'aimantation spontanée mesurée suivant l'axe de facile aimantation est de $8,50 \mu_B/\text{DyNi}_5$ alors que la valeur de l'ion libre Dy^{3+} est de $10 \mu_B$. En dessous de 50 kOe , l'aimantation dépend fortement du champ appliqué puis tend à se saturer ; sous 150 kOe , l'aimantation mesurée vaut $9,5 \mu_B/\text{DyNi}_5$. L'aimantation mesurée en champ interne nul suivant l'axe \vec{a} vaut $7,36 \mu_B/\text{DyNi}_5$ en accord avec la règle des phases. La différence des aimantations mesurées selon les deux axes du plan de base est minimale ($\Delta M = 0,35 \mu_B$) pour un champ interne de 5 kOe , puis augmente avec le champ jusqu'à 50 kOe ($\Delta M = 0,50 \mu_B$) pour devenir enfin pratiquement indépendante du champ jusqu'à 150 kOe ($\Delta M = 0,55 \mu_B$). Suivant l'axe \vec{c} de difficile aimantation, l'aimantation mesurée augmente linéairement avec le champ pour atteindre sous 150 kOe une valeur de $1,5 \mu_B/\text{DyNi}_5$.

La détermination des différents paramètres nous a conduit à un excellent accord entre les variations expérimentales et calculées de $\chi^{-1}(T)$ et $M(H)$. Ces variations calculées sont portées en traits continus sur les figures 5-16 et 5-17. Les valeurs des paramètres obtenus sont :

$$\begin{aligned} B_2^0 &= 2,30 \text{ K} & B_4^0 &= 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ K} & B_6^0 &= 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K} & B_6^6 &= 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ K} \\ \theta_p &= 8,2 \text{ K} & \alpha &= -4,6 & \chi_{\text{Ni}} &= 22,3 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./mole.} \end{aligned}$$

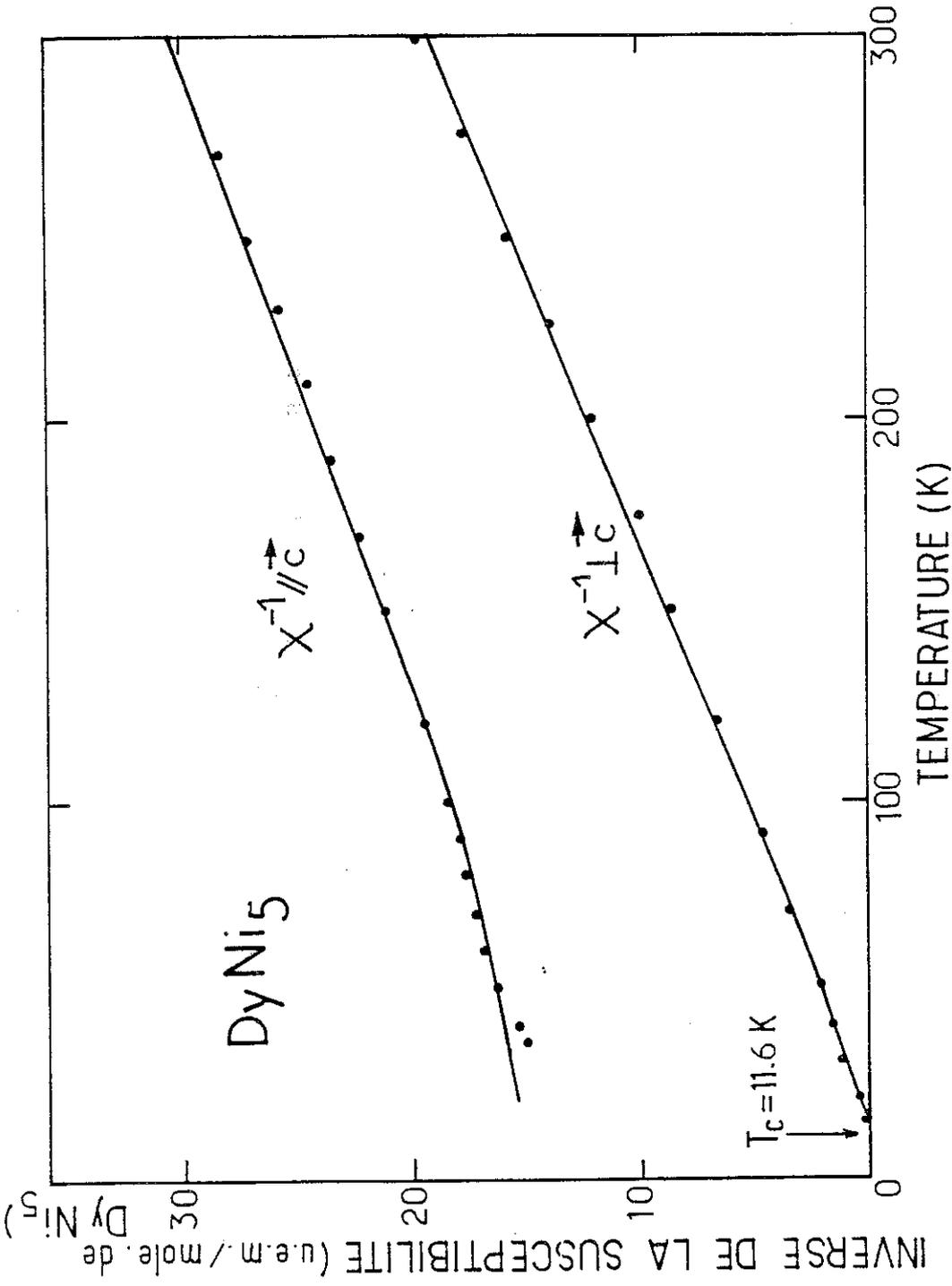


Figure 5-16 : DyNi₅ - Variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) parallèlement et perpendiculairement à l'axe c .

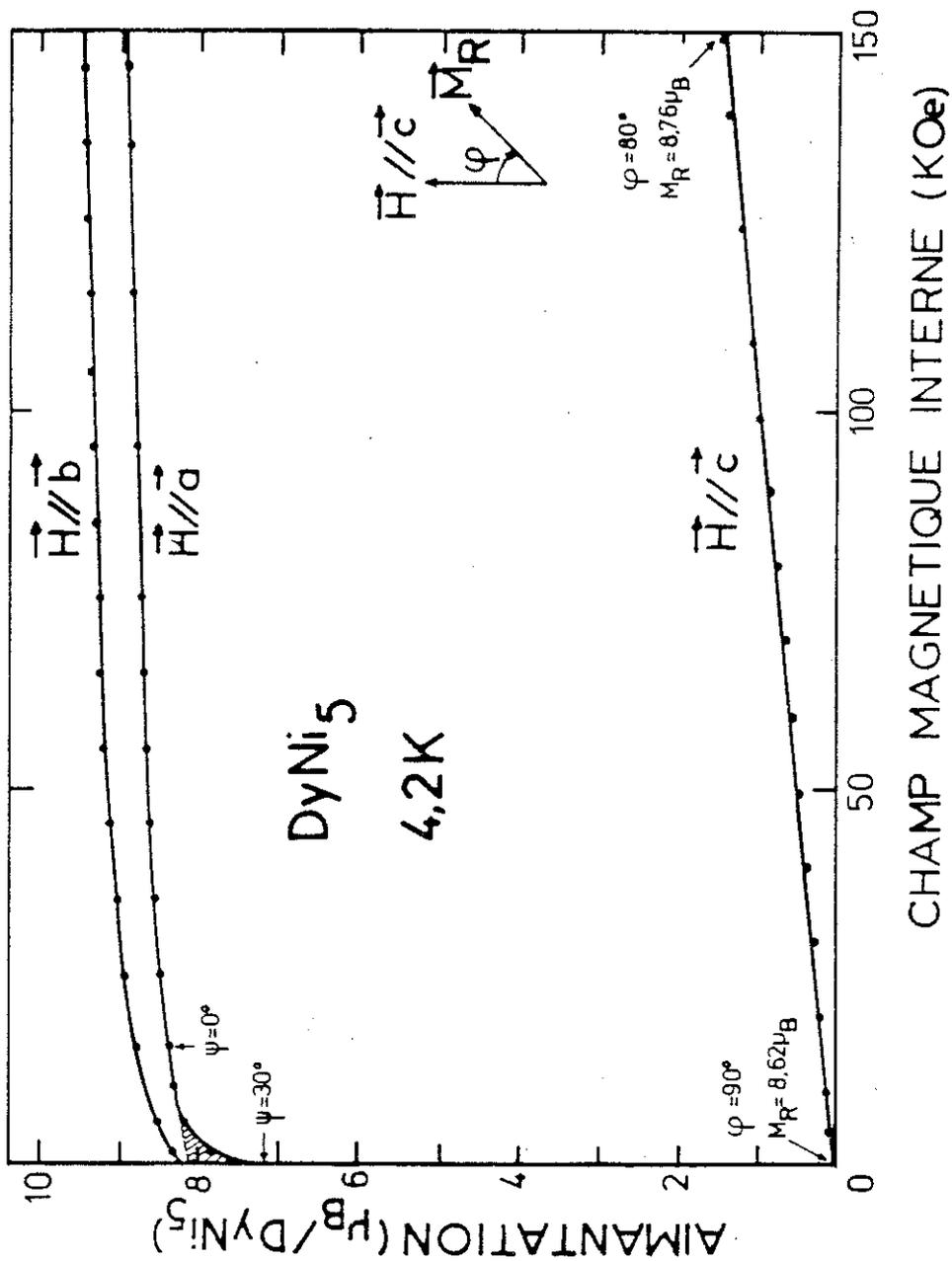


Figure 5-17 : DyNi₅ - Variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) suivant les 3 axes principaux de symétrie \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Dy³⁺ multiplet ⁶H_{15/2}

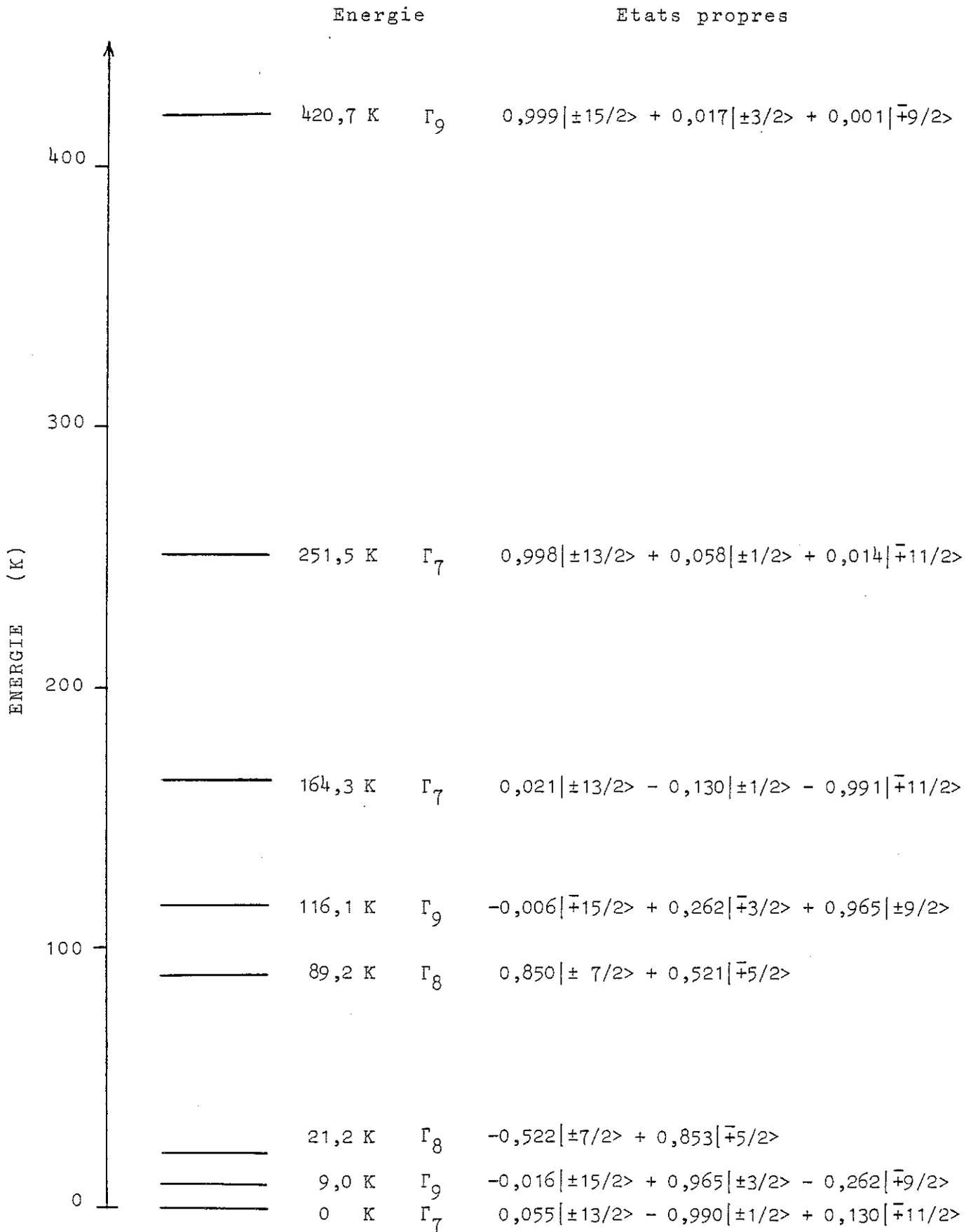


Figure 5-18 : DyNi₅ - Schéma de la décomposition du multiplet fondamental de l'ion Dy³⁺ par le champ cristallin.

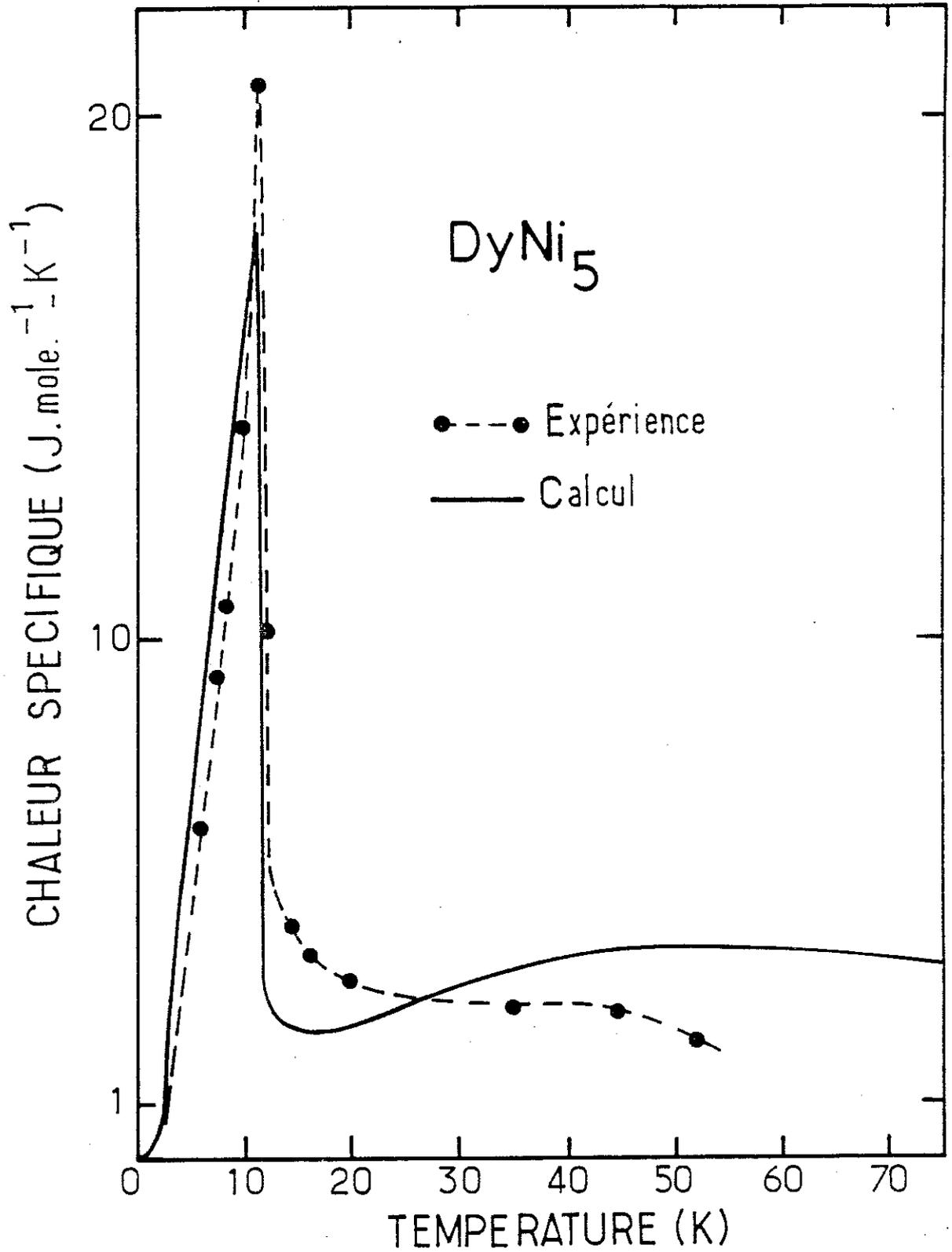


Figure 5-19 : DyNi₅ - Comparaison de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée à celle publiée par Sankar et al⁽⁴⁸⁾.

Comme pour $TbNi_5$ et à la différence de $PrNi_5$ et $NdNi_5$, la valeur de Θ_p (8,2 K) conduit à une température d'ordre supérieure (11,6 K).

Comme pour $NdNi_5$, à 4,2 K, l'anisotropie de l'énergie dans le plan de base est faible ($0,9 \cdot 10^5$ erg/cm³). Un champ de 7 kOe appliqué selon l'axe \vec{a} est suffisant pour aligner les moments dans cette direction. Au-dessous de 7 kOe, la différence des aimantations mesurées selon les deux axes du plan de base provient uniquement d'une forte anisotropie de l'aimantation qui atteint 6 % sous 150 kOe.

Selon l'axe \vec{c} , la variation de l'aimantation correspond à une rotation lente du moment des atomes de dysprosium associée à une légère augmentation de sa valeur. Alors qu'en champ interne nul, le moment du dysprosium est perpendiculaire à l'axe \vec{c} et vaut $8,62 \mu_B$, sous 150 kOe, le moment fait encore 80° avec l'axe \vec{c} et vaut $8,76 \mu_B$.

Sur la figure 5-18, nous avons porté le schéma de la décomposition du multiplet fondamental $6H_{15/2}$ de l'ion Dy^{3+} par le champ cristallin. Le niveau fondamental est essentiellement un doublet $|\pm \frac{1}{2}\rangle$, ce qui explique que l'aimantation spontanée est perpendiculaire à l'axe \vec{c} . L'étagement des niveaux est peu différent de celui que donnerait le terme d'ordre deux exclusivement.

Sur la figure 5-19, nous avons comparé la variation thermique de la chaleur spécifique magnétique calculée à celle mesurée par Sankar et al⁽⁴⁸⁾. Les deux variations font apparaître une anomalie λ à 12 K et une forte contribution magnétique au-dessus de cette température. A 12 K, les entropies mesurées et calculées valent respectivement $11,8 \pm 1,5$ J.mole⁻¹.K⁻¹ et $13,2$ J.mole⁻¹.K⁻¹. Elles correspondent essentiellement à l'occupation des deux doublets Γ_7 et Γ_9 les plus bas ($R \ln 4 = 11,5$ J.mole⁻¹.K⁻¹). La large anomalie Shottky calculée à plus haute température correspond au peuplement des niveaux situés aux énergies supérieures à 89 K. Bien que l'incertitude expérimentale dans cette zone soit grande, une telle anomalie est également observée.

5-2-5 - HoNi₅

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités de $HoNi_5$, mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} sont portées sur la figure 5-20. Ces variations sont linéaires et parallèles dans une large gamme de températures. Les constantes de Curie tirées de ces droites conduisent à un moment effectif de $10,7 \mu_B$, valeur en bon

accord avec celle de l'ion libre Ho^{3+} ($10,6 \mu_B$). L'écart entre les deux courbes est nettement plus faible que pour les composés précédents. L'inverse de la susceptibilité mesurée perpendiculairement à l'axe \vec{c} diverge à 5 K, température de Curie du composé au-dessous de laquelle une aimantation spontanée apparaît.

Les variations de l'aimantation en fonction du champ, mesurées selon les trois axes de symétrie \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , à 1,5 K sont reportées sur la figure 5-21. L'axe \vec{a} est de facile aimantation. Selon les directions du plan de base, on observe une très forte dépendance de l'aimantation en fonction du champ. Pour cette raison, il est difficile de vérifier la règle des phases. A partir de 70 kOe, l'aimantation mesurée selon l'axe \vec{a} tend à se saturer et atteint $9,25 \mu_B/\text{HoNi}_5$ sous 150 kOe. Comme pour DyNi_5 , la différence des aimantations mesurées selon les axes \vec{a} et \vec{b} croît avec le champ à partir de 5 kOe et atteint $1,1 \mu_B/\text{HoNi}_5$ sous 150 kOe.

Le meilleur accord entre les variations calculées et expérimentales de $\chi^{-1}(T)$ et $M(H)$ est obtenu avec les paramètres suivants :

$$B_2^0 = 1,15 \text{ K} \quad B_4^0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ K} \quad B_6^0 = -2,0 \cdot 10^{-6} \text{ K} \quad B_6^6 = -3,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}$$
$$\theta_p = 4,5 \text{ K} \quad \alpha = -4,6 \cdot 10^{-2} \quad \chi_{\text{Ni}} = 22,3 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./mole.}$$

A l'exception d'un faible écart dans le plan de base en champ faible, l'accord entre les variations calculées et expérimentales des aimantations est très satisfaisant. L'anisotropie de l'énergie entre les axes \vec{a} et \vec{b} est encore plus faible que dans DyNi_5 ; un champ de 2 kOe, appliqué selon l'axe \vec{b} est suffisant pour aligner le moment des atomes d'holmium sur l'axe \vec{b} . Au-dessus de ce champ, la différence des aimantations mesurées selon les axes \vec{a} et \vec{b} traduit une forte anisotropie de l'aimantation qui atteint 12 % sous 150 kOe. L'anisotropie entre le plan de base et l'axe \vec{c} est plus faible que dans DyNi_5 et TbNi_5 car elle dépend essentiellement de B_2^0 . Sous un champ de 150 kOe, appliqué selon l'axe \vec{c} , l'aimantation fait encore un angle de 59° avec l'axe \vec{c} .

La décomposition du multiplet fondamental 5J_8 de l'ion Ho^{3+} par le champ cristallin est portée sur la figure 5-22. Toujours en raison de la faible valeur du terme d'ordre deux B_2^0 , la décomposition totale est plus faible que dans les composés précédents. Le niveau fondamental est un singulet non magnétique ; l'aimantation spontanée est fortement réduite, elle provient du mélange de la fonction d'onde de cet état avec celle des premiers niveaux excités.

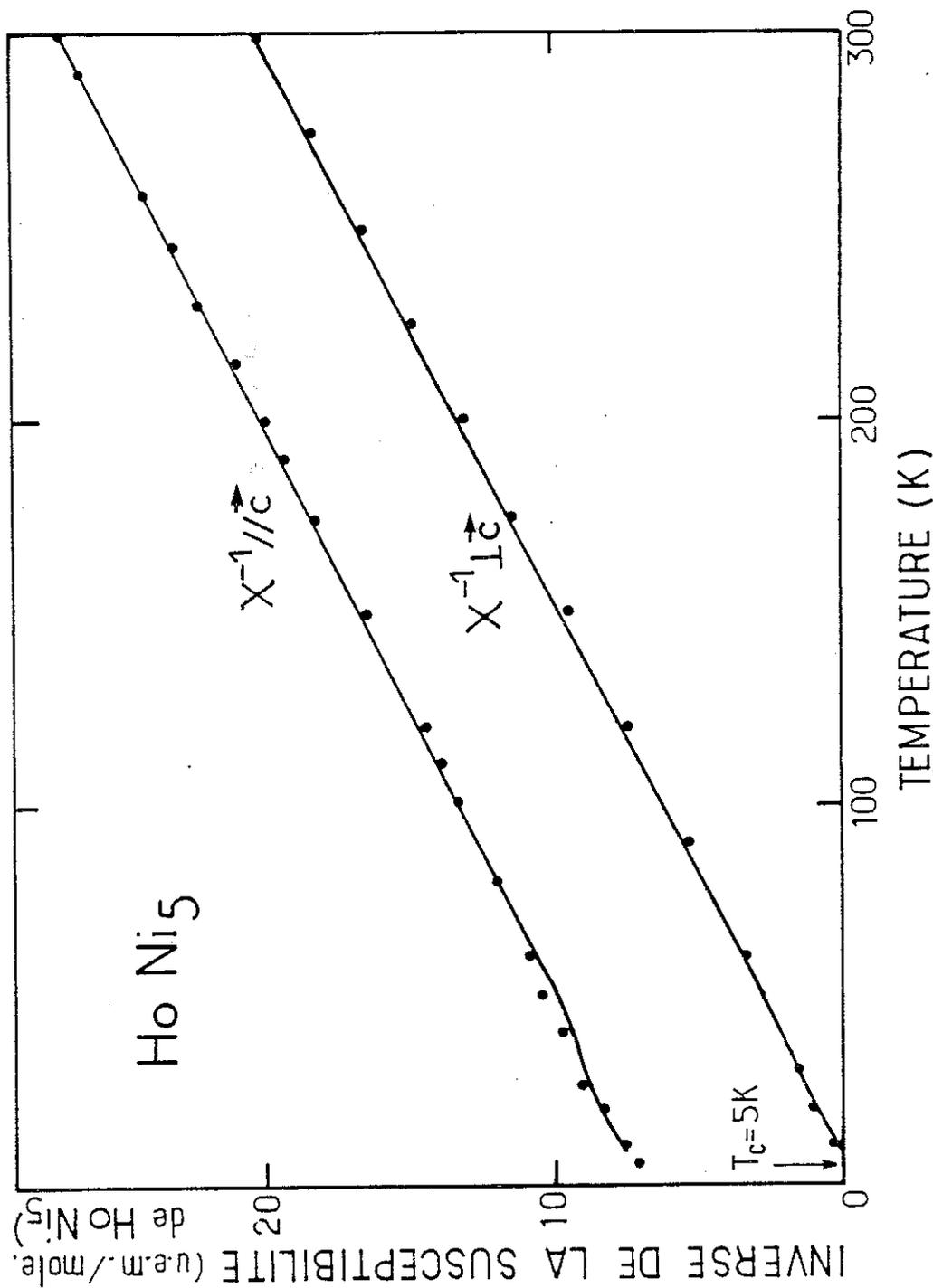


Figure 5-20 : HoNi₅ - Variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées ronds pleins) et calculées (traits pleins) parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

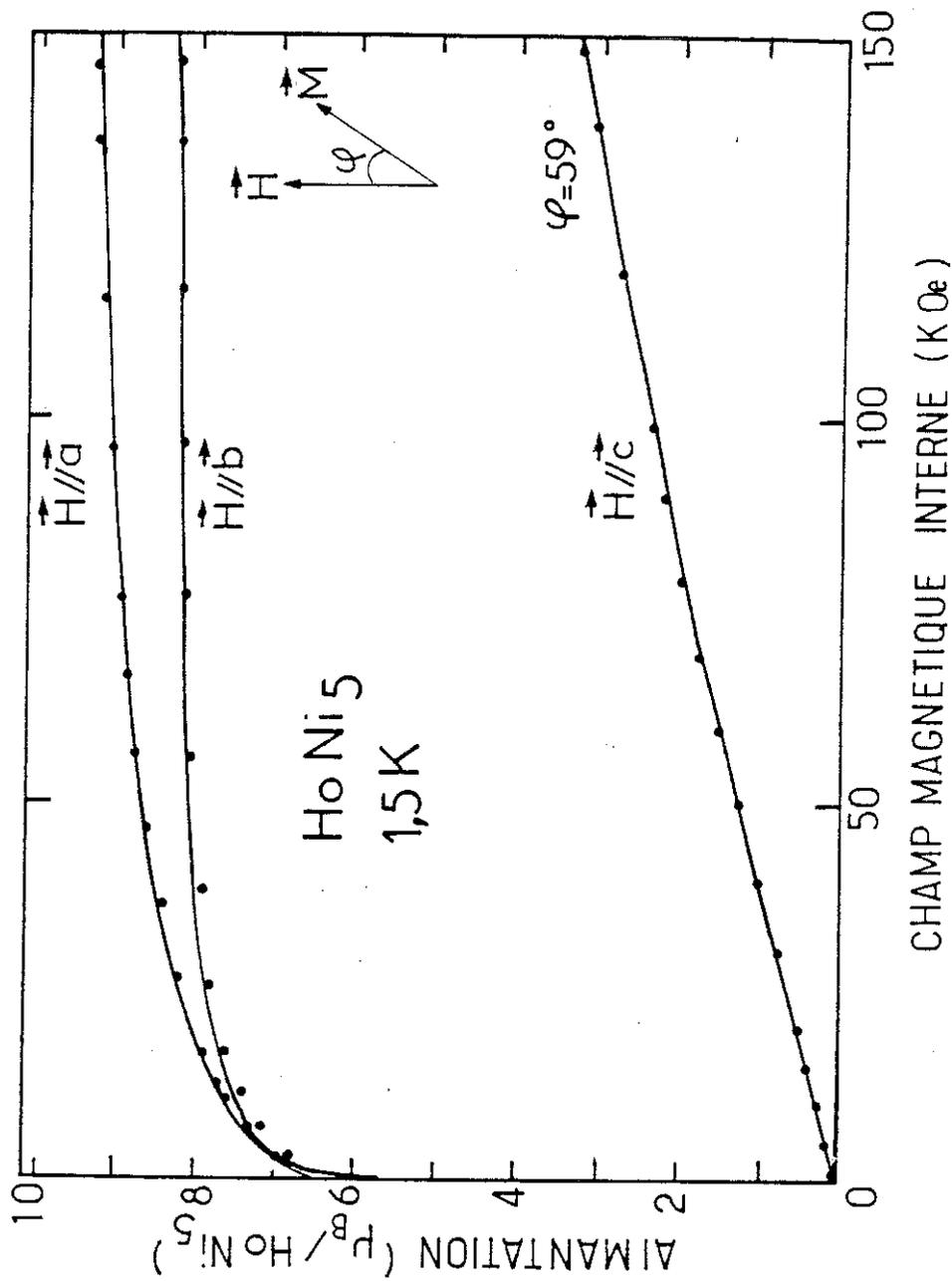


Figure 5-21 : HoNi_5 - Variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) suivant les 3 principaux axes de symétrie \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

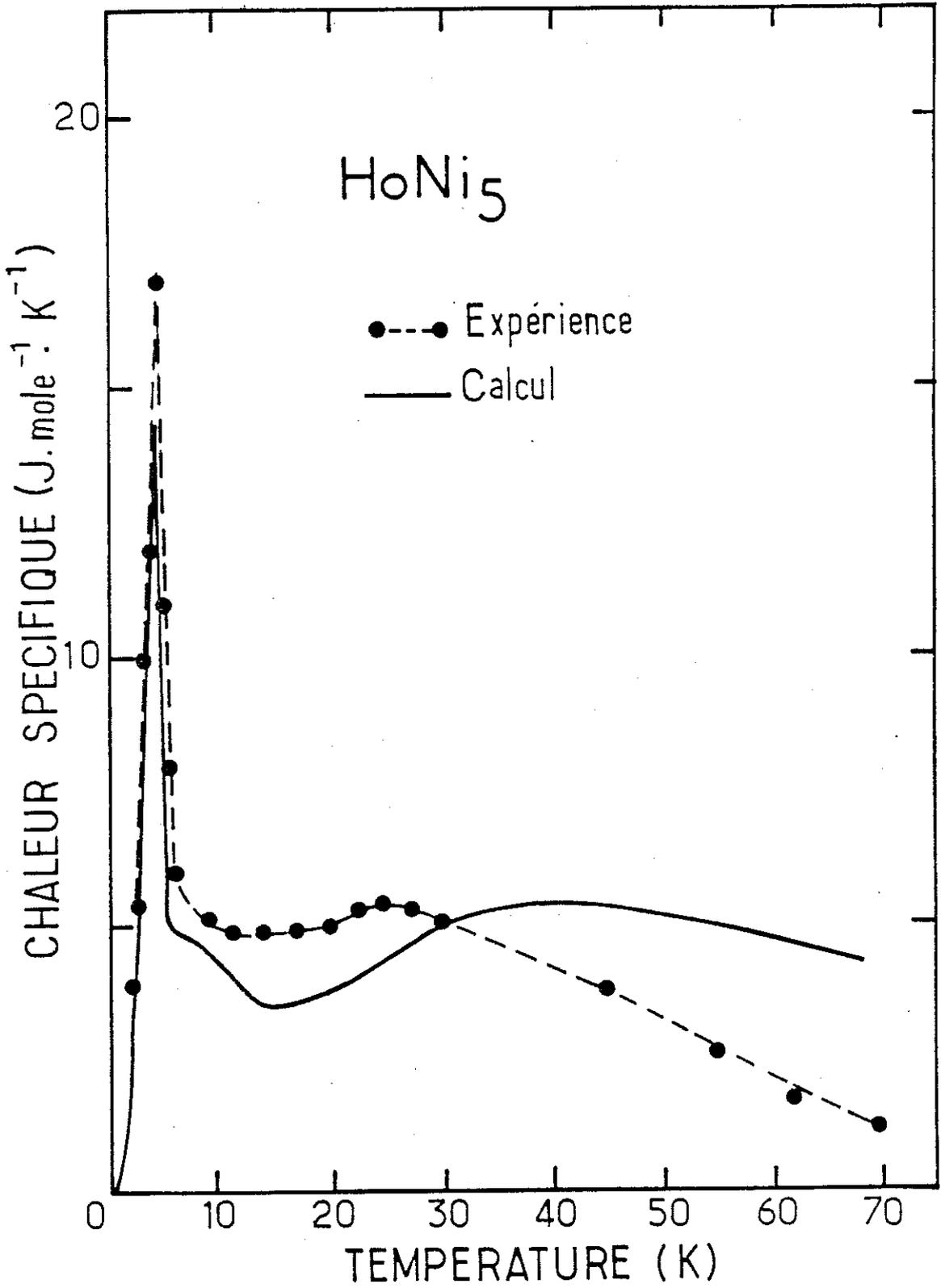


Figure 5-23 : HoNi₅ - Comparaison de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée à celle mesurée par Sankar et al⁽⁴⁸⁾.

La variation de la chaleur spécifique mesurée par Sankar et al⁽⁴⁸⁾ est comparée à celle calculée sur la figure 5-23. Ces deux variations font apparaître une anomalie λ à 5 K, et une forte contribution magnétique à la chaleur spécifique au-dessus de 5 K. Les entropies mesurées et calculées à 5 K valent respectivement $8 \pm 1 \text{ J x mole}^{-1} \text{ x K}^{-1}$ et $8,5 \text{ J x mole}^{-1} \text{ x K}^{-1}$. Elles correspondent principalement à l'occupation des trois premiers états associés à Γ_4 et Γ_5 ($R = \ln 3 = 9,13$). La variation de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée à plus haute température comporte deux maximums (un vers 7 K et un autre vers 40 K) qui correspondent au peuplement des états situés aux énergies inférieures à 100 K. Bien que l'incertitude expérimentale dans cette zone de température soit grande, la courbe expérimentale présente un comportement analogue.

5-2-6 - ErNi₅

L'étude magnétique de ce composé avait été interprétée dans un modèle plus simplifié⁽¹⁹⁾ que celui utilisé dans cette étude.

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités de ErNi₅, mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} sont portées sur la figure 5-24. Ces variations sont linéaires et parallèles pour des températures supérieures à 100 K. Le moment effectif calculé à partir des pentes des inverses des susceptibilités ($9,5 \mu_B$) est en accord avec la valeur du moment effectif de l'ion libre Er³⁺ ($9,6 \mu_B$). L'écart entre les deux courbes est le plus faible de tous les composés étudiés ; il s'en suit une valeur de B_2^0 faible associée à la faible valeur du coefficient α_J . L'inverse de la susceptibilité mesurée parallèlement à l'axe \vec{c} diverge à 8 K, température de Curie du composé au-dessous de laquelle une aimantation spontanée apparaît.

Les variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées à 1,5 K selon les 3 axes de symétrie \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont portées sur la figure 5-25. L'axe \vec{c} est de facile aimantation alors que l'axe \vec{a} est de plus difficile aimantation. Selon l'axe \vec{c} , en champ interne nul, l'aimantation spontanée vaut $6,9 \mu_B/\text{ErNi}_5$. En champ croissant, on observe une forte dépendance de l'aimantation avec le champ. Sous 150 kOe, la susceptibilité vaut encore $3,72 \cdot 10^{-2}$ u.e.m./mole et l'aimantation mesurée atteint $7,85 \mu_B/\text{ErNi}_5$. L'aimantation mesurée selon les axes \vec{a} et \vec{b} est supérieure à celle mesurée selon les axes de difficile aimantation des autres composés. Sous 150 kOe, elle atteint respectivement $3,70 \mu_B$ et $3,95 \mu_B/\text{ErNi}_5$. Ce phénomène provient de la faible valeur de B_2^0 , respon-

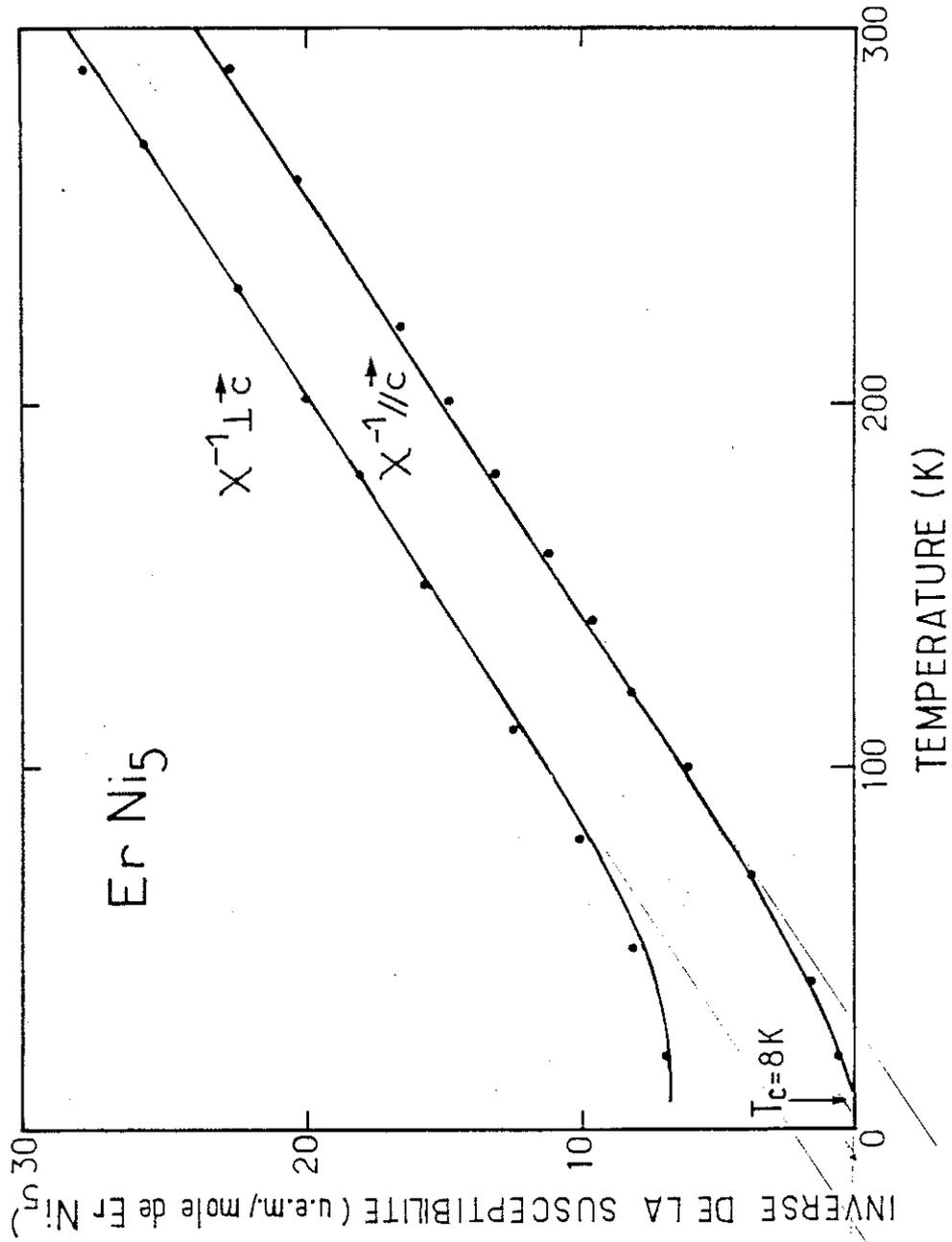


Figure 5-24 : ErNi₅ - Variations thermiques des inverses des susceptibilités observées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

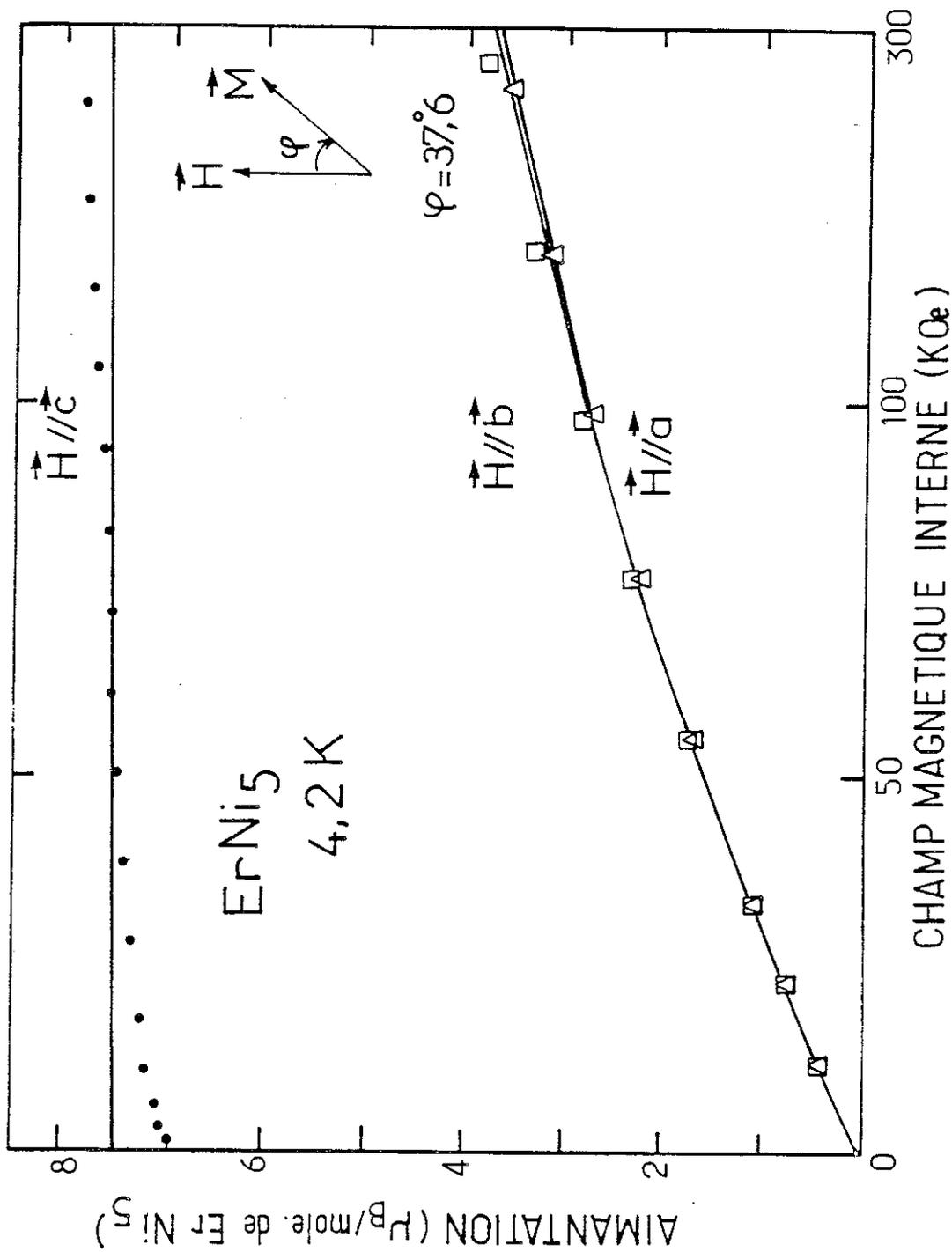


Figure 5-25 : ErNi₅ - Variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées (ronds pleins, carrés, triangles) et calculées (traits pleins) suivant les 3 principaux axes de symétrie, \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Er³⁺

multiplet

⁴J_{15/2}

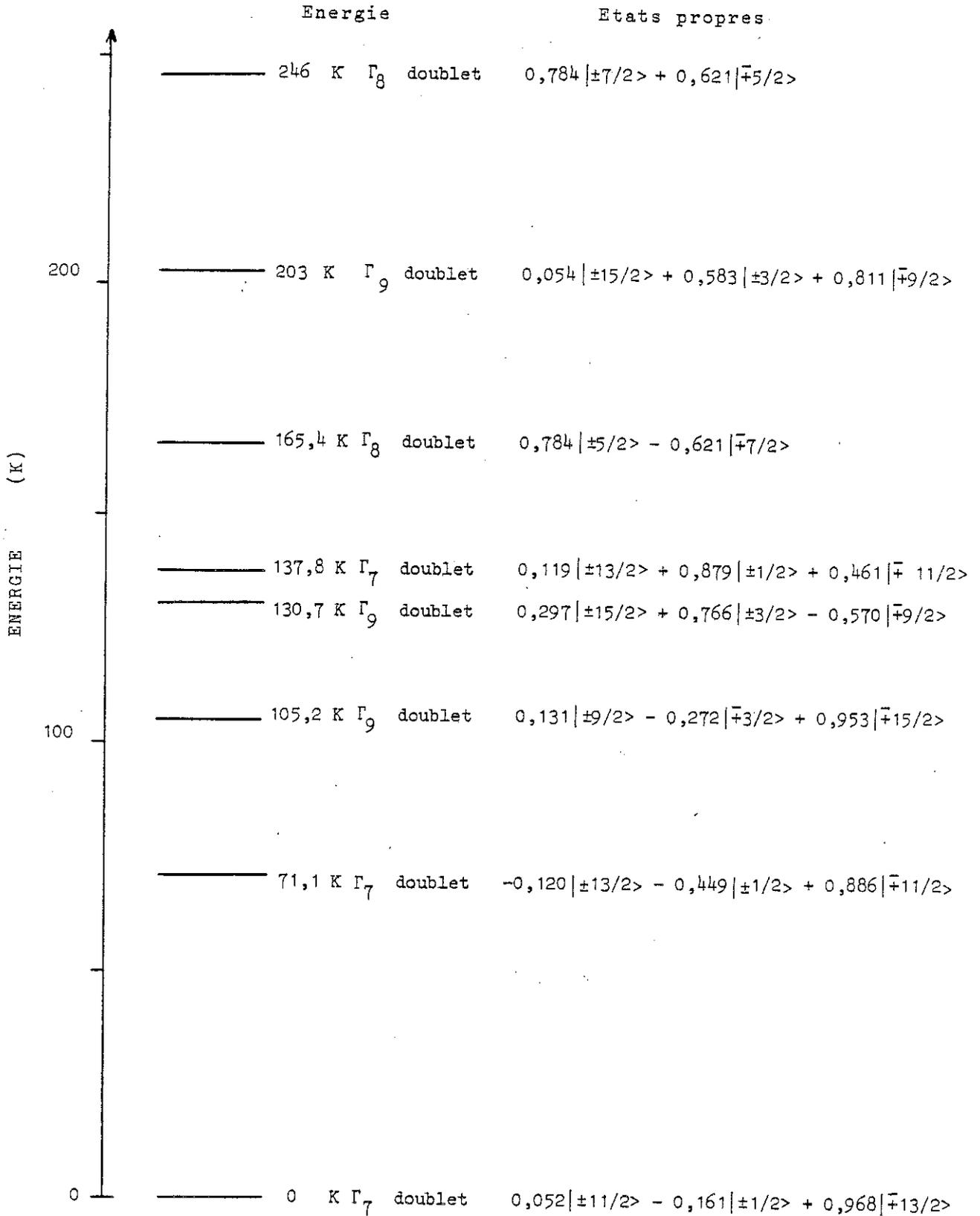


Figure 5-26 : ErNi₅ - Schéma de la décomposition du multiplet fondamental de l'ion Er³⁺ par le champ cristallin.

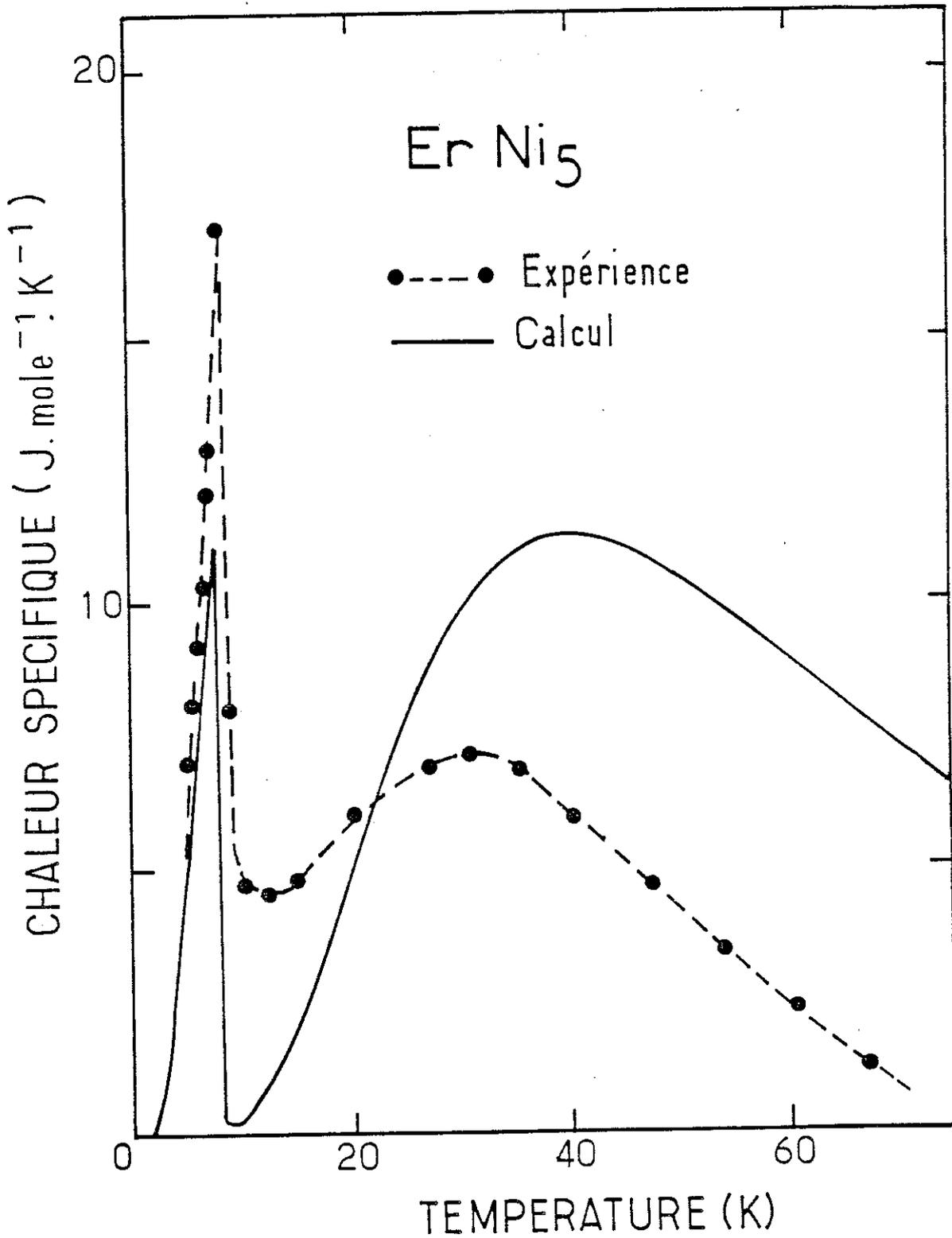


Figure 5-27 : ErNi₅ - Comparaison de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée à celle observée par Sankar et al⁽⁴⁸⁾.

sable principalement de l'anisotropie uniaxiale, comme nous l'avons vu plus haute à partir des mesures de susceptibilités.

Le meilleur accord entre les variations calculées et expérimentales de $\chi^{-1}(T)$ et de $M(H)$ a été obtenu avec les paramètres suivants :

$$B_2^0 = -0,69 \text{ K} \quad B_4^0 = 0,0 \quad B_6^0 = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ K} \quad B_6^6 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}$$

$$\Theta_p = 4,2 \text{ K} \quad \alpha = 2,5 \cdot 10^{-2} \quad \chi_{Ni} = 11,2 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./mole.}$$

L'accord est très satisfaisant dans l'état paramagnétique, mais il est moins bon dans le domaine d'ordre. En particulier, nous ne sommes pas parvenus à rendre compte de la forte dépendance de l'aimantation avec le champ selon l'axe \vec{c} .

La décomposition du multiplet fondamental $^4J_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} (ions Kramers) dans le champ cristallin est portée sur la figure 5-26. La décomposition totale du multiplet fondamental est de 246 K (la plus faible de tous les composés étudiés). Le niveau fondamental est essentiellement le doublet $|\pm 13/2\rangle$ qui rend compte de la réduction du moment de l'ion Er^{3+} .

La variation thermique de la contribution magnétique à la chaleur spécifique calculée est comparée sur la figure 5-25 à celle mesurée par Sankar et al⁽⁴⁸⁾. Ces deux variations font apparaître une anomalie λ à 8 K et une forte anomalie Shottky vers 35 K. En raison de la grande incertitude des valeurs expérimentales, l'accord est assez satisfaisant. Cependant, les valeurs expérimentales suggèrent que le premier niveau excité se trouve en réalité à plus basse énergie que celui déduit des mesures d'aimantation et de susceptibilité : en effet à T_c , l'entropie calculée vaut $R \ln 2$ alors que celle mesurée vaut $R \ln 2,7$.

5-2-7 - TmNi₅

a - Mesures expérimentales ayant servi à la détermination des paramètres

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités de $TmNi_5$ mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} sont portées sur la figure 5-28. Les variations observées ne deviennent sensiblement linéaires qu'au-dessus de 250 K. Dans le plan de base, l'inverse de la susceptibilité passe par un maximum vers 80 K. Selon l'axe \vec{c} , l'inverse de la susceptibilité diverge à 4,5 K, température de Curie du composé.

La variation de l'aimantation mesurée à 1,5 K selon les 3 axes principaux de symétrie est représentée sur la figure 5-29. L'axe \vec{c} est de facile aimantation ; en champ interne nul, l'aimantation spontanée vaut $6,73 \mu_B/\text{TmNi}_5$. En champ croissant, l'aimantation varie très faiblement et linéairement avec le champ. Sous 150 kOe, elle atteint $6,79 \mu_B/\text{TmNi}_5$. La susceptibilité superposée à l'aimantation spontanée vaut $20 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole. Cette valeur est pratiquement la même que celles observées dans LaNi_5 ($20 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole) et YNi_5 ($23 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole) à 4,2 K.

L'anisotropie uniaxiale est très élevée (la plus élevée des composés RNi_5 étudiés) ; selon les axes \vec{a} et \vec{b} , l'aimantation varie très faiblement et linéairement avec le champ. Les aimantations mesurées selon ces deux axes sont presque confondues ; cependant l'axe \vec{b} est de plus difficile aimantation. Sous 150 kOe, les aimantations mesurées selon les axes \vec{a} et \vec{b} valent respectivement 0,55 et 0,52 μ_B/TmNi_5 .

Dans TmNi_5 , le coefficient B_2^0 est important en raison de la forte valeur du facteur multiplicatif de Stevens α_J . En première approximation, on peut estimer les paramètres de champ cristallin à partir, par exemple, de ceux évalués dans le composé TbNi_5 en considérant qu'ils varient d'un composé à l'autre comme les facteurs multiplicatifs de Stevens. Ceci est justifié par le fait que pour tous les autres composés, au moins en ce qui concerne le signe, ceci est vérifié.

La décomposition du multiplet fondamental dans le champ cristallin de l'ion Tm^{3+} conduit à un état fondamental $|\pm 6\rangle$, très éloigné des autres niveaux excités. Avec un tel schéma, le moment du thulium à basse température doit être égal à sa valeur maximale $6g_J\mu_B = 7 \mu_B$. La réduction de l'aimantation spontanée par rapport à cette valeur permet une détermination directe de la polarisation de la bande de conduction par le thulium ; on obtient $\alpha = -0,037$. De même, la susceptibilité superposée est, comme le laisse supposer sa valeur, une mesure directe de la susceptibilité du nickel $\chi_{\text{Ni}} = 20 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole. On diminue ainsi le nombre de paramètres à déterminer.

Le composé TmNi_5 est le seul composé dont le diagramme de diffusion inélastique de neutrons présente des pics suffisamment intenses pour être exploités. Les spectres observés à 20 et 100 K sont reportés sur la figure 5-30. L'énergie des neutrons incidents correspondant au pic élastique vaut 45,84 meV. A droite du pic élastique, sur ce schéma, les transitions se font par excitation, les neutrons perdant de l'énergie ;

à gauche au contraire, les transitions se font par désexcitation des niveaux supérieurs. En raison de l'utilisation d'un "Chopper" statistique, les valeurs expérimentales ne sont pas des comptages directs, mais sont obtenus après déconvolution de la fonction d'appareil. Ceci entraîne des fluctuations du bruit de fond qui compliquent beaucoup l'interprétation des résultats. Les courbes en traits continus correspondent à une courbe expérimentale moyenne. A 20 K, une transition d'énergie de 140 K est observée en excitation. A 150 K, les niveaux excités sont peuplés : en plus de la transition précédente, on observe une deuxième transition en excitation correspondant à un transfert d'énergie de 68 K et deux transitions en désexcitation de même énergie que celles observées en excitation. L'élargissement observé dans le pied du pic élastique doit correspondre à une autre transition en excitation comme en désexcitation. Il faut remarquer que l'énergie de la transition observée à 20 K a légèrement diminué à 150 K (132 K).

Les paramètres de champ cristallin et d'échange ont été déterminés de manière à rendre compte simultanément des mesures d'aimantation à 1,5 K, des variations thermiques des susceptibilités et des transitions observées dans les spectres de diffusion inélastique de neutrons.

Dans le cas particulier de $TmNi_5$, le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de susceptibilité (balance de translation) ne permet pas de positionner le cristal avec une précision angulaire supérieure à 3° par rapport au champ appliqué. Lorsque l'anisotropie uniaxiale est très élevée, ce qui est le cas de $TmNi_5$, la susceptibilité mesurée perpendiculairement à l'axe \vec{c} de facile aimantation peut être fortement faussée si la composante du champ sur la direction \vec{c} de facile aimantation n'est pas nulle. Nous avons été obligés de tenir compte d'une telle désorientation pour interpréter les susceptibilités mesurées dans le plan de base. Soit ϵ l'angle que fait le champ par rapport à l'axe \vec{b} du plan de base selon lequel nous avons effectué les mesures.

Le meilleur accord est obtenu avec $\epsilon = 1^\circ$ et les paramètres suivants :

$$B_2^0 = -3,80 \text{ K} \quad B_4^0 = -1,26 \cdot 10^{-2} \text{ K} \quad B_6^0 = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ K}$$
$$B_6^6 = -7,6 \cdot 10^{-4} \text{ K} \quad \theta_p = 1,75 \text{ K}.$$

Sur les figures 5-28 et 5-29, nous avons porté en traits pleins les variations de $\chi^{-1}(T)$ et $\vec{M}(H)$ calculées avec ces paramètres. L'accord est très satisfaisant. Sur la figure 5-28 nous avons également porté en trait discontinu la variation de $\chi^{-1} \downarrow_c$ calculée avec une désorientation nulle ($\epsilon = 0$). La différence entre cette courbe et la courbe avec $\epsilon = 1^\circ$ montre l'importance d'une désorientation dans un composé à très forte anisotropie uniaxiale.

Sur la figure 5-31, nous avons porté la décomposition du multiplet fondamental 3H_6 de l'ion Tm^{3+} dans le champ cristallin. Le niveau fondamental est un pseudo doublet $|\pm 6\rangle$. Le premier niveau excité situé à 143 K est un état presque pur $|\pm 5\rangle$. La transition observée à 20 K dans le spectre de diffusion inélastique correspond à une transition depuis les deux singulets fondamentaux ($\Gamma_1^{(1)}$, Γ_2) vers ce premier état excité ($\Gamma_6^{(1)}$). Sur la figure 5-30, nous avons schématisé par des traits verticaux les transitions calculées. leur hauteur correspond à l'intensité relative de chacune des transitions. Ces intensités tiennent compte de la population de ces différents états et de la différence des vecteurs d'onde incident et diffusé et sont calculées dans l'hypothèse d'une largeur intrinsèque nulle. Les pics observés à $T = 150$ K en excitation et désexcitation à une énergie de 68 K correspondent essentiellement à une transition entre les états $\Gamma_6^{(2)}$ et $\Gamma_5^{(2)}$. L'élargissement du pic élastique est dû principalement à une transition de 7 K entre les états Γ_4 et $\Gamma_5^{(2)}$. Les différentes transitions calculées sont explicitées sur le tableau 5-2, elles rendent bien compte des diagrammes observés.

1/6

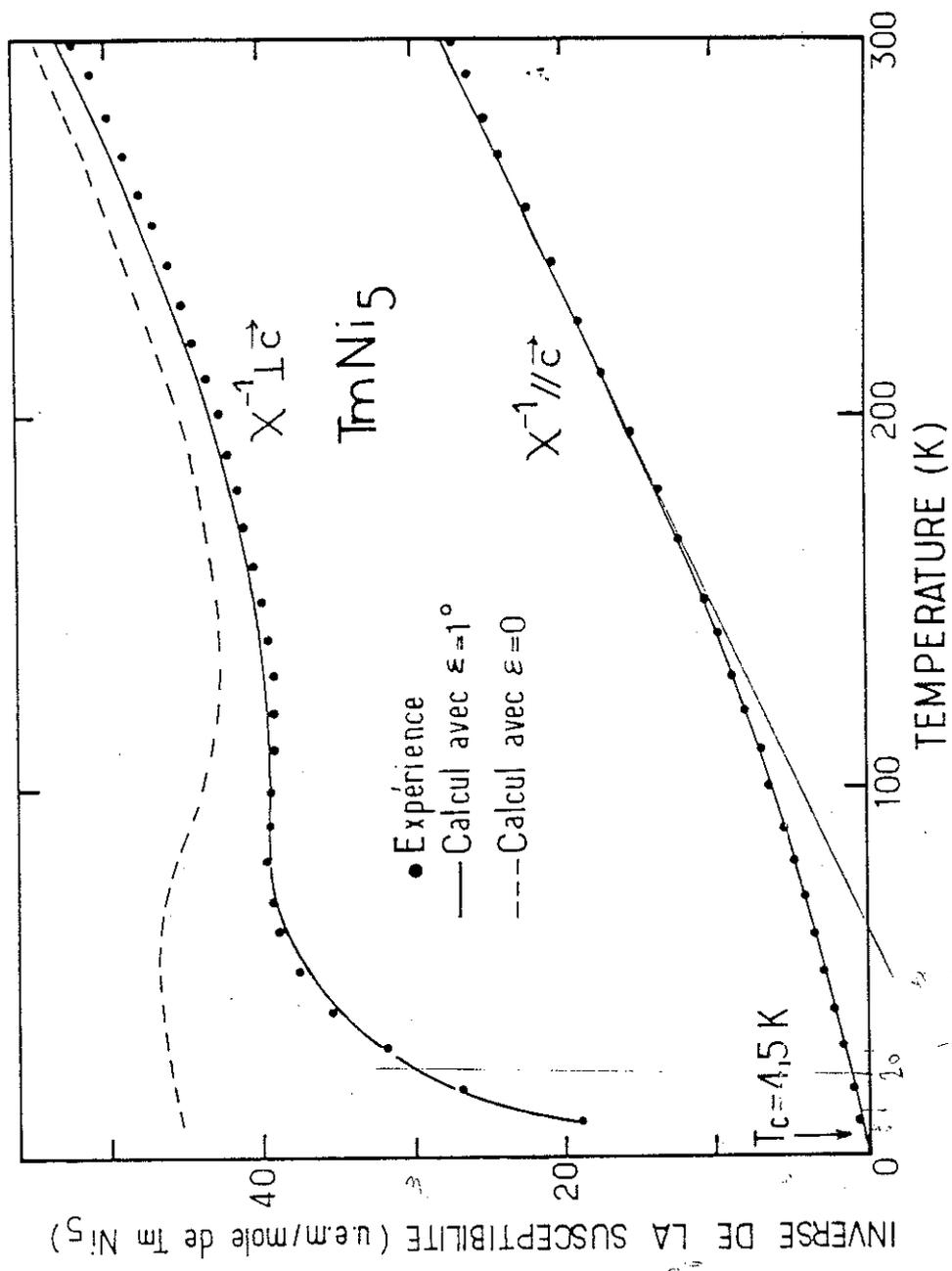


Figure 5-28 : TmNi₅ - Variations thermiques des inverses des susceptibilités mesurées et calculées parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} .
 ● valeurs expérimentales ; — variations calculées. Perpendiculairement à l'axe \vec{c} , nous avons considéré que le champ faisait un angle de 89° ou de 91° avec l'axe \vec{c} . --- Variation calculée lorsque le champ est rigoureusement perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

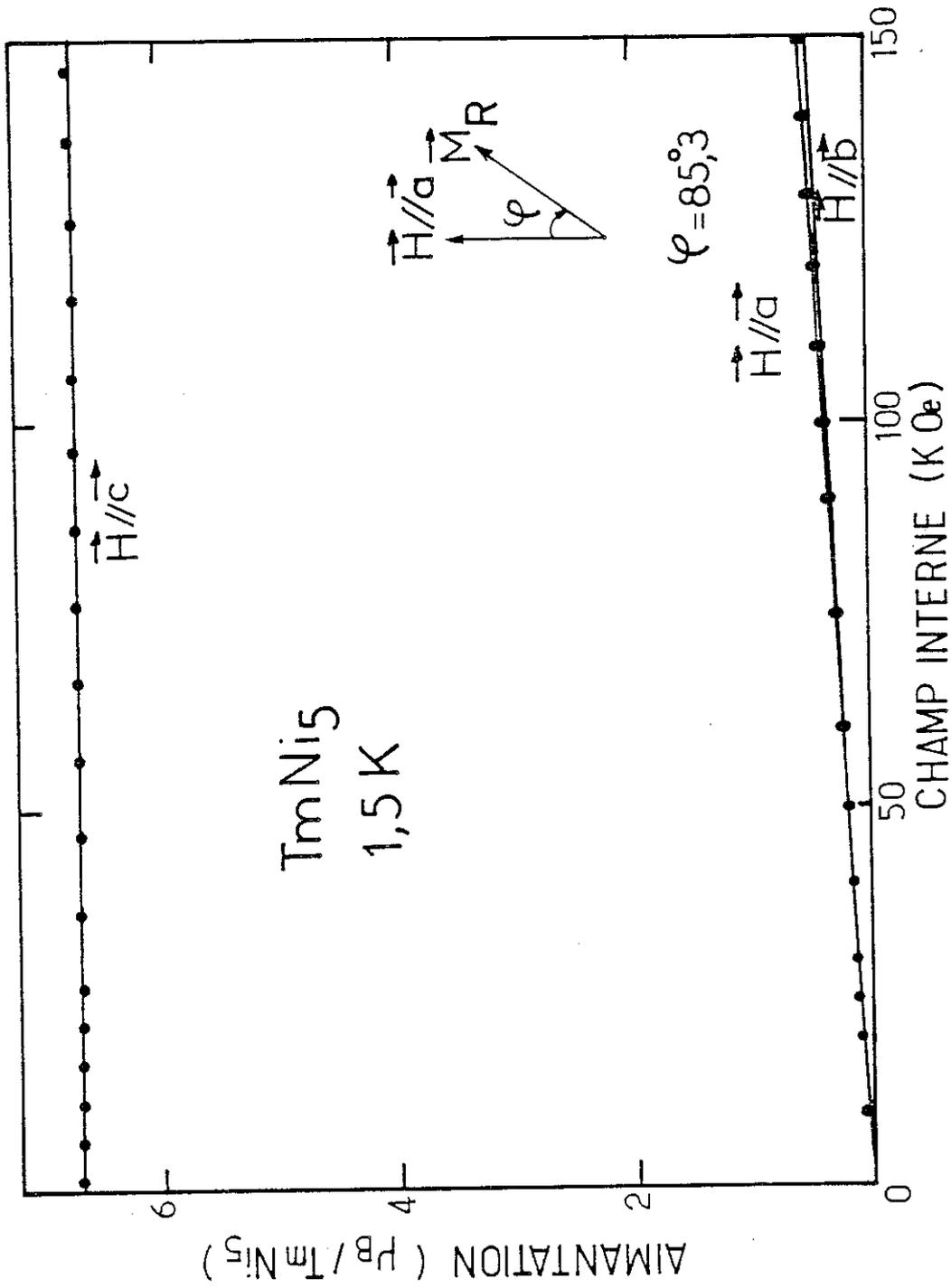


Figure 5-29 : $TmNi_5$ - Variations de l'aimantation en fonction du champ mesurées (ronds pleins) et calculées (traits pleins) suivant les 3 principaux axes de symétrie \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

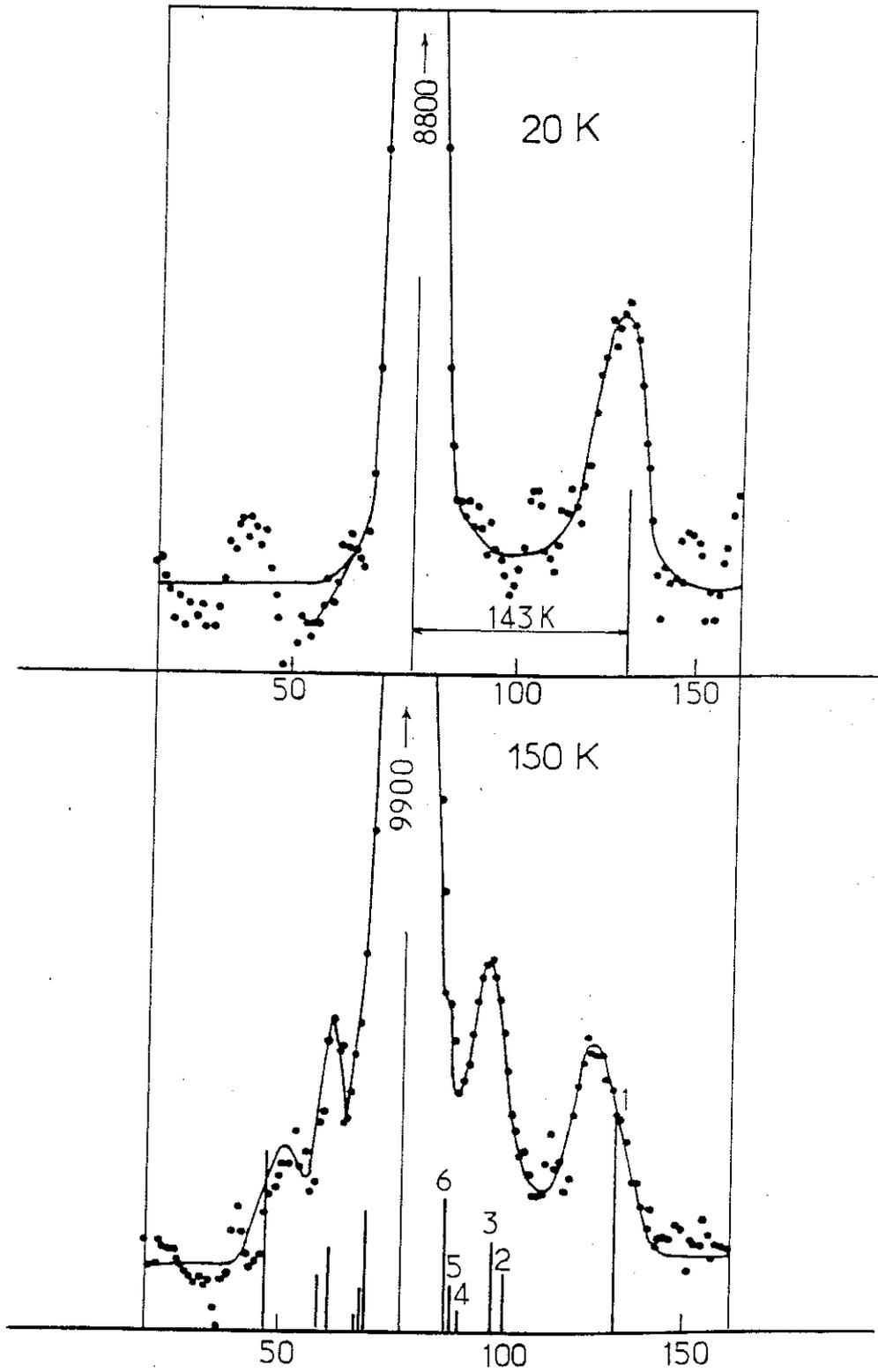


Figure 5-30 : TmNi_5 - Spectres de diffusion inélastique de neutrons observés à 20 et 100 K.

Tm^{3+} multiplet 3H_6

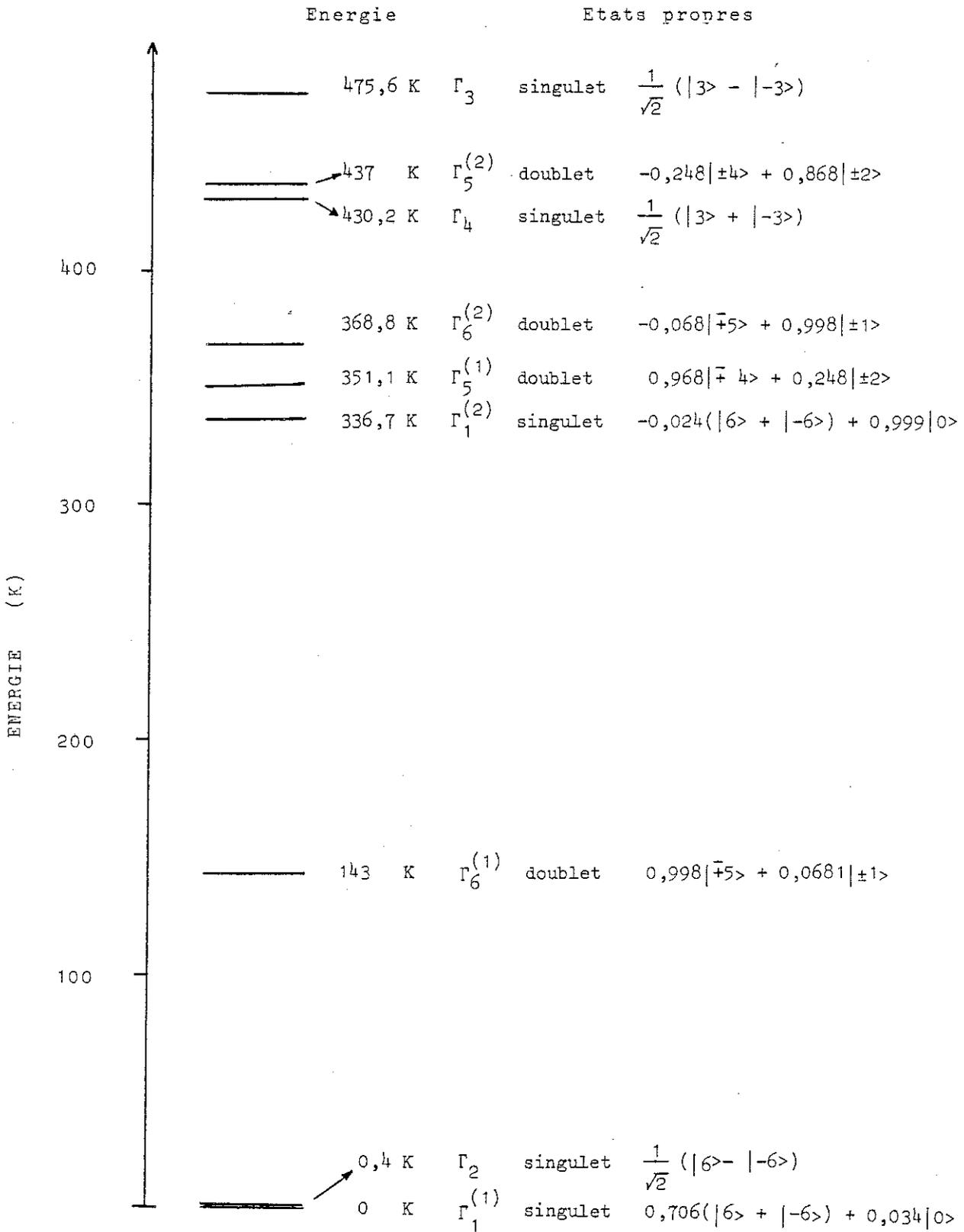


Figure 5-31 : $TmNi_5$ - Schéma de la décomposition du multiplet fondamental par le champ cristallin.

Tableau 5-2

N°	Transitions	Energies (K)	Intensité (unité arbitraire)	
			excitation	désexcitation
1	$\Gamma_1^{(1)} \rightarrow \Gamma_6^{(1)}$ $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_6^{(1)}$	143	5,0	4,0
2	$\Gamma_5^{(1)} \rightarrow \Gamma_4$	79,1	1,3	1,2
3	$\Gamma_6^{(2)} \rightarrow \Gamma_5^{(2)}$	68,2	2,0	1,8
4	$\Gamma_1^{(2)} \rightarrow \Gamma_6^{(2)}$	32,0	0,4	0,3
5	$\Gamma_5^{(1)} \rightarrow \Gamma_6^{(2)}$	17,7	1,0	0,9
6	$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5^{(2)}$	6,8	3,0	2,7

b - Mesures de chaleurs spécifiques

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de $TmNi_5$ entre 1,5 et 300 K. Les points expérimentaux sont portés sur la figure 5-32. Une anomalie λ est observée à 4,5 K, température de Curie du composé. A cette température, l'entropie mesurée est égale à l'entropie calculée et vaut $5,76 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, c'est-à-dire $R \ln 2$; seul le pseudo doublet fondamental est peuplé. L'entropie correspondant à une équiprobabilité d'occupation de tous les états du multiplet vaut $R \ln 13 = 21,3 \text{ J.mole.K}^{-1}$. On doit donc avoir une très forte contribution magnétique à la chaleur spécifique au-dessous de T_c . La détermination expérimentale de la contribution magnétique à la chaleur spécifique est délicate. Nous l'avons évaluée de la même manière que dans $TbNi_5$ (cf. 5-2-3).

Sur la figure 5-32, nous avons porté en trait discontinu la somme des contributions électronique et de réseau estimées dans TmNi_5 ($\gamma = 33 \text{ mJ}$, $\Theta_D = 347 \text{ K}$). En trait continu nous avons reporté la variation expérimentale $C_p(T)$ à laquelle nous avons retranché la contribution magnétique calculée. Le fait que les courbes en traits continu et discontinu soient presque confondues montre le bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales de la contribution magnétique à la chaleur spécifique. Dans l'encart de la figure 5-32, nous avons représenté à une échelle dilatée les valeurs calculées et expérimentales de l'anomalie λ . Sur la figure 5-33 nous avons comparé les contributions magnétiques calculées et observées au-dessus de T_c . Bien que la précision de la variation de la contribution magnétique expérimentale soit limitée, l'accord est très satisfaisant. On observe une très forte anomalie Shottky dont le maximum est situé vers 120 K. Le fait que cette anomalie soit moins étalée que dans TbNi_5 provient de l'écart entre le pseudo doublet fondamental et le premier excité (143 K).

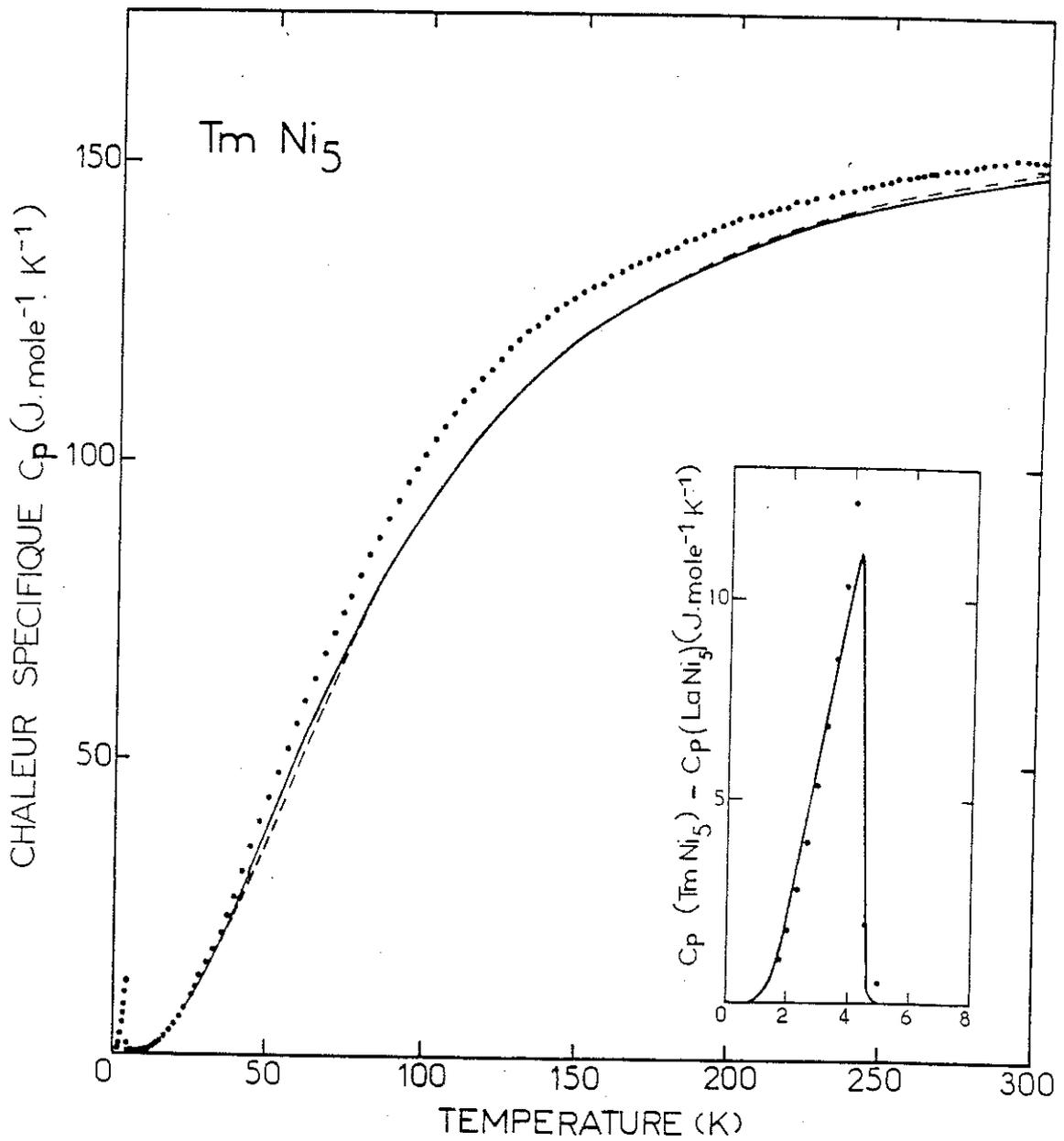


Figure 5-32 : TmNi_5 : Variation thermique de la chaleur spécifique

- valeurs expérimentales ;
- variation de la chaleur spécifique obtenue après avoir retranché la contribution magnétique à la chaleur spécifique expérimentale ;
- variation thermique de la somme des contributions électronique et de réseau déduites de LaNi_5

En encart, nous avons représenté à une échelle dilatée l'anomalie λ : les ronds pleins et le trait continu correspondent respectivement aux valeurs expérimentales et à la variation calculée.

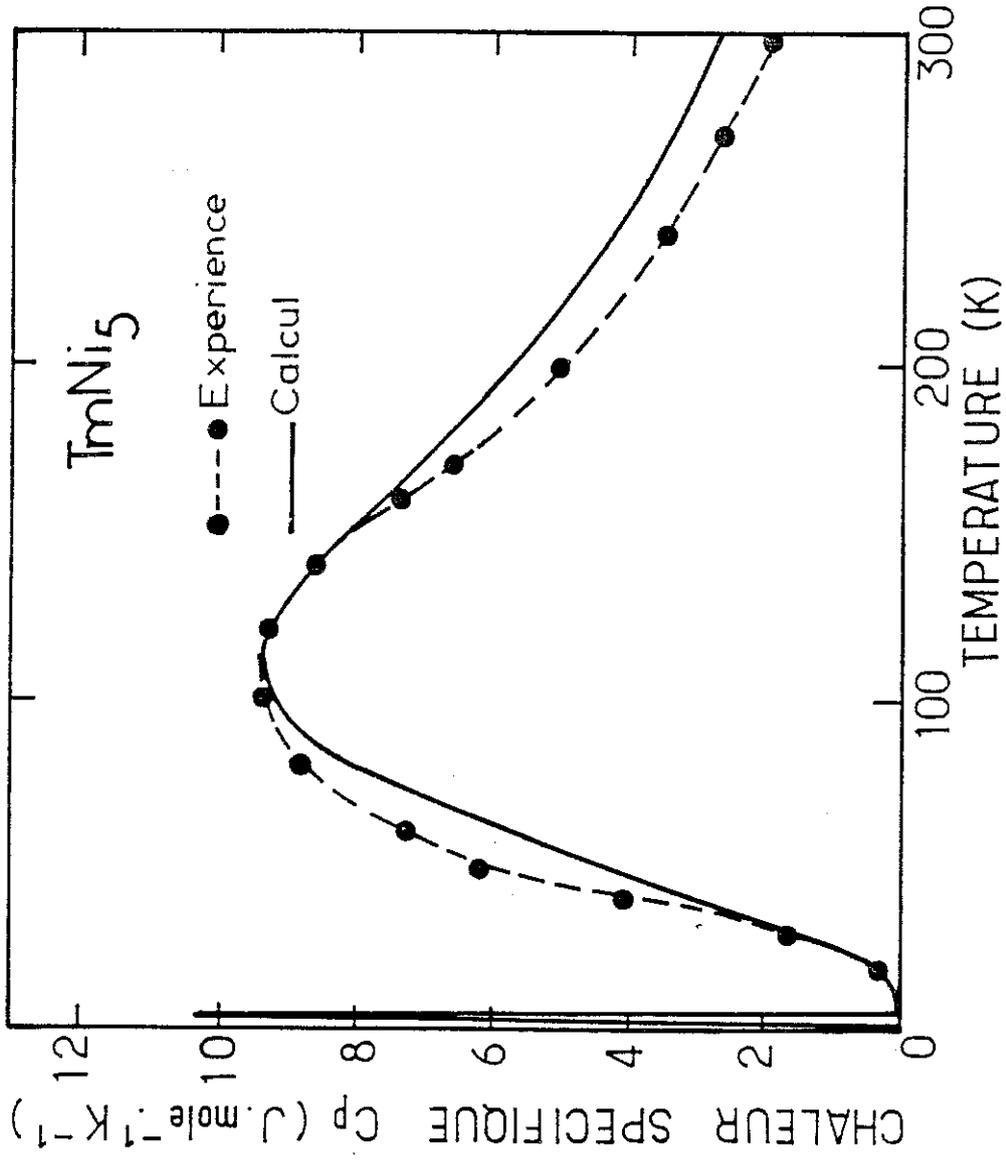


Figure 5-33 : TmNi5 - Comparaison de la contribution magnétique à la chaleur spécifique mesurée avec celle calculée entre 0 et 300 K.

CHAPITRE 6

DISCUSSION

L'étude des diverses propriétés magnétostatiques que nous avons effectuée sur des échantillons monocristallins est extrêmement riche. Elle nous a permis de préciser quantitativement les effets du champ cristallin sur les électrons 4f dans une symétrie uniaxiale, la nature des interactions d'échange et le magnétisme du nickel dans les composés RNi_5 .

6-1 - INCERTITUDES SUR L'EVALUATION DES PARAMETRES

En raison de la symétrie locale des atomes de terres rares, l'Hamiltonien de champ cristallin dépend de quatre paramètres. De plus, la contribution Zeeman à l'Hamiltonien perturbateur fait appel à trois paramètres. Pour plusieurs raisons, il est difficile d'estimer l'incertitude sur les valeurs de ces paramètres que nous avons déterminées. La plupart des paramètres sont étroitement corrélés et en modifiant l'un d'eux, il est possible de déterminer de nouvelles valeurs pour les autres paramètres de façon à trouver un accord presque aussi bon. De plus, chaque composé se comporte de façon particulière, si bien que tel paramètre, déterminé avec précision pour l'un, ne le sera pas pour l'autre. Cependant, certaines propriétés sont spécifiques d'un nombre limité de paramètres. En particulier, l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique à haute température résulte essentiellement du terme d'ordre deux de champ cristallin B_2^0 . L'incertitude de ce dernier est relativement faible. Nous l'avons évaluée à 0,1 K pour l'ensemble des composés.

La détermination de χ_{Ni} et de n_{RNi} est plus précise pour les terres rares légères que pour les terres rares lourdes. En effet, pour les premières, le champ magnétique appliqué et le champ moléculaire s'ajoutent pour induire l'aimantation sur le nickel (χ_{Ni} et n_{RNi} de mêmes signes) dont l'effet sur la susceptibilité à haute température est très important. Par contre pour les terres rares de la seconde série, le champ moléculaire s'oppose au champ appliqué (χ_{Ni} et n_{RNi} de signes contraires) et la contribution du nickel à la susceptibilité totale est beaucoup plus faible. Cette différence est amplifiée par le fait que la susceptibilité des terres rares légères est plus faible que celle des terres rares lourdes. Cette remarque ne s'applique pas au cas de $TmNi_5$, dans lequel la détermination de χ_{Ni} et n_{RNi} se fait directement à partir de la variation de l'aimantation à 1,5 K.

C'est pour $ErNi_5$ que l'accord entre les variations calculées et expérimentales est le moins satisfaisant. En fait, dans ce composé de très faibles variations des paramètres de champ cristallin et d'échange perturbent beaucoup le schéma de la décomposition du multiplet fondamental. En particulier, le niveau fondamental peut être l'un des trois états : $|11/2\rangle$, $|13/2\rangle$ ou $|15/2\rangle$. Les modifications d'environnement dues aux défauts cristallographiques ont alors des effets importants dont le modèle ne tient pas compte.

6-2 - PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN

Sur le tableau 6-1, nous avons reporté les paramètres de champ cristallin que nous avons obtenus, les valeurs des coefficients Θ_J (α_J , β_J et γ_J) des opérateurs équivalents de Stevens ainsi que les axes de facile et de difficile aimantation de chacun des composés étudiés. Les valeurs de B_2^0 déterminées sont comparées à celles déduites de l'écart des variations thermiques des inverses des susceptibilités à haute température (cf. § 4-2-2). On remarque que cette dernière détermination donne une bonne estimation ab initio de B_2^0 . Comme nous l'avons vu précédemment la direction de facile aimantation est parallèle ou perpendiculaire à l'axe \vec{c} respectivement lorsque B_2^0 est négatif ou positif. De même, l'axe \vec{a} est de plus facile aimantation que l'axe \vec{b} ou réciproquement selon que B_6^0 est respectivement négatif ou positif. On peut remarquer que les changements dans l'ordre des axes intervenant d'un composé à l'autre sont associés aux changements de signe des coefficients (Θ_J) des opérateurs équivalents de Stevens ; ils proviennent

Tableau 6-1

Composés paramètres	PrNi ₅	NdNi ₅	TbNi ₅	DyNi ₅	HoNi ₅	ErNi ₅	TmNi ₅
B ₂ ⁰ (K)	5,68	3,35	3,84	2,30	1,15	-0,69	-3,80
B ₂ ¹⁰ (K)	5,45	3,30	3,43	2,31	1,12	-0,83	-4,0
α _J x 10 ²	- 2,101	-0,64279	-1,0101	-0,63492	-0,22222	0,25397	1,0101
B ₄ ⁰ x 10 ² (K)	4,43	1,45	-0,039	0,22	0,19	-0,0	-1,26
β _J x 10 ⁴	- 7,3462	-2,9111	1,2244	-0,59200	-0,3330	0,4440	1,6325
B ₆ ⁰ x 10 ⁴ (K)	6,51	-3,50	-0,40	0,10	-0,02	0,53	1,83
B ₆ ⁶ x 10 ⁴ (K)	361,2	-135,0	-4,0	2,7	-3,0	3,5	-7,5
γ _J x 10 ⁶	60,994	-37,988	-1,1212	1,0350	-1,2937	2,0699	-5,6061
axe facile	b	a	a	b	a	c	c
axe difficile	c	c	c	c	c	a	b

Composés RNi₅ : Paramètres de champ cristallin B_l^m déterminés à partir des mesures expérimentales.

Nous avons également reporté le paramètre d'ordre deux (B₂⁰) déduit de l'écart entre les variations thermiques des susceptibilités mesurées à haute température parallèlement et perpendiculairement à l'axe \vec{c} ainsi que les coefficients multiplicatifs θ_J des opérateurs de Stevens, et les axes de facile et difficile aimantation.

donc essentiellement des caractéristiques de l'anisotropie de la couche 4f de l'ion considéré. TmNi_5 fait cependant exception car on s'attendrait à un paramètre B_6^0 négatif.

Sur le tableau 6-2, nous avons comparé les valeurs des $\langle r^l \rangle A_l^m = B_l^m / \theta_J$, déterminées expérimentalement avec celles calculées dans le modèle des charges ponctuelles. Nous avons attribué une charge nulle aux atomes de nickel en considérant que le nickel étant très faiblement magnétique sa configuration électronique est voisine de $3d^{10}$; le nombre d'électrons localisés sur le nickel est alors égal au nombre de protons. Afin de tenir compte des électrons $5s^2 5p^6$ extérieurs à la couche 4f, les valeurs de $\langle r^l \rangle A_l^m$ ont été multipliées par $(1 - \sigma_1)$, où σ_1 est un coefficient d'écrantage⁽⁴⁹⁾. En fait, la valeur de σ_1 , donnée dans la littérature, est négligeable pour les termes d'ordre 4 et 6; mais σ_1 est généralement évalué à 0,5; valeur que nous avons utilisée.

Les valeurs expérimentales des termes d'ordre deux $\langle r^2 \rangle A_2^0$, reportées sur la figure 6-1, ne suivent pas une loi simple d'une terre rare à l'autre, en particulier, elles ne décroissent pas lentement et régulièrement avec le numéro atomique de la terre rare alliée comme le prévoit le modèle des charges ponctuelles. Cependant, ce dernier modèle rend compte du signe et de l'ordre de grandeur des termes d'ordre 2. En ce qui concerne les termes d'ordre 4, le signe des paramètres calculés est correct, mais l'écart entre les valeurs calculées et observées est plus important que pour les termes d'ordre 2. Enfin, les termes d'ordre 6 observés sont de deux ordres de grandeur supérieurs à ceux calculés et les signes sont opposés.

En fait, dans les composés métalliques, la contribution des électrons de conduction est loin d'être négligeable^(50,51). A partir d'un calcul de bande par la méthode A.P.W., Schmitt⁽⁵²⁻⁵⁴⁾ a calculé cette contribution aux termes d'ordre 4 et 6 dans les composés intermétalliques à base de terres rares cristallisant dans la structure cubique de type CsCl. Il a également évalué l'influence des électrons de conduction sur les termes d'ordre deux qui apparaissent lors d'une déformation de la maille cubique⁽⁵⁵⁾. Les termes d'ordre deux font intervenir des électrons purement p, d ou 5f, ceux d'ordre quatre, des électrons purement d ou 5f et seuls les électrons purement 5f contribuent aux termes d'ordre six. Etant donné le grand nombre de contributions de signes différents qui sont mises en jeu, de faibles variations de la structure de bande à

Tableau 6-2.

Comparaison des quantités $\langle r^l \rangle A_1^m = \frac{B_1^m}{\Theta_J}$ calculées dans le modèle des charges ponctuelles avec celles déterminées expérimentalement. Les valeurs $\langle r^2 \rangle A_2^0$ calculées ont été multipliées par 0,5 pour tenir compte de l'écrantage dû aux électrons $5s^2 5p^6$ extérieurs à la couche 4f.

composés $A_1^m \langle r^l \rangle$ (K)	PrNi ₅	NdNi ₅	TbNi ₅	DyNi ₅	HoNi ₅	ErNi ₅	TmNi ₅
$A_2^0 \langle r^2 \rangle_{exp}$	-270,35	-521,17	-380,16	-362,25	- 517,51	-271,69	-376,20
$A_2^0 \langle r^2 \rangle_{cal}$	-478,93	-433,59	-317,07	-292,41	-272,73	-258,38	-250,24
$A_4^0 \langle r^4 \rangle_{exp}$	- 60,30	- 49,81	- 3,19	- 37,16	- 57,06	- 0.	- 77,18
$A_4^0 \langle r^4 \rangle_{cal}$	- 31,45	- 26,90	- 16,60	- 15,32	- 14,04	- 13,00	- 11,97
$A_6^0 \langle r^6 \rangle_{exp}$	10,67	9,21	35,68	9,66	1,55	25,61	- 32,64
$A_6^0 \langle r^6 \rangle_{cal}$	- 1,09	- 0,86	- 0,41	- 0,36	- 0,31	- 0,27	- 0,24
$A_6^6 \langle r^6 \rangle_{exp}$	592,19	355,38	356,76	260,87	231,89	169,09	133,78
$A_6^6 \langle r^6 \rangle_{cal}$	- 6,49	- 5,19	- 2,61	- 2,33	- 2,09	- 1,89	- 1,65

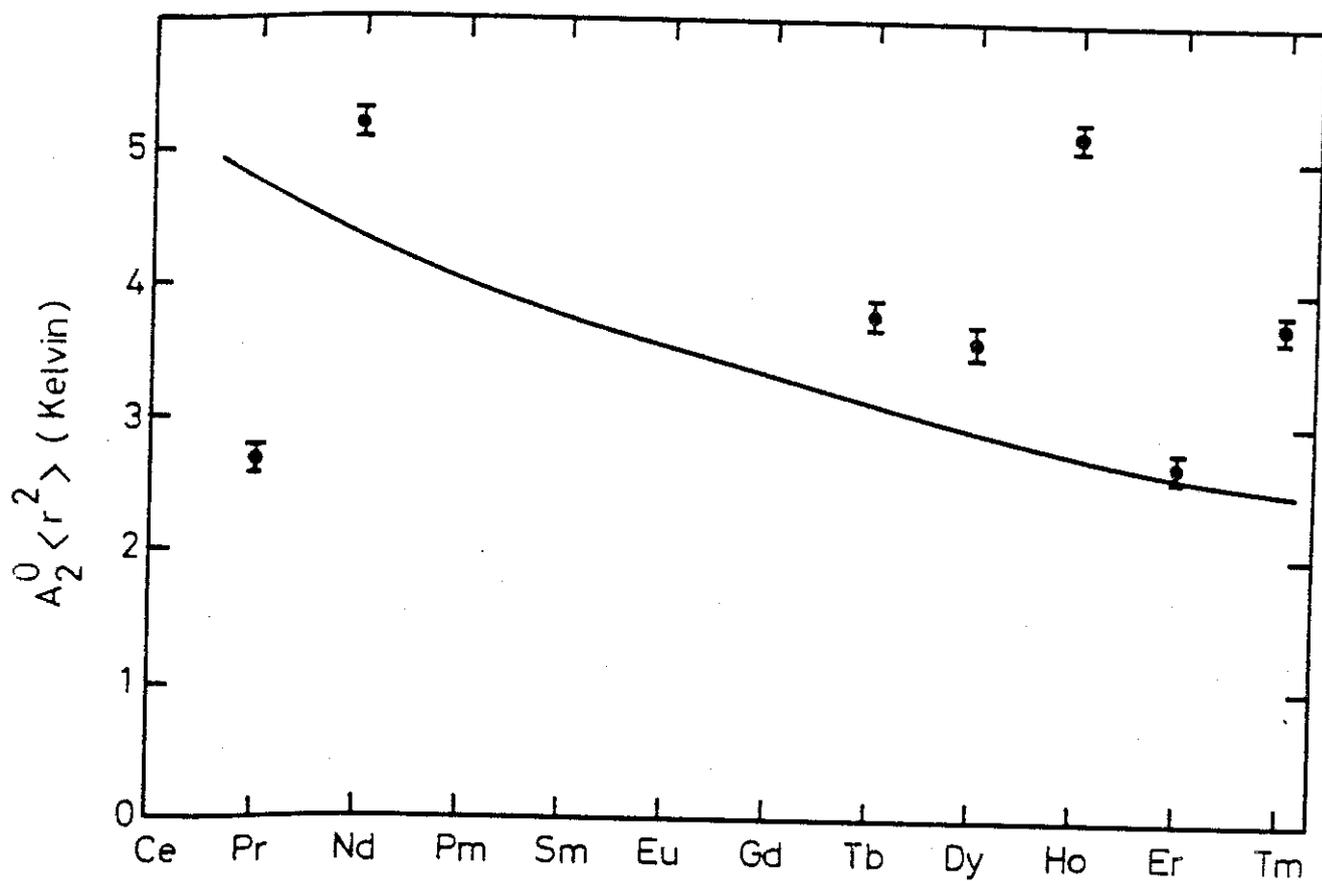


Figure 6-1 : Paramètres d'ordre deux $\langle r^2 \rangle A_2^0$ de champ cristallin. Les ronds pleins correspondent aux valeurs expérimentales, la courbe en trait continu correspond aux valeurs calculées dans le modèle des charges ponctuelles.

travers la série peuvent conduire à des valeurs des coefficients de champ cristallin très différents d'une terre rare à l'autre. La contribution des électrons de conduction est plus élevée pour les paramètres d'ordre 6 que pour les paramètres d'ordre 4. Ceci explique que la différence entre les valeurs expérimentales et celles calculées par la méthode des charges ponctuelles est plus élevée pour les termes d'ordre 6. Aucun calcul n'a été effectué jusqu'à présent dans les composés à structure hexagonale pour évaluer la contribution des électrons de conduction sur les termes d'ordre deux. Cependant, bien que le modèle des charges ponctuelles donne des valeurs de B_2^0 comparables aux valeurs expérimentales, la contribution des électrons de conduction est certainement importante.

Il convient de remarquer que dans les composés hexagonaux le terme B_2^0 est extrêmement sensible aux variations du rapport c/a de la maille (56,57). Ceci est particulièrement vrai dans les composés RNi_5 , comme le montre le calcul de ce terme dans le modèle des charges ponctuelles. On entrevoit ainsi une des limites du modèle que nous avons utilisé pour interpréter les expériences et qui considère que les paramètres de champ cristallin ne varient pas dans l'intervalle de température étudié. En fait la variation thermique du rapport c/a doit conduire à des variations de ces paramètres en particulier B_2^0 . La variation de l'énergie de la transition observée à partir de la diffusion inélastique de neutrons sur $TmNi_5$ entre le pseudo-doublet fondamental et le premier état excité lorsque la température croît ($E = 140$ K à 20 K et $E = 132$ K à 150 K) donne un aperçu de cet effet.

6-3 - TEMPERATURES D'ORDRE

Sur le tableau 6-3, nous avons reporté les valeurs de Θ_p , qui caractérisent principalement les interactions à l'intérieur du sous-réseau terres rares, les températures de Curie observées et calculées, ainsi que les coefficients n et n_{RR} . Les températures de Curie calculées sont celles pour lesquelles les susceptibilités calculées selon les axes de facile aimantation divergent. L'écart entre les températures de Curie calculées et observées est inférieur à la marge d'erreur expérimentale. Il est important de remarquer que le champ cristallin est à l'origine de la grande différence entre Θ_p , qui correspond à la température d'ordre en l'absence de champ cristallin et T_c . En effet, $PrNi_5$ est un paramagnétique de Van Vleck à toute température alors que Θ_p vaut 9,2 K ; par contre dans $TmNi_5$, T_c est 2,6 fois plus grand que Θ_p . Ces différences proviennent de la valeur du moment magnétique attaché aux niveaux d'énergie les plus

bas. A un niveau fondamental faiblement magnétique est associé une température de Curie inférieure à Θ_p ; à la limite, dans le cas où, en présence du seul champ cristallin, le niveau fondamental est un singulet suffisamment éloigné des niveaux excités, le composé ne s'ordonne pas. Dans ce dernier cas, pour qu'un ordre coopératif s'établisse, l'interaction d'échange entre les atomes de terre rare doit être supérieure à une certaine valeur critique qui dépend de la décomposition du multiplet fondamental par le champ cristallin^(47,56,57). L'ordre apparaît lorsque la quantité $\chi_R^0 \cdot n = 1$. Dans le cas de PrNi_5 , χ_R^0 est maximum au voisinage de 16 K et vaut $10,9 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{kOe}$. On en déduit que la valeur de n pour laquelle un ordre magnétique peut avoir lieu est de $91,46 \text{ kOe}/\mu_B$, ce qui correspond à $\Theta_p = 26,2 \text{ K}$. En raison de la forme particulière de la susceptibilité à basse température, l'ordre magnétique n'apparaîtrait que pour cette valeur de l'interaction d'échange et la température d'ordre serait alors de 16 K.

Tableau 6-3

Comparaison entre Θ_p , les températures d'ordre T_c observées et celles calculées. Valeurs de n ($n = n_{RR} + \alpha n_{RNi}$) et valeurs de n_{RR} .

Composés	PrNi_5	NdNi_5	TbNi_5	-DyNi_5	HoNi_5	ErNi_5	TmNi_5
Θ_p (K)	9,2	11,5	17,0	8,5	4,5	4,2	1,75
T_c calculée (K)	0	8,6	23,2	11,5	4,3	8,9	4,5
T_c observée (K)	-	8 ± 1	23 ± 1	$11,6 \pm 0,5$	5 ± 1	8 ± 1	$4,5 \pm 0,5$
n (u.e.m./mole) ⁻¹	5,74	7,65	1,44	0,60	0,32	0,37	0,25
n_{RR} (u.e.m./mole) ⁻¹	4,28 21,30	5,46 30,50	0,72 12,05	-0,31 8,65	8,65	5,18	4,87
α	$6,77 \times 10^{-2}$	$6,98 \times 10^{-2}$	$-5,98 \times 10^{-2}$	$-1,59 \times 10^{-2}$	$-1,59 \times 10^{-2}$	$-2,51 \times 10^{-2}$	$-3,51 \times 10^{-2}$

Nous avons établi la relation donnant la valeur de T_c dans le cas simple où le niveau fondamental dû au seul champ cristallin est un doublet suffisamment éloigné des autres niveaux excités. En présence d'un champ magnétique H , la dégénérescence de ce doublet est levée. Soit $\pm m_J$ les valeurs du moment cinétique associées à chacun des deux niveaux dont les énergies valent respectivement $\mp g_J \mu_B m_J H$ (en prenant pour zéro d'énergie le niveau du doublet en l'absence de champ). En utilisant la statistique de Boltzmann pour décrire les effets thermiques, la valeur moyenne de l'aimantation à une température finie s'écrit :

$$M = g_J \mu_B m_J \operatorname{th}(x) \quad \text{avec } x = \frac{g_J \mu_B m_J H}{k_B T}$$

Dans le domaine paramagnétique, en champ très faible :

$$M = \frac{(g_J \mu_B m_J)^2}{k_B T} H$$

La susceptibilité en l'absence d'échange a pour expression

$$\chi_R^0 = \frac{C'}{T} \quad \text{avec } C' = \frac{(g_J \mu_B m_J)^2}{k_B}$$

En présence des interactions d'échange, la température de Curie est alors donnée par :

$$T_c = nC'$$

$$\text{Sachant que } \Theta_p = nC \quad \text{avec } C = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$$

On obtient :

$$T_c = \frac{C'}{C} \Theta_p = \frac{3m_J}{J+1} \Theta_p$$

Nous avons appliqué cette formule dans le cas de ErNi_5 et de TmNi_5 dont les niveaux fondamentaux sont des doublets suffisamment éloignés des niveaux excités par rapport aux interactions d'échange. Dans ces deux composés m_J vaut respectivement 1,34 et 6. A partir des valeurs de Θ_p , on obtient des températures de Curie T_c de 8,9 et de 4,5 K en très bon accord avec celles observées et calculées.

6-4 - CONTRIBUTION DU NICKEL

Dans le tableau 6-4, nous avons reporté, pour les différents composés, les valeurs de n_{RNi} , de χ_{Ni} et de l'aimantation du nickel induite à basse température par les atomes de terre rare en champ appliqué nul. Les valeurs de la susceptibilité du nickel sont toutes du même ordre de grandeur que celles observées dans YNi_5 et $LaNi_5$. Les valeurs de n_{RNi} montrent qu'il existe une interaction négative entre le spin de la terre rare et le spin des électrons 3d. En raison du couplage spin-orbite, ceci conduit à des valeurs de n_{RNi} positives pour les terres rares de la première série ($J = L-S$) et négatives pour les terres de la seconde série ($J = L+S$). Ce type d'interaction avait été observé sur les composés $(Gd_x La_{1-x})Ni_5$ à partir de la mesure du déplacement de g par résonance paramagnétique^(11,12). Un tel résultat est une caractéristique générale des composés R-M (R = terre rare, M = Fe, Co ou Ni)⁽⁵⁸⁾ dans lesquels le couplage entre le spin de la terre rare et le spin du métal de transition 3d est toujours négatif. Le signe de ce couplage ne dépend, ni de l'environnement de chaque atome, ni des distances interatomiques, ni de la concentration en électrons de conduction. En fait, comme dans les éléments de transition à l'état métallique, les fortes corrélations entre les électrons 3d imposent une polarisation négative des électrons s dans le cristal, alors que l'interaction de contact du type Ruderman-Kittel entre les électrons 4f et ces électrons s est positive.

Sur la figure 6-2, nous avons reporté les valeurs de l'aimantation induite sur les atomes de nickel à basse température par la terre rare en fonction de la valeur moyenne du spin de la terre rare $\langle S_i \rangle = (g_J - 1) \langle J_i \rangle$, où i représente la direction de facile aimantation. La variation obtenue est linéaire aux incertitudes expérimentales près. De ce résultat, découlent plusieurs remarques. D'une part, l'aimantation sur les atomes de nickel est induite par le spin de la terre rare. D'autre part, le coefficient d'interaction entre le moment magnétique du nickel, d'origine essentiellement de spin, et le spin de la terre rare est le même à travers la série. En conséquence, la structure de bande des composés RNi_5 étudiés dépend peu de la terre rare alliée.

Tableau 6-4

Valeurs de χ_{Ni} de n_{RNi} et de l'aimantation induite à basse température par la terre rare sur les atomes de nickel.

Composés	PrNi ₅	NdNi ₅	GdNi ₅	TbNi ₅	DyNi ₅	HoNi ₅	ErNi ₅	TmNi ₅	SmNi ₅
$\chi_{Ni} \cdot 10^{+4}$ (u.e.m./mole)	20,1	22,3	30,0	50,3	22,3	22,3	11,2	19,6	20,7
$n_{RNi} \text{ (u.e.m./mole)}^{-1}$	30,9	31,3	-38,1	-11,9	-20,6	-20,6	-22,4	-17,9	-43,2
$\mu_{Ni} (\mu_B/Ni)$	0	0,02	-0,16	-0,10	-0,08	-0,06	-0,04	-0,05	

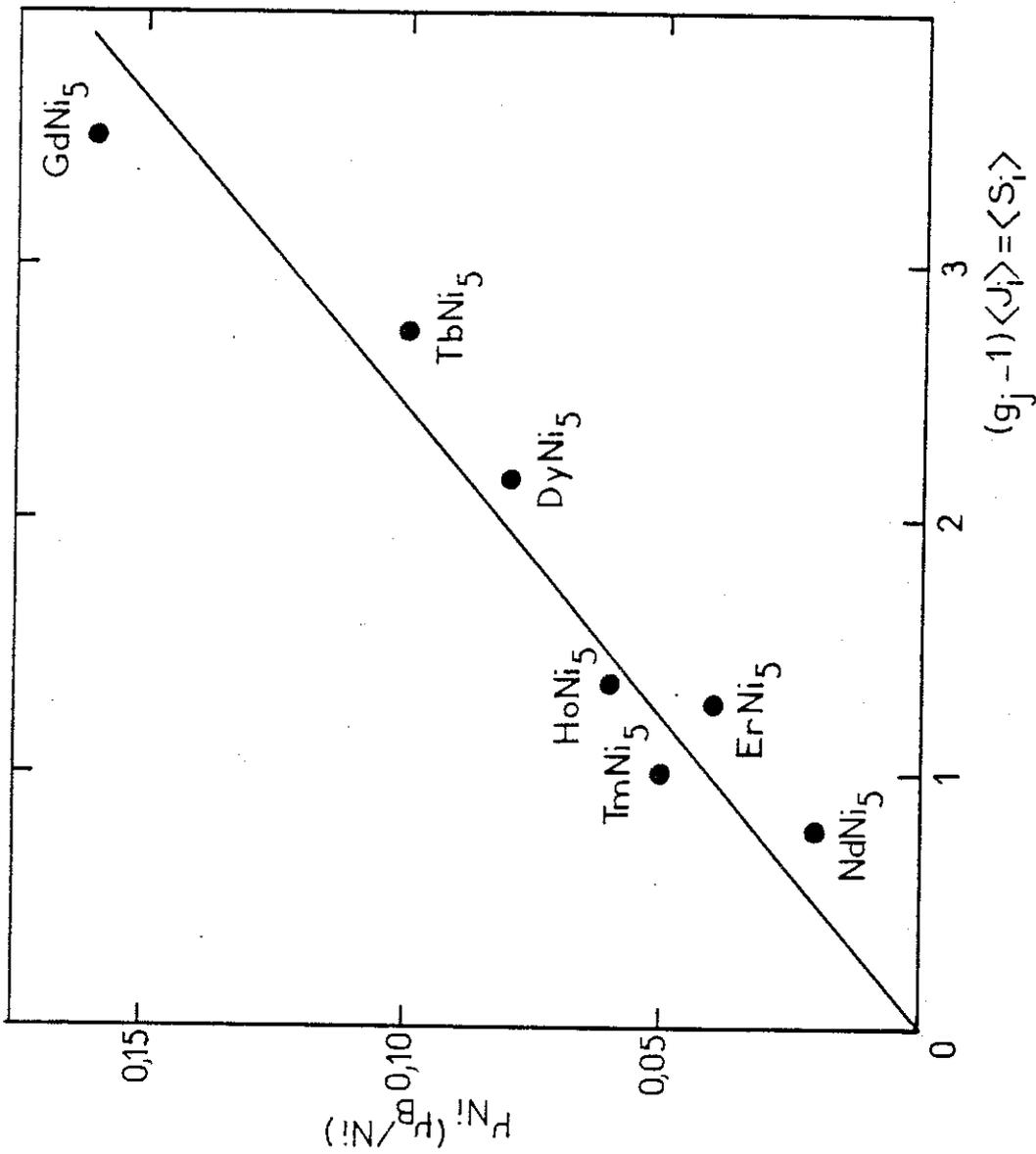


Figure 6-2 : Aimantation induite sur les atomes de nickel à basse température par la terre rare, en fonction de la valeur moyenne du spin de la terre rare $\langle S_i \rangle = (g_J - 1) \langle J_i \rangle$ dans la direction i de facile aimantation.

C O N C L U S I O N

Les expériences que nous avons réalisées nous ont permis d'évaluer quantitativement les différentes contributions au magnétisme des composés intermétalliques RNi_5 : une contribution prépondérante due aux électrons 4f et une contribution plus faible provenant des électrons 3d du nickel.

Dans ces composés, le nickel est paramagnétique de Pauli, le critère de Stoner n'étant pas satisfait pour les électrons 3d. Leur aimantation est induite par le champ et par les interactions d'échange entre le nickel et la terre rare. L'étude de YNi_5 par diffraction de neutrons polarisés nous a permis de préciser la localisation de cette aimantation induite sur le nickel. Le niveau de Fermi étant situé au sommet de la bande 3d, les fonctions d'ondes des électrons 3d participant au magnétisme sont des états antiliants et ont une localisation analogue à celle observée dans le nickel métallique. La différence entre les aimantations induites sur les deux sites de nickel semble surtout provenir de la différence des environnements en nickel proches voisins, c'est-à-dire de la différence des interactions nickel-nickel. L'interaction entre les atomes de terre rare et les atomes de nickel s'effectue par l'intermédiaire des électrons de conduction et conduit à un antiparallélisme entre le spin de la terre rare et celui des électrons 3d.

Les effets du champ cristallin sur les électrons 4f de la terre rare jouent un rôle prépondérant sur les propriétés magnétiques des composés avec les terres rares anisotropes. Ces propriétés dépendent du schéma de la décomposition du multiplet fondamental et diffèrent d'un composé à l'autre : par exemple, alors que le praséodyme comme le thulium sont des ions non Kramers, $TmNi_5$ s'ordonne ferromagnétiquement

tandis que PrNi_5 dans lequel les interactions magnétiques sont plus fortes reste un paramagnétique de Van Vleck à toute température. Une réduction du moment magnétique par rapport à la valeur de l'ion libre est généralement observée. La forte anisotropie entre l'axe \vec{c} et le plan de base provient essentiellement du terme d'ordre deux de champ cristallin. Dans le plan de base, l'anisotropie de l'énergie est généralement faible alors que l'anisotropie de l'aimantation atteint 12 % sous 150 kOe dans NdNi_5 . L'entropie magnétique à la température d'ordre est toujours plus faible que celle correspondant à une occupation équiprobable de tous les états du multiplet fondamental ($K \ln(2J+1)$). La contribution magnétique à la chaleur spécifique qui subsiste au-dessus de la température d'ordre donne lieu à de fortes anomalies Shottky dont TmNi_5 est un des exemples les plus frappants. Comme c'est le cas généralement dans les composés à caractère métallique, les paramètres de champ cristallin sont mal décrits à l'aide du modèle simplifié des charges ponctuelles. Les électrons de conduction à caractère non uniforme et anisotrope jouent, en fait, un rôle prépondérant sur ces paramètres.

Dans les études antérieures, les auteurs avaient ignoré la contribution du nickel pour rendre compte des propriétés magnétiques rencontrées dans PrNi_5 . Le modèle que nous avons utilisé est plus complet et permet d'interpréter quantitativement les propriétés observées dans l'ensemble des composés. Cependant la difficulté rencontrée pour analyser certaines mesures telles que la variation de l'aimantation dans ErNi_5 montre les limites de ce modèle. En particulier, nous avons négligé la variation thermique du terme B_2^0 pourtant très sensible à la variation du rapport c/a .

L'étude que nous avons effectuée marque une étape : le passage de l'étude quantitative du magnétisme dans les composés de symétrie cubique à celle des composés de plus basse symétrie. La détermination quantitative des propriétés magnétiques des composés RCO_5 , dans lesquels la contribution du cobalt à l'aimantation et à l'anisotropie comparable à celle de la terre rare, représente une étape ultérieure.

Afin d'examiner la validité des paramètres que nous avons déterminés dans les composés RNi_5 , en particulier ceux de champ cristallin, des études de diffusion inélastique de neutrons sur des échantillons monocristallins sont envisagées. De plus, des mesures préliminaires de la variation thermique des paramètres a et c de la maille hexagonale

ont été effectuées. Les variations inhabituelles observées semblent provenir de la faiblesse des interactions d'échange face aux effets du champ cristallin qui imposent une anisotropie de la couche 4f dans le domaine paramagnétique. Cette anisotropie dans un composé uniaxial se traduit de manière macroscopique sur le réseau cristallin. L'étude précise de ces effets est envisagée à l'aide du dilatomètre du laboratoire.



R É F É R E N C E S

- (1) R. VOGEL
Zeitschrift für Metallkunde, 38 (1947) 97.
- (2) B. BEAUDRY et A.H. DAANE
Trans. AIME, 218 (1960) 854
- (3) M. COPELAND et H. KATO
Proc. of the Second Conf. on Rare Earth Research, Gordon and Breach (1961) 137.
- (4) K.H.J. BUSCHOW
J. Less Comm. Metals, 16 (1968) 45.
- (5) J.H. WERNICK et S. GELLER
Acta Cryst., 12 (1959) 662.
- (6) E.A. NESBITT, H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK et R.C. SHERWOOD
J. Appl. Phys., 33 (1962) 1674.
- (7) B. BLEANEY
Proc. Physical Society, 82 (1963) 469.
- (8) L.M. CORLISS et J.M. HASTING
Colloques Intern. du C.N.R.S., "La diffraction et la diffusion des neutrons", Grenoble, 126 (1964) 133.
- (9) R. LEMAIRE et D. PACCARD
C.R. Acad. Sc. Paris, 270 (1970) 1131.
- (10) I. NOWIK et J.H. WERNICK
Phys. Rev., 140 (1965) A131.
- (11) D. SHALTIEL, J.H. WERNICK et H.J. WILLIAMS
Phys. Rev., 35 (1964) A1346.

- (12) E. BURZO et I. URSU
Sol. Stat. Commun., 9 (1971) 2289.
- (13) D. GIGNOUX, D. GIVORD et A. DEL MORAL
Sol. Stat. Commun., 19 (1976) 891.
- (14) S. NASU, H.H. NEUMANN, N. MARZOUK, R.S. CRAIG et W.E. WALLACE
J. Phys. Chem. Solids, 32 (1972) 2779.
- T (15) R.S. CRAIG, S.G. SANKAR, N. MARZOUK, V.U.S. RAO, W.E. WALLACE et
E. SEGAL
J. Phys. Chem. Solids, 33 (1972) 2267.
- (16) N. MARZOUK, R.S. CRAIG, et W.E. WALLACE
J. Phys. Chem. Solids, 34 (1973) 15.
- (17) H.R. OTT, K. ANDRES, E. BUCHER et J.P. MAITA
Sol. Stat. Commun., 18 (1976) 1303.
- (18) K. ANDRES, S. DARAK et H.R. OTT
Phys. Rev., 19, 11B (1979) 5475.
- (19) P. ESCUDIER, D. GIGNOUX, D. GIVORD, R. LEMAIRE et A.P. MURANI
Physica, 86-88B (1977) 197.
- (20) J.L. FERON
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1969).
- (21) W. MARSHALL et S.W.. LOWESEY
Theory of thermal neutron scattering, (Oxford, Clarendon) (1971).
- (22) F. TASSET
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1975).
- (23) G.E. BACON
Neutron diffraction, Oxyford University Press (1962).
- (24) W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst., 23 (1967) 558.
- (25) P. BECKER et P. COPPENS
Acta Cryst., A30 (1974) 129.
- (26) M. BONNET, A. DELAPALME et P. BECKER
Acta Cryst., A32 (1976) 945.

- (27) F.J.A. DEN BROEDER et K.H.J. BUSCHOW
J. Less Comm. Metals, 29 (1972) 65.
- (28) J. SCHWEIZER et F. TASSET
J. Less Comm. Metals, 18 (1969) 245.
- (29) E. PARTHE et R. LEMAIRE
Acta Cryst., B31 (1975) 6090.
- (30) M. BONNET, A. DELAPALME et FOUS
Acta Cryst., A31 (1975) 264.
- (31) J. RATH et A.J. FREEMAN
Phys. Rev., B11 (1975) 2109.
- (32) R.M. MOON
Int. J. Magnetims, 1 (1971) 219.
- (33) H.A. MOOK
Phys. Rev., 148 (1966) 495.
- (34) M. CYROT et M. LAVAGNA
J. de Physique, 40 (1979) 763.
- (35) P. MOLHO
Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble (1979).
- (36) D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, P. MOLHO et F. TASSET
A paraître dans J. Magn. Magn. Mat.
- (37) D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, P. MOLHO et F. TASSET
Annual Conf. on the Condensed Matter Discussion April (1980)
Anvers, Belgique, à paraître dans Sol. Stat. Commun.
- (38) D. GIGNOUX, D. GIVORD, J. LAFOREST, R. LEMAIRE et P. MOLHO
1sr Int. Conf. on Physics of magnetic materials, avril (1980)
Jaszowiec, Pologne.
- (39) Group Theory and Quantum Mechanics
Michale Tinkham (1964), McGraw Hill Book Company.
- (40) M.T. HUTCHINGS
Sol. Stat. Phys., 16 (1964) 227.
- (41) J.H. VAN VLECK
Phys. Rev., 41 (1932a) 208.

- (42) D. POLDER
Physica, 9 (1942) 709.
- (43) K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc, A65 (1952) 209.
- (44) J.H. VAN VLECK
The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Oxford University, Press 1932b).
- (45) P. BOUTRON
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble .
- (46) P. BOUTRON
Phys. Rev., 7 (1973) 3226.
- (47) B. BLEANEY
Proc. of the Royal Society, 276A (1963) 19.
- (48) S.G. SANKAR, D.A. KELLER, R.S. CRAIG, W.E. WALLACE et V.U.S. RAO
10th Rare Earth Res. Conf., (1973) 272.
- (49) G. BURNS
J. of Chem. Phys., 42 (1965) 377.
- (50) J.M. DIXON et R. DUPREE
J. Phys. F : Metal Phys., 3 (1973) 118.
- (51) H.C. CHOW
Phys. Rev., B, 7 (1973) 3404.
- (52) D. SCHMITT
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1979).
- (53) D. SCHMITT
J. Phys. F : Metal Phys., 9 (1979) 1745.
- (54) D. SCHMITT
J. Phys. F : Metal Phys., 9 (1979) 1759.
- (55) P. MORIN, D. SCHMITT
Soumise à Phys. Rev., B.
- (56) G.T. TRAMMEL
Phys. Rev., 131 (1963) 932.

- (57) B.R. COOPER
Phys. Rev., 163 (1967) 444.
- (58) B. BARBARA, D. GIGNOUX, D. GIVORD, F. GIVORD et R. LEMAIRE
Int. J. Magnetism, 4 (1973) 77.



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : HISTORIQUE</u>	
1-1 - Diagrammes d'état entre le nickel et les terres rares	3
1-2 - Structure cristallographique des composés TNi_5	3
1-3 - Etudes magnétiques	6
<u>CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES</u>	
2-1 - Préparation des échantillons	9
2-1-1 - Echantillons polycristallins	9
2-1-2 - Echantillons monocristallins	12
2-2 - Méthodes cristallographiques	14
2-2-1 - Méthode de Debye-Scherrer	14
2-2-2 - Méthode de Laue	14
2-2-3 - Méthode du cristal tournant	18
2-3 - Mesures d'aimantation	18
2-3-1 - Description de l'installation	18
2-4 - Mesures de susceptibilité	21
2-5 - Mesures de chaleur spécifique	23

CHAPITRE 3 : COMPOSES RNi_5 AVEC LES TERRES RARES ISOTROPES :

CONTRIBUTION DES ELECTRONS DE CONDUCTION

3-1 - Rappel des résultats antérieurs	25
3-2 - Etude de la densité d'aimantation induite par le champ dans YNi_5 par diffraction de neutrons polarisés	27
3-2-1 - Etude de la structure cristallographique	30
3-2-2 - Expérience de neutrons polarisés	31
3-2-2-1 - Méthodes expérimentales	32
3-2-2-2 - Résultats expérimentaux et analyse	39
3-3 - Discussion	42

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DU CHAMP CRISTALLIN SUR LES PROPRIETES

MAGNETIQUES DES COMPOSES DE TERRES RARES A

STRUCTURE UNIAXE

4-1 - L'Hamiltonien de champ cristallin	47
4-1-1 - Décomposition du multiplet fondamental par le champ cristallin	47
4-1-2 - Formalisme	48
4-2 - Manifestations expérimentales du champ cristallin dans les composés à symétrie hexagonale	51
4-2-1 - Mesures d'aimantation en champ intense dans le domaine ordonné	52
4-2-2 - Mesure de susceptibilité	55
4-2-3 - Chaleur spécifique	59
4-2-4 - Spectroscopie neutronique	60

CHAPITRE 5 : ETUDE DES COMPOSES RNi_5 AVEC LES TERRES RARES

ANISOTROPES : EFFETS DU CHAMP CRISTALLIN

5-1 - Introduction	61
5-2 - Etude systématique des différents composés	64
5-2-1 - $PrNi_5$	64
5-2-2 - $NdNi_5$	72
5-2-3 - $TbNi_5$	78
5-2-4 - $DyNi_5$	88
5-2-5 - $HoNi_5$	93
5-2-6 - $ErNi_5$	99
5-2-7 - $TmNi_5$	104

Pages

CHAPITRE 6 : DISCUSSION

6-1 - Incertitudes sur l'évaluation des paramètres 117

6-2 - Paramètres de champ cristallin 118

6-3 - Température d'ordre 123

6-4 - Contribution du nickel 126

CONCLUSION 129

REFERENCES 133

